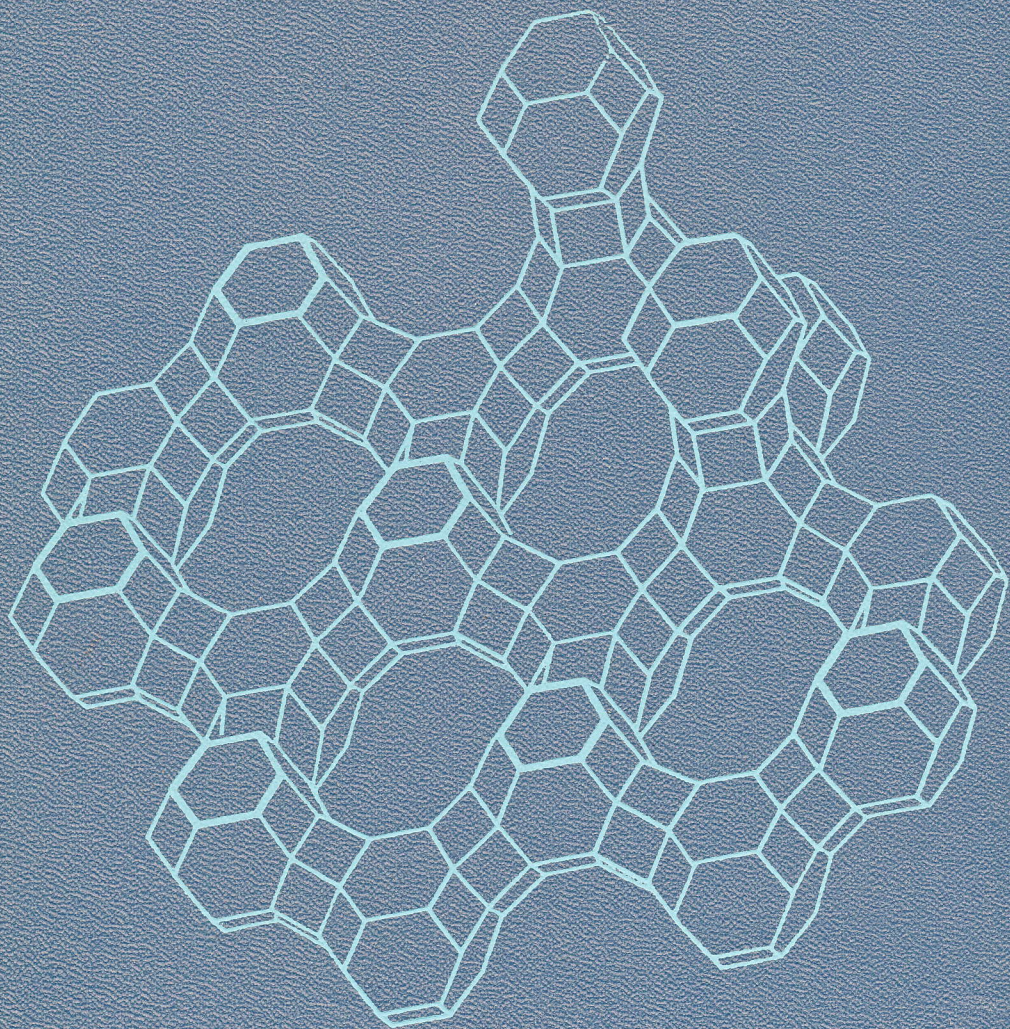


Г. КРЕВС

ОСНОВЫ
КРИСТАЛЛОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ



GRUNDZÜGE DER
ANORGANISCHEN
KRISTALLCHEMIE

VON DR. HEINZ KREBS

ord. Professor für anorgan. Chemie an der Universität Stuttgart

FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART 1968

Г. КРЕБС

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перевод с немецкого

*канд. хим. наук Э. Г. ЖУКОВА,
доктора хим. наук В. Б. ЛАЗАРЕВА,
доктора хим. наук З. С. МЕДВЕДЕВОЙ*

Под редакцией

*профессора, доктора хим. наук Н. П. ЛУЖНОЙ
и канд. хим. наук А. А. ЛЕВИНА*

Издательство «Мир»
Москва, 1971

Книга известного специалиста в области кристаллохимии полупроводниковых веществ представляет собой учебное пособие по кристаллохимии и теории химической связи. Наряду с систематизированным и обобщенным изложением курса лекций в книге содержится много ценного материала, относящегося к собственным оригинальным работам автора, что делает ее также монографией, интересной для широкого круга специалистов в области кристаллохимии и химии твердого тела.

Книга рассчитана прежде всего на преподавателей и студентов химических вузов и преподавателей средней школы, а также на химиков-неоргаников — работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий.

Редакция литературы по химии

Предисловие

За последние 4—5 лет опубликован ряд монографий по различным вопросам строения неорганических соединений.

Здесь достаточно упомянуть книги Г. Б. Бокия «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов» [Новосибирск, СО АН СССР (1964)], К. Шуберта «Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз» [«Металлургия», перевод с немецкого (1969)], книгу Крегера «Химия несовершенных кристаллов» [«Мир», перевод с английского (1969)] и И. Нараи-Сабо «Неорганическая кристаллохимия» [Изд. АН СССР, М., перевод с венгерского (1969)].

Предлагаемый вниманию читателей труд проф. Гейнца Кребса «Основы кристаллохимии неорганических соединений» является первой попыткой систематически изложить традиционный курс кристаллохимии с более общих позиций химии твердого тела. Это изложение является, по-видимому, обработанным курсом лекций, прочитанных автором в Штутгартском университете. С этой точки зрения книгу можно рассматривать как учебное пособие. Вместе с тем в ней содержится и ряд данных по различным структурам, впервые исследованным самим Кребсом. Эти данные представляют самостоятельный интерес для специалистов-кристаллохимиков, что придает книге характер научной монографии.

Следует отметить некоторые недостатки монографии — излишнюю схематичность и небрежность изложения, повторения и порой недостаточно обоснованные заключения.

При редактировании русского перевода эти недочеты были по возможности устранены. Наиболее сложные и запутанные места текста опущены либо переработаны. В конце книги приведен

список литературы, вышедшей за последние годы и не включенной в библиографию автором.

Книга Кребса уже издана в английском переводе, и ее появление на русском языке, безусловно, будет способствовать пополнению литературы по химии твердого тела, доступной советским читателям.

*Н. Лужная
А. Левин*

Предисловие автора

Наши сведения о строении конденсированного вещества в настоящее время настолько обширны и разносторонни, что их изложение в учебнике возможно лишь в основных чертах.

Чтобы понять строение и свойства кристаллов, необходимо обратиться к теории химической связи, разработанной в рамках квантовой механики. Поэтому в первых главах книги предпринята попытка дать введение в эту теорию, не требующее обширных математических знаний.

Только в гл. 8* при рассмотрении теории многоэлектронных систем неподготовленный читатель встретится с затруднениями математического характера. Автор не счел возможным исключить эту главу из книги, так как рассматриваемые в ней положения составляют основу теории кристаллического поля. Однако монография составлена так, что всю ее можно прочесть и без углубленного изучения гл. 8. Структуры элементов и простых соединений типа АВ и АВ₂ рассматриваются последовательно с тем, чтобы облегчить читателю понимание пространственного расположения атомов в рассматриваемых кристаллических решетках, которое важно при изучении строения кристаллических фаз.

Особенно подчеркивается, что электронная конфигурация атома, вид атомных орбиталей и их заполнение электронами определяют соответствующую структуру и свойства твердой фазы.

При рассмотрении отдельных структурных типов автор не стремился полностью изложить все сведения о них, а большее внимание уделял показу разнообразия групп веществ, которые могут кристаллизоваться в определенном структурном типе. Выбор рассматриваемых типов кристаллических решеток осуществлен так, что общие закономерности и теоретические взаимосвязи становятся ясными на простых примерах. Одновременно, конечно, автор стремился дать и максимально широкое освещение материала. Метод интерпретации рассматриваемых данных часто был заимствован из работ самого автора, что придает монографии

* В русском переводе гл. 8—10 опущены.

некоторую индивидуальность. Чтобы облегчить читателю подход к литературе, в список цитируемых публикаций включен наряду с основными, старыми работами и ряд новых. Многие рисунки, без которых не могла бы обойтись книга по кристаллохимии, выполнены в значительной мере по-новому.

Автору во многом помогло обсуждение научных вопросов с его сотрудниками и студентами. Особенно автор отмечает Б. Райзера и Г. Турна (Штутгарт), которые помогли также и при чтении корректур.

Ряд улучшений внесли в текст П. Г. Л. Уолтер (Уилмингтон, Делавэр, США) и Р. В. Гейсти (Даллас, Техас, США), которые в порядке обмена являлись некоторое время сотрудниками лаборатории, руководимой автором.

При написании главы, касающейся структур со связями металл — металл, помощь автору оказали К. Кругманн (Штутгарт) и Г. Г. Шнеринг (Мюнстер).

Г. Крейс

Атом и его строение

1.1. Доказательства реальности атомов

В 1808 г. на основании закона кратных отношений Дальтон высказал предположение, что существует мельчайшая частица материи — атом, а в 1865 г. Лошмидт определил, что число атомов в одном грамм-атоме (*g-атом*) вещества близко к $6 \cdot 10^{23}$. Зная массу грамм-атома и число Лошмидта, можно найти массу отдельного атома, например атома водорода:

$$m_{\text{H}} = \frac{1,008}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Несмотря на то что такие данные были получены косвенным образом, а само учение об атомах сначала рассматривали в качестве гипотезы, в дальнейшем реальность атомов была доказана прямым экспериментальным путем.

1.2. Доказательства реальности электронов

Как следует из опытов Фарадея по электролизу, от атома можно отделить электрически заряженные частицы.

В 1883 г. Фарадей обнаружил, что с электролитическим разложением одного грамм-эквивалента (*g-эке*) вещества связан перенос электрических зарядов в количестве, равном 96 530 *кулон*. Этот экспериментальный результат проще всего можно объяснить тем, что каждый ион имеет определенный электрический заряд, кратный некоторому элементарному заряду, и что, следовательно, существует мельчайшая частица электричества, которую называют *электроном*. Числовое значение заряда электрона можно найти путем деления числа Фарадея на число Лошмидта. Оно равно

$$\frac{96\,530}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ кулон} = 1e.$$

Прямое экспериментальное определение этой величины впервые в 1910 г. осуществил Милликен в известном опыте по изучению скорости падения очень маленьких масляных капель. На основа-

нии закона Стокса можно вывести следующее соотношение для скорости падения капли:

$$Mg = 6\pi\eta av,$$

где M — масса, a — радиус капли, η — вязкость воздуха, g — ускорение силы тяжести.

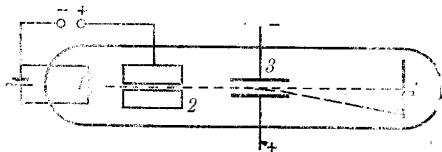
Если капля находится между пластинами конденсатора и частично ионизирована под влиянием рентгеновских или ультрафиолетовых лучей, то справедливо равенство

$$Mg + Ec = 6\pi\eta av,$$

где E — напряженность поля в конденсаторе, а c — электрический заряд капли. При этом оказалось, что $c = n \cdot e$, где n — всегда целое число.

1.3. Масса электрона

Определение массы электрона было выполнено впервые Ленардом путем изучения поведения катодных лучей (пучков электронов) в электрических и магнитных полях.



Р и с. 1.1. Отклонение электронного пучка в электрическом поле. 1 — раскаленный катод; 2 — диафрагма; 3 — конденсатор; 4 — флуоресцирующий экран.

В evacuated стеклянном сосуде (рис. 1.1) находилась раскаленная спираль 1, эмиттирующая электроны. Электроны ускорялись электрическим полем. Пройдя через диафрагму 2, электронный пучок попадал в электрическое поле конденсатора 3 (или магнитное поле) и затем на флуоресцирующий экран или фотопластинку. На основании зависимости отклонения пучка электронов от величины напряженности поля конденсатора можно определить отношение заряда электрона к его массе, откуда

$$\frac{e}{m_e} = 1,76 \cdot 10^8 \text{ кулон/г.}$$

Подставляя в последнюю формулу приведенное выше значение e , получим массу электрона

$$m_e = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{1,76 \cdot 10^8} = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Если пучки электронов заменить пучками ионов (H^+ , He^+ , He^{2+}), то можно найти массу каждого иона, например массу иона H^+ :

$$m_{\text{H}^+} = 1,672 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Сравнение массы электрона с массой иона водорода дает

$$\frac{m_{\text{H}^+}}{m_e} = \frac{1,672 \cdot 10^{-24}}{9,109 \cdot 10^{-28}} = 1836.$$

Подобным образом можно доказать, что атом водорода состоит из положительно заряженной части, с которой связана основная масса атома, т. е. из атомного ядра и из одного электрона.

Число электронов в атоме гелия равно двум, так что заряд его ядра вдвое больше, чем атома водорода, и это указывает на то обстоятельство, что существует носитель положительного заряда, который называют *протоном*.

Изучая последовательно все элементы периодической системы, легко можно установить, что число протонов в атомном ядре равно числу электронов и это число определяется порядковым номером элемента.

1.4. Размеры атома и атомного ядра

Размеры атомного ядра можно определить по отклонению α -частиц (т. е. ионов He^{2+}), когда они проходят через металлическую фольгу.

Значения радиусов атомных ядер составляют 10^{-4} — 10^{-5} А. Значения атомных радиусов имеют порядок 1А, так что атомы в 10^4 — 10^5 раз больше атомных ядер.

1.5. Распределение электронов в атомах

Явление интерференции рентгеновских лучей в кристаллах обусловлено взаимодействием электронов с электромагнитным полем рентгеновского излучения. По данным интенсивности рассеянных рентгеновских лучей можно сделать выводы о распределении электронов в кристалле.

Для кристалла поваренной соли распределение электронной плотности вдоль прямой, соединяющей атомы натрия и хлора, показано на рис. 1.2. Подобные исследования показывают, что электроны находятся преимущественно поблизости от атомных ядер и что вероятность обнаружения электрона при увеличении расстояния от ядра убывает по экспоненциальному закону.

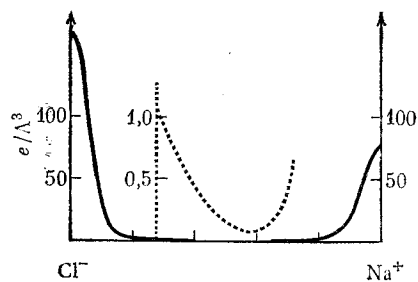


Рис. 1.2. Распределение электронной плотности в кристалле поваренной соли вдоль линии, соединяющей атомы натрия и хлора [1].

Поскольку атомы совершают тепловые колебания, максимумы кривой, приведенной на рис. 1.2, оказываются на самом деле размытыми, что сильно затрудняет практическое изучение распределения электронов.

Строение электронных оболочек

2.1. Энергетические уровни электронов

Информация о возможных значениях энергии электронов в атоме была получена из опытов Франка и Герца (1913 г.). Схема такого опыта показана на рис. 2.1, а, б.

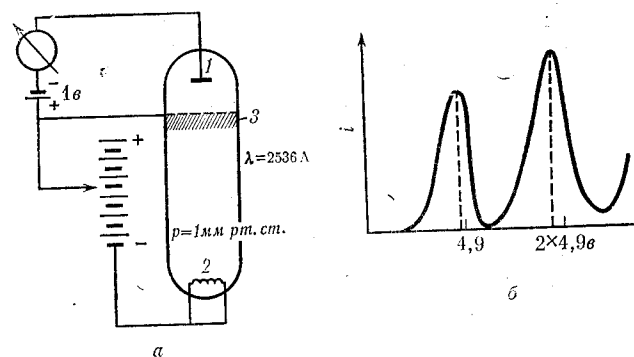


Рис. 2.1. а — схема опыта Франка — Герца по определению энергии возбуждения атомов; б — кривая зависимости анодного тока i от потенциала сетки при давлении паров ртути 1 мм рт. ст.
1 — анод; 2 — раскаленный катод; 3 — зона свечения.

В триоде находятся пары ртути при давлении около 1 мм рт. ст. Вначале при увеличении напряжения на сетке величина анодного тока возрастает. Однако, когда напряжение становится больше 4,9 в, ток резко уменьшается, так как электроны, начиная с энергии 4,9 эв, передают свою кинетическую энергию атомам ртути. В этом случае электроны не могут преодолеть противоположное по знаку напряжение ~ 1 в на участке сетка — анод, а в непосредственной близости от сетки наблюдается излучение ультрафиолетовых лучей. Излучение это монохроматическое с длиной волны $\lambda = 2536$ А. При дальнейшем увеличении потенциала на сетке ход кривой анодного тока повторяется и в триоде появляются новые зоны свечения.

Теперь уменьшим давление паров в установке Франка — Герца для понижения вероятности столкновения электронов с атомами ртути и увеличения длины свободного пробега электрона, чтобы электрон за период между столкновениями мог приобрести большую энергию. Тогда при напряжении на сетке $10,38 \text{ в}$ можно наблюдать резкий рост анодного тока (рис. 2.2, а, б). Так как в

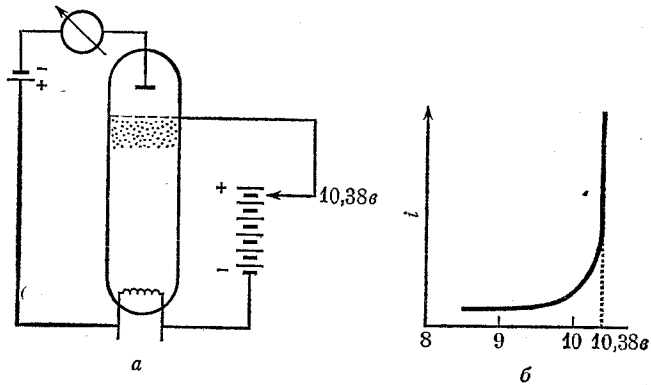


Рис. 2.2. а — схема устройства для измерения потенциала ионизации атомов ртути; б — кривая зависимости анодного тока от потенциала сетки

описываемом опыте на анод по отношению к катоду подается отрицательный потенциал, то к аноду могут двигаться только положительно заряженные частицы, т. е. ионы Hg^+ , так что энергия $10,38 \text{ эв}$ соответствует энергии ионизации атома ртути. Одновременно наблюдается излучение света с длиной волны $\lambda = 1203 \text{ \AA}$.

Оба эти опыта показывают, что электроны в атомах могут иметь лишь определенные дискретные значения энергии и что эта энергия может излучаться только в виде квантов определенной частоты. Эту частоту можно найти из соотношения, определяющего энергию кванта: $E = h\nu$, где h — постоянная Планка — является универсальной постоянной, значение которой в системе CGS(e) равно $6,607 \cdot 10^{-27} \text{ эрг/сек}$.

Дискретный характер возможных значений энергии электронов в атоме подтверждается также следующим опытом по резонансной флуоресценции (рис. 2.3).

При помощи линзы бесцветное пламя бунзеновской горелки проецируется на колбу, заполненную парами натрия. Затем в пламя вносят натрий, в результате чего в колбе появляется свечение желтого цвета. Это значит, что энергия фотонов, отвечающих желтому цвету пламени горелки, поглощается атомами нат-

рия в колбе. При этом их электроны приходят в такое же возбужденное состояние, как и в парах натрия в бунзеновской горелке, где атомы возбуждаются термически. При возвращении электрона в обычное состояние излучается точно такое же количество энергии и наблюдается флуоресцентное излучение желтого цвета.

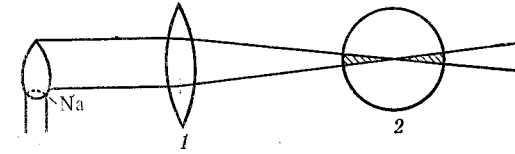


Рис. 2.3. Схема опыта по наблюдению флуоресценции паров натрия. 1 — линза; 2 — колба.

Дальнейшую информацию об уровнях энергии электронов в атомах можно получить при изучении спектров. Водород, в атоме которого имеется лишь один электрон, обладает спектром простейшего типа. Его спектральные линии можно сгруппировать в отдельные серии, причем по мере приближения к так называемой границе серии эти линии сгущаются (рис. 2.4).

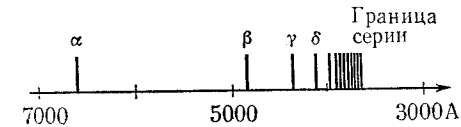
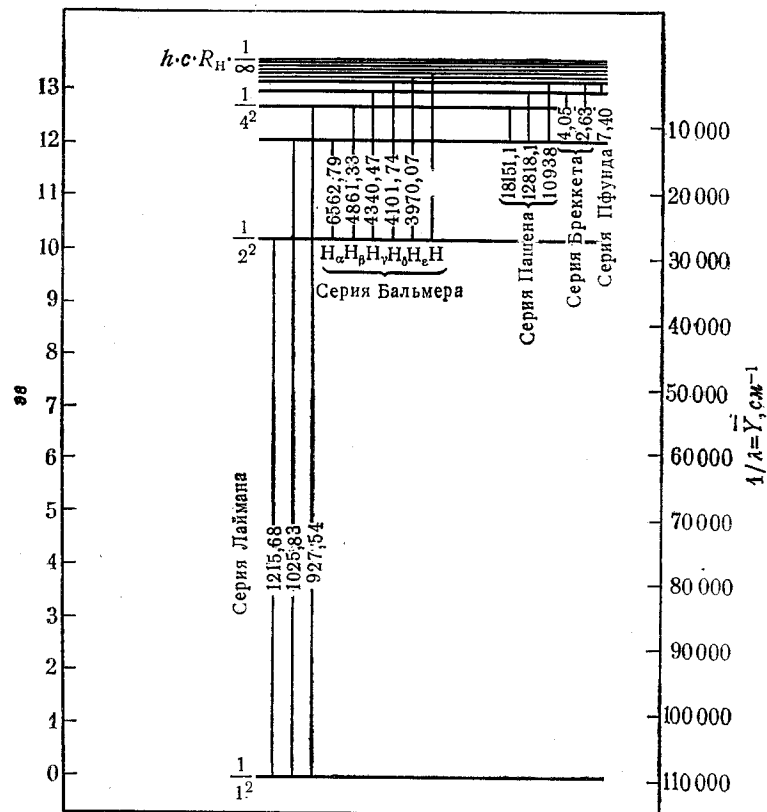


Рис. 2.4. Длины волн линий серии Бальмера для атома водорода.

Серия, лежащая в основном в видимой области спектра, была впервые изучена Бальмером. Другие серии были обнаружены в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра позднее Лайманом, Пашеном, Бреккетом и Пфундом. Для длины волны каждой линии спектра водорода справедливо следующее соотношение:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

В этом соотношении R_{H} — так называемая постоянная Ридберга для водорода (соответствующие константы для других элементов отличаются от R_{H} незначительно, примерно на 1%); m — целое число, которое является характеристическим для данной серии (например, значения $m = 1, 2, 3, 4, 5$ отвечают соответственно



Р и с. 2.5. Схема термов для атома водорода.

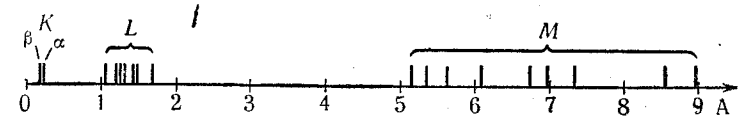
сериям Лаймана, Бальмера, Пашена, Бреккета и Пфунда); n — другое целое число, $m < n < \infty$, а Z — порядковый номер элемента (для водорода $Z = 1$, для соответствующей серии иона гелия He^+ $Z = 2$ и т. д.). Тогда в соответствии с формулой $E = h\nu = hc/\lambda$, а также по приведенному выше соотношению для $1/\lambda$ получим

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR_H Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Из этой формулы следует, что электрон в атоме может находиться только на определенных уровнях энергии (рис. 2.5) и переход

электрона с одного уровня на другой связан с поглощением света определенной длины волны. При этом границе серии соответствует ионизация атома, что можно подтвердить опытами, аналогичными исследованиям Франка и Герца.

Если атомы содержат несколько электронов, то их спектры становятся сложнее. Относительно простая закономерность наблюдается только в рентгеновских спектрах. Такие спектры также состоят из отдельных серий, как это видно из рис. 2.6, изображаю-



Р и с. 2.6. Длины волн линий К-, L- и М-серий для атомов вольфрама.

щего рентгеновский спектр вольфрама. Эти серии обозначают буквами К, L, М и т. д.

Если для каждой серии выделить линию с наибольшей длиной волны, то в соответствии с правилом Мозли (1912) зависимость этой длины волны от порядкового номера элемента Z можно представить формулами:

$$\text{для К-серии } \frac{1}{\lambda} \approx R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right),$$

$$\text{для L-серии } \frac{1}{\lambda} \approx R(Z-7,4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Для каждого данного элемента К-серия отвечает наиболее коротким длинам волн, т. е. соответствует переходам на наиболее глубокий уровень, на котором электрон находится на наименьшем расстоянии от ядра.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в формулу для К-серии входит не полная величина заряда ядра, а значение, близкое к $Z - 1$. Это объясняется тем, что притягивающее действие ядра на рассматриваемый электрон экранируется другим электроном. В случае L-серии действие заряда ядра экранируется еще большим числом электронов (рис. 2.7).

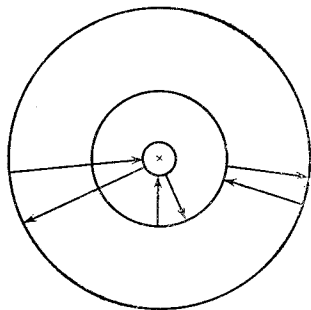
Первую модель атома и его электронных оболочек в 1913 г. предложил датский физик Бор. При этом Бор считал, что электрон вращается вокруг ядра по круговым орбитам, для которых справедливы следующие соотношения:

1) центростремительная сила равна электростатической силе взаимодействия заряда электрона с зарядом ядра

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2},$$

2) момент количества движения электрона определяется равенством

$$mvr = \frac{nh}{2\pi},$$



Р и с. 2.7. Оболочечная модель атома.

где m — масса электрона, e_1, e_2 — заряды электрона или соответственные ядра, r — радиус орбиты, v — скорость электрона, h — постоянная Планка.

Нетрудно понять, однако, что движущийся по орбите электрон должен непрерывно излучать энергию. Теория Бора никак не объясняла отсутствие такого излучения, и существование устойчивых электронных орбит в ней просто постулировалось.

Поэтому уже сам Бор понимал, что его модель имеет много слабых сторон. В настоящее время боровская модель строения атома полностью заменена соответствующим квантовомеханическим описанием.

2.2. Волновая природа электрона

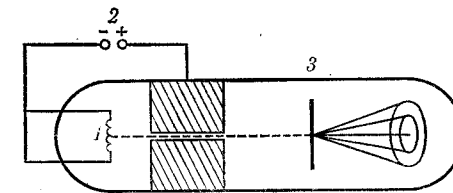
Опыт показывает, что наряду с волновыми свойствами, проявляющимися в явлениях интерференции и дифракции, свет обладает также и корпускулярными свойствами, которые отчетливо проявляются, например, в явлении внешнего фотоэффекта (хотя исторически корпускулярные свойства света были открыты много позже волновых).

Как оказалось, аналогичное положение справедливо не только для света, но и для материальных частиц, и в частности для электронов, которые наряду с корпускулярными обнаруживают также и волновые свойства. Это подтверждает следующий опыт (рис. 2.8).

Электроны, вылетающие с раскаленного катода 1, ускоряются напряжением, поданным на участок катод — диафрагма, и образуют узкий пучок. Проходя через металлическую фольгу 3,

электроны дают типичную дифракционную картину. Это доказывает, что поведение электронов может описываться как с корпускулярной, так и с волновой точек зрения.

Это положение было высказано в 1924 г. де Бройлем, а описанный выше опыт по интерференции (дифракции) электронов был выполнен в 1926 г. Девиссоном и Джермером. Волновую природу имеют и другие элементарные частицы. Так, Штерну и Эстерману удалось наблюдать явление дифракции пучка протонов.



Р и с. 2.8. Опыт по наблюдению дифракции электронов.
— раскаленный катод; 2 — ускоряющий потенциал; 3 — фольга.

Исходя из опытного факта дифракции электронов и используя соотношения Эйнштейна $E = h\nu$ (E — полная энергия) и де Бройля $p = h/\lambda$ ($p = mv$ — импульс количества движения), можно вычислить длину волны, соответствующую движущемуся электрону,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \text{ так как } E = \frac{m}{2} v^2,$$

откуда

$$\lambda v = u = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \cdot \frac{E}{h} = \frac{E}{\sqrt{2mE}}, \quad \frac{1}{u^2} = \frac{2mE}{E^2}.$$

В этой формуле E — кинетическая энергия электрона (здесь она равна полной энергии, так как электроны в отсутствие внешнего поля не обладают потенциальной энергией), а u — скорость распространения волны, которая не идентична скорости v электрона.

Таким образом, электроны, как и фотоны, обладают волновой природой, и поведение электрона описывается при помощи «волновой функции» Ψ , аналогичной амплитуде A колебания в волновой теории света.

Такая аналогия сразу позволяет установить физический смысл функции Ψ . Известно, с одной стороны, что в волновой теории света интенсивность того или иного интерференционного макси-

муна пропорциональна квадрату амплитуды колебания в соответствующей точке. С другой стороны, с корпускулярной точки зрения интенсивность света отвечает числу фотонов, которые попадают в данное место за единицу времени, или, что то же, вероятности нахождения фотона в данном месте. Поэтому можно считать, что Ψ^2 пропорционально интенсивности электронного пучка, т. е. Ψ^2 соответствует числу электронов, приходящихся на единицу объема в определенный момент времени, или Ψ^2 отвечает вероятности обнаружения электрона в определенный момент времени в данном месте.

Таблица 2.1

Аналогия между световыми и электронными лучами

$I \sim A^2 =$	$I \sim \Psi^2 =$
1) Интенсивность луча света	1) Интенсивность пучка электронов
2) Число фотонов, приходящихся на единицу объема в данный момент времени	2) Число электронов, приходящихся на единицу объема в данный момент времени
3) Вероятность обнаружения фотона в определенное время в данном месте	3) Вероятность обнаружения электрона в определенное время в данном месте

2.3. Уравнение Шредингера [1]

Несмотря на то что наглядное истолкование имеет только величина $\Psi^2(x, y, z, t)$, а не сама волновая функция $\Psi(x, y, z, t)$, поведение электрона описывается волновым уравнением, в которое входит именно Ψ (подобно тому как в волновое уравнение для «классических» волн входит первая степень амплитуды A).

Такое *волновое уравнение*, описывающее поведение электрона во внешнем поле с потенциалом V , было впервые выведено Шредингером. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \Psi(x, y, z, t) + \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = 0.$$

(Уравнение Шредингера, зависящее от времени.)

Однако в данной книге это уравнение не будет использовано, поскольку здесь будут рассматриваться лишь стационарные состояния электронов, отвечающие определенным энергетическим уровням. В случае подобного стационарного состояния зависи-

мость функции $\Psi(x, y, z, t)$ от времени всегда имеет стандартную форму

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{-\frac{2\pi i E t}{h}},$$

где E — энергия уровня. Отсюда

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\psi \frac{2\pi i E}{h} e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} = -\frac{2\pi i E}{h} \Psi,$$

и, таким образом, для стационарных состояний зависящее от времени волновое уравнение переходит в уравнение, не содержащее времени:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - V) \psi(x, y, z) = 0.$$

(Уравнение Шредингера для стационарных состояний.)

Решением этого уравнения в дальнейшем и займемся. Чтобы наглядно представить вид этих решений, обратимся к аналогиям из области классической физики, поскольку уравнение Шредингера для стационарных состояний формально аналогично уравнению

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} + K^2 \psi(x, y, z) = 0,$$

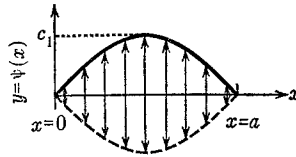
которое возникает при рассмотрении стоячих волн в телах ограниченных размеров.

Простейшим примером подобного рода является одномерная задача о колебаниях закрепленной на концах упругой струны (например, скрипичной).

Известно, что такая струна может колебаться не с любыми частотами, а лишь с некоторым дискретным набором частот, издавая основной тон или различные обертоны. Для основного тона колебание струны (рис. 2.9) описывается уравнением

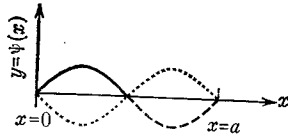
$$\Psi_1(x, t) = c_1 \sin \frac{\pi}{a} x \cdot \sin \frac{2\pi t}{\tau_1}$$

так, что закрепленная в точках $x = 0$ и $x = a$ струна колеблется между положением максимального «положительного» [$t = (n + \frac{1}{4})\tau_1$, сплошная кривая] и максимального «отрицательного»



Р и с. 2.9. Основное колебание натянутой струны с закрепленными концами.

— Ψ_1 для $t = (n + \frac{1}{4}) \tau_1 = \Psi_1$, $-\Psi_1$ для $t = (n + \frac{3}{4}) \tau_1 = -\Psi_1$.



Р и с. 2.10. Первый обертоны для колебаний струны, закрепленной на концах

отклонения [$t = (n + \frac{3}{4}) \tau_1$, пунктирная кривая]; n — целое число, τ_1 — период колебания.

Рассматривая колеблющуюся струну в некоторый момент времени, для которого $\frac{t}{\tau_1} = n + \frac{1}{4}$, и выбрав c_1 положительным, получим форму струны в момент максимального «положительного» отклонения. Форма струны в такие моменты совпадает с синусоидой $\psi_1(x) = c_1 \cdot \sin \frac{\pi}{a} x$.

Струна может колебаться также и на обертонах. Первый из них описывается таким уравнением (см. рис. 2.10):

$$\Psi_2 = \underbrace{c_2 \cdot \sin \frac{\pi}{a} 2x}_{\Psi_2} \cdot \sin \frac{2\pi t}{\tau_2}$$

Аналогично для следующих обертонов имеем

$$\Psi_n = \underbrace{c_n \sin \frac{\pi}{a} nx}_{\Psi_n} \cdot \sin \frac{2\pi t}{\tau_n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

где функция ψ_n имеет $n + 1$ нулей, считая также и граничные точки струны. Такие точки называются *узлами*, так как в процессе колебания они остаются неподвижными. При прохождении

через каждый узел функция ψ , зависящая только от координаты x , меняет знак.

Теперь ясно, что все возможные колебания струны описываются при помощи дискретного набора функций $\psi_n(x)$, нумеруемых целыми числами $n = 1, 2, 3 \dots$, каждой из которых отвечает свой период колебаний τ_n или соответствующая ему частота ν_n , называемая *собственным значением* задачи. Сами функции $\psi_n(x)$, отвечающие определенным собственным значениям, называются *собственными функциями*.

В случае двумерной задачи о колебаниях круглой упругой мембраны описание становится несколько более сложным. Функции $\Psi(x, y, t)$ представляют собой в этом случае произведение функции $\psi(x, y)$, зависящей от двух координат (и не зависящей от времени), на функцию, зависящую от времени по закону $\sin \frac{2\pi}{\tau} t$. Каждое значение функции $\psi(x, y)$ дает опять максимальную величину смещения в направлении оси z . Однако периоды колебаний (собственные значения) и собственные функции должны нумероваться теперь двумя индексами n и l . Здесь n — общее число узловых линий, а l — число узловых линий в виде прямых, так что l всегда меньше n (см. табл. 2.2).





Каждый раз при переходе через узловую линию значение собственной функции $\psi(x, y)$ меняет знак. Это обстоятельство отмечено в табл. 2.2 знаками $+$ и $-$.

Если рассматривать колебания в трехмерном объеме, например колебания воздуха в резонаторе Гельмгольца, то движение воздуха в каждой точке (x, y, z) сферического резонатора будет описываться функцией $\vec{\Psi}(x, y, z, t)$, которая представляет собой вектор смещения, зависящий от x, y, z и t . Такая ситуация имеет еще более сложный характер, так как здесь нужно охарактеризовать не только величину, но и направление вектора смещения. Однако соответствующую функцию опять можно представить как произведение не зависящей от времени функции $\vec{\psi}(x, y, z)$, которая дает направление и величину максимального смещения элемента объема в точке (x, y, z) из положения равновесия, на функцию $\sin \frac{2\pi}{\tau} t$. Собственные функции $\vec{\psi}(x, y, z)$ и их собственные значения (периоды колебаний) нумеруются теперь наборами из трех целых чисел n, l, λ , которые характеризуют число и форму узловых поверхностей.

Стоячие волны в сферическом резонаторе Гельмгольца можно также рассматривать как колебания плотности воздуха, описываемые функцией $\Psi(x, y, z, t)$, зависящей от трех пространственных координат и времени. Каждой точке внутри сферы в этом

Колебания круглой мембраны

Таблица 2.2

Период колебания $\tau_{n,l}$	Собственная функция $\Psi_{n,l}(x,y)$	Узловые линии	Примечание
$\tau_{1,0}$	$\Psi_{1,0}(x,y)$		Одна круговая узловая линия, края мембраны неподвижны
$\tau_{2,0}$	$\Psi_{2,0}(x,y)$		Две круговые узловые линии, края мембраны и внутренняя окружность неподвижны
$\tau_{3,0}$	$\Psi_{3,0}(x,y)$		Три круговые узловые линии, края мембраны и две внутренние окружности неподвижны
$\tau_{2,1}$	$\Psi_{2,1}(x,y)$		К круговым узловым линиям добавляются узловые линии в виде прямых
$\tau_{3,1}$	$\Psi_{3,1}(x,y)$		

случае соответствует меняющийся во времени скаляр, а не вектор, что упрощает задачу. Сами функции Ψ можно опять записать в виде произведения двух множителей, первый из которых $\psi(x, y, z)$ задает для каждой точки максимальное изменение плотности, а второй представляет собой все ту же функцию $\sin \frac{2\pi}{\tau} t$. Очевидно, и при таком описании функции $\psi(x, y, z)$ и периоды колебаний τ по-прежнему нумеруются тремя числами.

Последняя задача о колебаниях плотности воздуха в сферическом резонаторе Гельмгольца уже совсем близка к задаче о нахождении решения уравнения Шредингера для стационарных состояний электрона в поле ядра, также обладающем сферической симметрией. Как и в случае волнового уравнения для колебаний плотности воздуха, уравнение Шредингера для электрона в атоме имеет решение лишь для определенных значений энергии $E_{n,l,\lambda}$, которые являются собственными значениями уравнения Шредингера и нумеруются тремя числами, называемыми *квантовыми*. Каждым трем квантовым числам соответствует одна собст-

венная функция $\Psi_{n,l,\lambda}(x, y, z)$, квадрат которой $\Psi_{n,l,\lambda}^2(x, y, z)$ дает для каждой точки (x, y, z) плотность вероятности обнаружения там электрона. Таким образом, величина Ψ^2 показывает распределение плотности вероятности в атоме. Для наглядности это распределение часто изображают в виде электронного облака, «густота» которого в каждой точке пропорциональна соответствующей вероятности.

В дальнейшем для квантовых чисел будут использоваться следующие названия:

- n — главное квантовое число,
- l — побочное квантовое число,
- λ — осевое квантовое число*.

Так же как и в случае мембраны, квантовые числа не полностью независимы друг от друга. Число n может принимать любое целое значение больше нуля ($n > 0$), l может изменяться от 0 до $(n - 1)$ и λ — от 0 до $+l$. Наряду с указанием квантовых чисел для состояния электрона в поле ядра употребляют буквенные обозначения, которые приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Обозначения состояний электрона в поле ядра

Значения l и λ	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение состояния с заданным l	s	p	d	f	g
Буквенное обозначение состояния с заданным λ	σ	π	δ	ϕ	γ

Если $\lambda \neq 0$, то каждому значению λ соответствуют две собственные функции, которые отличаются только ориентацией в пространстве.

2.4. Решение уравнения Шредингера для атома водорода

Рассмотрим теперь, как выглядит решение уравнения Шредингера для стационарных состояний электронов в атомах. Для

* Обычно в качестве третьего квантового числа используют магнитное квантовое число m , которое, вообще говоря, отвечает комплексным собственным функциям. Однако в задачах, в которых отсутствует магнитное поле, можно ограничиться действительными решениями уравнения Шредингера. — *Прим. ред.*

простейшего случая атома водорода или водородоподобного иона, электрон которого находится в основном состоянии, $n = 1$ и, следовательно, $l = \lambda = 0$. Соответствующая собственная функция имеет вид

$$\text{1s}\sigma: \psi_{1,0,0} = Ne^{-(Zr/1a_0)} = 2 \left(\frac{Z}{1a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-(Zr/1a_0)} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

где Z — заряд ядра, $a_0 = 0,5284 \text{ \AA}$ — характеристическая длина, называемая *боровским радиусом*, а r — расстояние точки (xyz) от атомного ядра. Через N в формуле обозначен так называемый *нормировочный множитель*, который определяется так, чтобы выполнялось соотношение

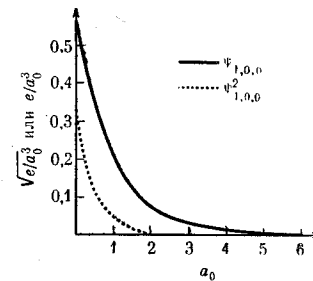
$$\int \psi_{1,0,0}^2 d\tau = \int N^2 e^{-2Zr/a_0} d\tau = 1,$$

где $d\tau$ — элемент объема, а интегрирование производится по всему пространству. (Подобный интеграл соответствует вероятности обнаружения электрона где-нибудь в атоме и потому должен быть равен единице.) Проведя интегрирование, получим для N значение

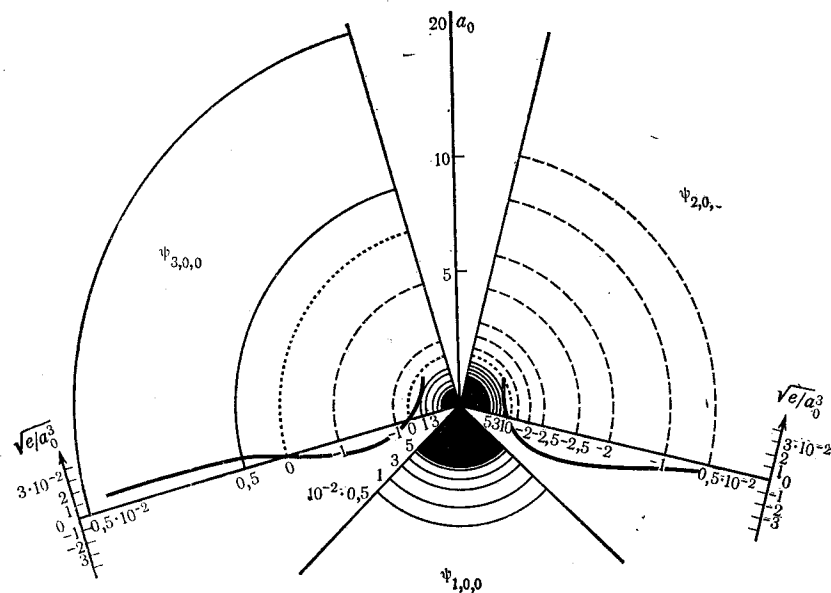
$$N = 2 \left(\frac{Z}{1a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}.$$

Сама функция $\psi_{1,0,0}$ зависит только от r и, следовательно, обладает сферической симметрией. С увеличением r значение функции уменьшается по экспоненциальному закону, так что вероятность нахождения электрона вблизи ядра велика, но резко уменьшается при увеличении расстояния. Ход функций $\psi_{1,0,0}(xyz)$ и $\psi_{1,0,0}^2(xyz)$ в зависимости от r — расстояния точки (xyz) от ядра атома — показан на рис. 2.11, а изображение функции $\psi_{1,0,0}(xyz)$ при помощи изолиний на разрезе, проведенном через центр атома, приведено на рис. 2.12 (нижний сектор).

Умножая электронную плотность в данной точке $\psi^2(r)$ на величину поверхности $4\pi r^2$ сферы радиуса r , описанной вокруг центра атома, можно получить кривую (верхняя часть рис. 2.13), которая показывает, как электронная плотность распределена между различными сферическими слоями. Кривая достигает максимума при $r = a_0 = 0,5284 \text{ \AA}$.



Р и с. 2.11. Значения функции $\psi_{1,0,0}$ в масштабе $\sqrt{\frac{e}{a_0^3}}$ и значения функции $\psi_{1,0,0}^2$ в масштабе $\frac{e}{a_0^3}$ в зависимости от расстояния до атомного ядра в атоме водорода.



Р и с. 2.12. Функции $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,0,0}$ и $\psi_{3,0,0}$, представленные линиями уровня, каждая в своем секторе.
 — $\psi > 0$; - - - $\psi < 0$; $\psi = 0$.
 Функции $\psi_{2,0,0}$ и $\psi_{3,0,0}$ даны также отдельно как функции r (расстояния от ядра).

При $n = 2, l = \lambda = 0$ собственная функция является произведением экспоненциальной функции на полином

$$2s\sigma: \quad \psi_{2,0,0} = N \cdot e^{-Zr/2a_0} \left[1 - \frac{Zr}{2a_0} \right] = \\ = 2 \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \left[1 - \frac{Zr}{2a_0} \right] \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

который обращается в нуль при $r = \frac{2a_0}{Z}$ и отрицателен при $r > \frac{2a_0}{Z}$, причем экспонента обеспечивает стремление всей функции к нулю при больших значениях r . Ход этой функции в зависимости от r показан на рис. 2.12 и 2.14. Отметим, что в этом случае имеется сферическая *узловая* поверхность, на которой $\psi = 0$ и $\psi^2 = 0$. При этом функцию ψ выбирают так, чтобы внутри этой сферы она имела положительные, а вне ее — отрицательные значения. Интегрируя ψ^2 по пространству, можно установить, что вероятность нахождения электрона внутри сферической узловой поверхности равна 5,4%, а вне ее — 94,6%. Это легко понять из рис. 2.13, где площадь под кривой $4\pi r^2 \psi_{2,0,0}^2(r)$, отвечающая

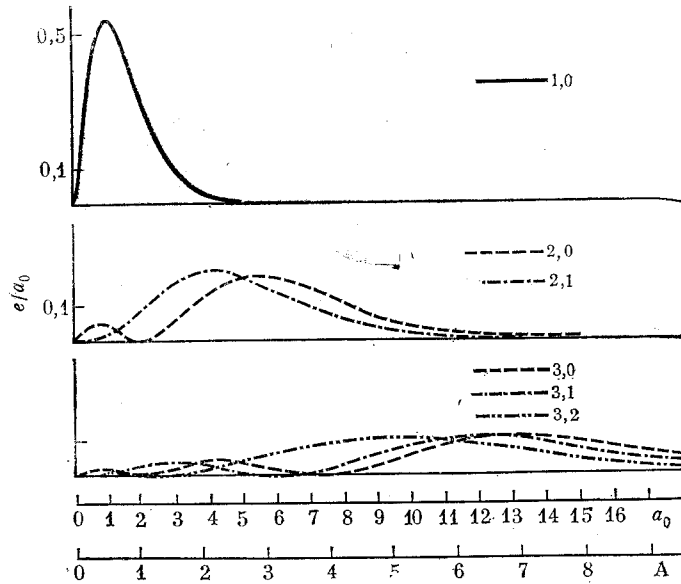


Рис. 2.13. Радиальное распределение электронной плотности ($4\pi r^2 \psi^2$) в атоме водорода для различных значений n и l .

условию $0 \leq r < 2a_0$, равна 0,054, а отвечающая неравенству $2a_0 \leq r \leq \infty$ равна 0,946.

В случае $n = 3, l = \lambda = 0$ решение уравнения Шредингера имеет вид

$$3s\sigma: \quad \psi_{3,0,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/3a_0} \cdot \left[1 - 2 \frac{Zr}{3a_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

и функция ψ также принимает нулевые значения, когда полином обращается в нуль. Так как теперь полином является квадратичной функцией r , он имеет два корня, которые в случае

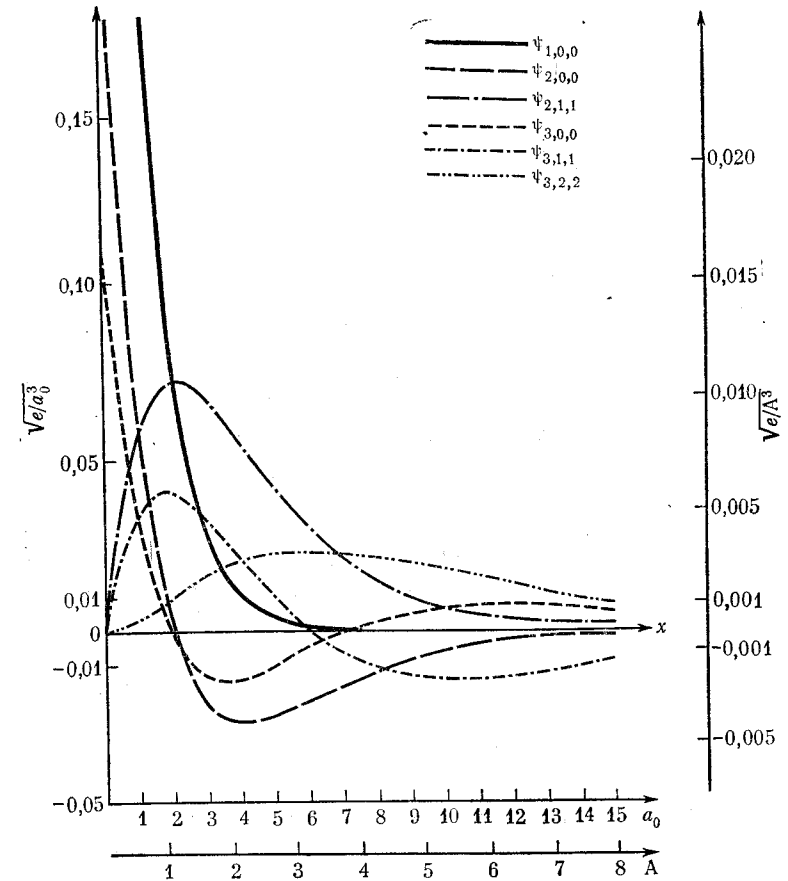


Рис. 2.14. Некоторые волновые функции атома водорода.

атома водорода отвечают значениям $r_1 = 1,90a_0 = 1,004 \text{ \AA}$ и $r_2 = 7,10a_0 = 3,652 \text{ \AA}$ (см. рис. 2.12 — 2.14). Таким образом получаются здесь две узловые поверхности, и полная вероятность обнаружения электрона состоит из 1,5%, приходящихся на область внутри первой узловой поверхности, 9,5%, отвечающих части пространства между узловыми поверхностями, и 89%, приходящихся на область пространства вне второй узловой поверхности.

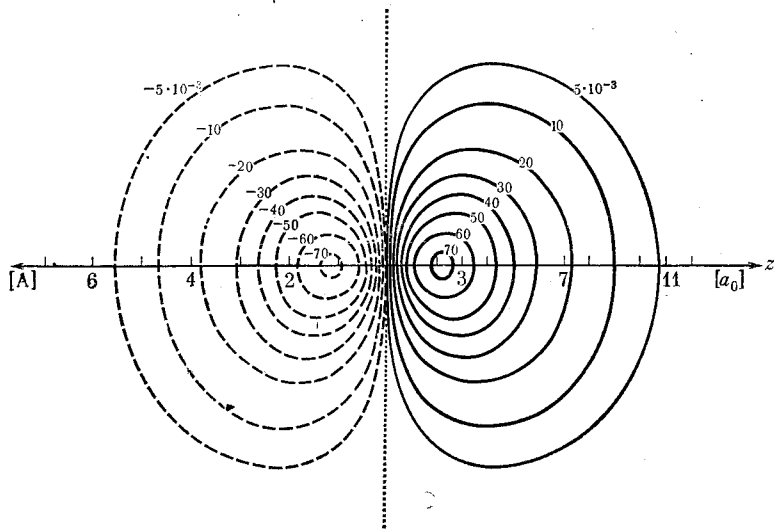


Рис. 2.15. Функция $\psi_{2,1,0}$ для атома водорода в разрезе, проведенном через ось z .

В описанных ранее случаях $l = 0$ и число сферических узловых поверхностей было равно $n - 1$. Если теперь начиная с $n = 2$ рассматривать и другие значения l , то получим другие собственные функции. Так, для $n = 2$, $l = 1$ и $\lambda = 0$ имеем

$$2\rho\sigma: \underbrace{\psi_{2,1,0} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \frac{Zr}{2a_0} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{Z}{r}}_{\chi_{2,1}(r)} \underbrace{\quad}_{Y_1^0}$$

Функция $\psi_{2,1,0}$ (а также $\psi_{2,1,0}^2$) обладает вращательной симметрией по отношению к некоторой оси, которую примем за ось z декартовой системы координат (см. рис. 2.15). При $z = 0$ эта функция обращается в нуль и вся плоскость xy представляет собой

ее узловую поверхность. Для положительных значений z функция принимается положительной. Она меняет знак при переходе к отрицательным значениям z , т. е. при переходе через узловую плоскость.

Для сокращения записи множитель z/r иногда обозначают просто через z . Тогда под этой величиной имеют в виду z -координату точки пересечения радиуса-вектора точки (xyz) с поверхностью сферы с радиусом, равным 1 ($r = 1 a_0$), описанной около начала координат. Откладывая, как это показано на рис. 2.16, такие значения z вдоль соответствующего радиуса-вектора, угловую зависимость собственной функции можно представить при помощи полярной диаграммы, которая для функции $\psi_{2,1,0}$ имеет вид двух соприкасающихся сфер (на рис. 2.16 они выглядят окружностями).

Значениям $\lambda \neq 0$ отвечают две ψ -функции, которые при вращении вокруг оси z переходят одна в другую. Обозначим эти функции при помощи индексов λ и $\bar{\lambda}$. Тогда

$$\psi_{2,1,\bar{1}} = \underbrace{\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \frac{Zr}{2a_0}}_{\chi_{2,1}(r)} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{y}{r}}_{Y_1^{\bar{1}}},$$

$$\psi_{2,1,1} = \underbrace{\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot \frac{Zr}{2a_0}}_{\chi_{2,1}(r)} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{x}{r}}_{Y_1^1}.$$

Заметим, что три функции $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{2,1,\bar{1}}$ и $\psi_{2,1,1}$ при замене координатных осей переходят одна в другую. При этом два первых сомножителя одинаковы для всех трех функций (они зависят только от r и могут быть объединены в одну функцию $\chi(r)$, называемую *радиальной частью*), а множитель Y_1^λ зависит только от направления радиуса-вектора от центра атома к рассматриваемой точке (x,y,z) . Таким образом, функция Y_1^λ ставит в соответствие точке, в которой этот радиус-вектор пересекается с поверхностью единичной сферы, определенное число, причем в случае трех p -функций оно равно просто значению z , y или x -координаты этой точки, умноженной на $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}}$.

Функции $Y_1^{\bar{1}}$, Y_1^1 , Y_1^0 являются частным примером *сферических функций* Y_l^λ , названных так по аналогии с «круговыми» функциями, такими, как синус и косинус, которые каждой точке окружности единичного радиуса ставят в соответствие некоторое число (значение ее координаты x или y).

Сферические функции Y_l^λ можно записывать не только в декартовых, но и в сферических координатах (рис. 2.17). Здесь угловая

координата ϑ любой точки равна угловому расстоянию от «северного полюса» до проекции P на единичную сферу, а угол φ соответствует «географической долготе» этой проекции так, что декартовы координаты x, y, z выражаются через сферические координаты следующим образом:

$$\begin{aligned}x &= r \cdot \cos \vartheta \\y &= r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi \\z &= r \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi\end{aligned}$$

Примеры сферических функций, записанных как в декартовых, так и в сферических координатах, приведены в табл. 2.4.

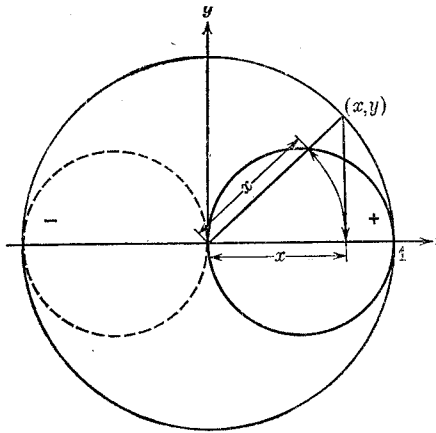


Рис. 2.16. Нахождение угловой зависимости для функции Ψ_{px} .

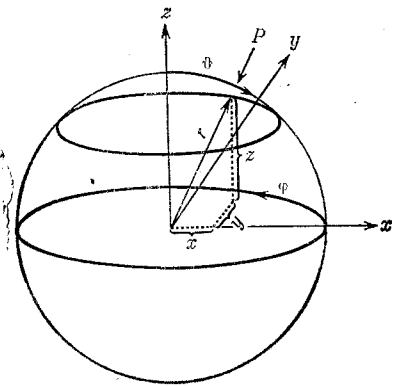


Рис. 2.17. Декартовы (x, y, z) и сферические (r, ϑ, φ) координаты точки P .

Все собственные функции в этой таблице нормированы, т. е. удовлетворяют условию

$$\int \psi^2 d\tau = 1,$$

которое в полярных координатах имеет вид

$$\begin{aligned}&\int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^2(r, \vartheta, \varphi) dr \cdot r d\vartheta \cdot r \sin \vartheta d\varphi = \\&= \int_{r=0}^{\infty} \chi^2(r) r^2 dr \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1,\end{aligned}$$

причем числовые коэффициенты при χ и Y подобраны так, чтобы соблюдались отдельно два равенства:

$$\int_{r=0}^{\infty} \chi^2(r) r^2 dr = 1 \quad \text{и} \quad \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1.$$

При этом (как можно убедиться на примере функций из табл. 2.4) для всех сферических функций одновременно с нормированностью имеет место условие *ортогональности*

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y Y' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 0, \quad \text{если } Y \neq Y',$$

которое означает, что интегрирование произведения двух разных сферических функций Y и Y' по всей поверхности сферы дает в результате нуль.

Продолжим теперь описание решений уравнения Шредингера для атома водорода. До сих пор был рассмотрен случай $l = 1$, т. е. случай p -электронов.

d -Электроны, следующие за s - и p -электронами, имеют побочное квантовое число $l = 2$ и появляются впервые при $n = 3$. Функция $\psi_{3,2,0}$ ($3d\sigma$ -электрон) записывается в виде

$$3d\sigma: \quad \psi_{3,2,0} = \underbrace{\frac{4}{3\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^3}_{\chi_{3,2}(r)} \cdot e^{-Zr/3a_0} \underbrace{\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3z^2 - 1)}_{Y_2^0},$$

где первый член зависит только от r , причем экспонента имеет тот же вид, что и для $3s$ - или $3p$ -электронов.

Геометрическая форма электронного облака и характер узловых поверхностей функции $\psi_{3,2,0}$ определяются сферической функцией Y_2^0 , т. е. величиной $(3z^2 - 1)$, которую в силу условия $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ можно еще записать как $[2z^2 - (x^2 + y^2)]$. Отсюда следует, что $\psi_{3,2,0}$ обладает осью симметрии z (рис. 2.18,а). На этом рисунке две конические узловые поверхности с общей вершиной пересекаются с единичной сферой по линиям $3z^2 = 1$, что соответствует равенству $\cos \vartheta = \pm \sqrt{1/3}$; $\vartheta \approx 55^\circ$. Нетрудно показать, что максимальное значение вероятности обнаружения электрона достигается в пространстве внутри конусов вблизи оси z и на некотором расстоянии от центра атома. Другая область

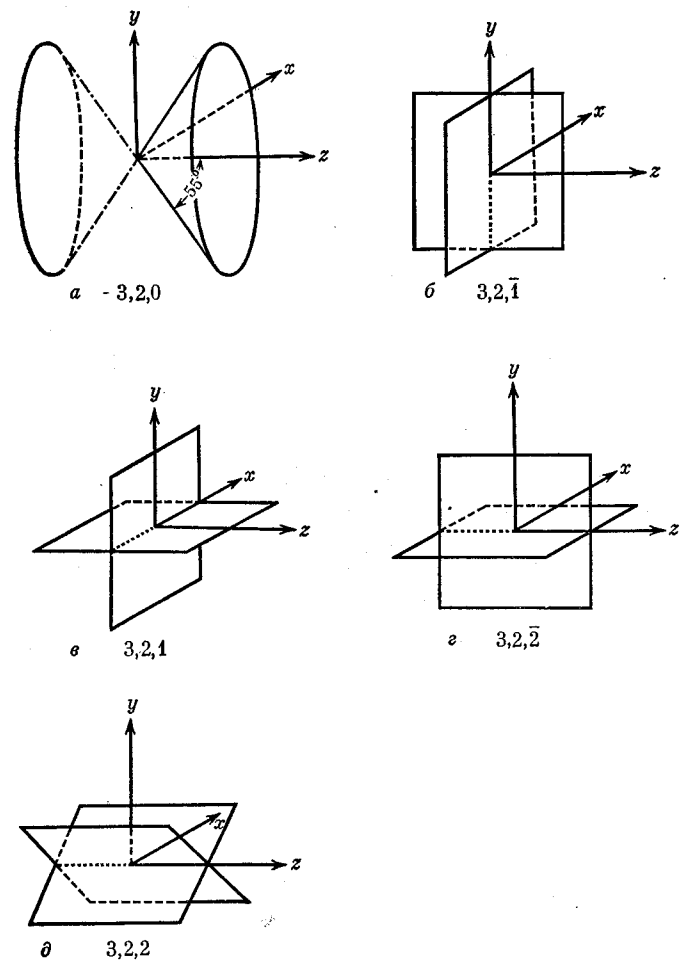
Действительные, нормированные и ортогональные собственные функции атома водорода
 $\Psi_{n,l,\lambda} = \chi_{n,l}(r) Y_{l,\lambda}^{\lambda}(x, y, z)$ и сферические функции $Y_{l,\lambda}^{\lambda}(\theta, \varphi)$

Обозначение электрона	n, l, λ	$\chi_{n,l}(r)$	$Y_{l,\lambda}^{\lambda}(x, y, z)$	$Y_{l,\lambda}^{\lambda}(\theta, \varphi)$
1sσ	1 0 0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{1a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{1a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2sσ	2 0 0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left[1 - \frac{Zr}{2a_0}\right]$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2pσ	2 1 0	$\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \frac{Zr}{2a_0} \left[\frac{Zr}{2a_0}\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot z$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \cos \theta$
2pπ	2 1 1	$\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \frac{Zr}{2a_0} \cdot \left[\frac{Zr}{2a_0}\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \begin{cases} y \\ x \end{cases}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \begin{cases} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{cases}$
3sσ	3 0 0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[1 - 2 \frac{Zr}{3a_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3pσ	3 1 0	$\frac{2}{3} \sqrt{2} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \frac{Zr}{3a_0} \left[\frac{Zr}{3a_0} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot z$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \cos \theta$
3pπ	3 1 1	$\frac{2}{3} \sqrt{2} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \frac{Zr}{3a_0} \cdot \left[\frac{Zr}{3a_0} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \begin{cases} y \\ x \end{cases}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \begin{cases} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{cases}$
3dσ	3 2 0	$\frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1)$

Продолжение табл. 2.4

Обозначение электрона	n, l, λ	$\chi_{n,l}(r)$	$Y_{l,\lambda}^{\lambda}(x, y, z)$	$Y_{l,\lambda}^{\lambda}(\theta, \varphi)$
3dπ	3 2 1	$\frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \begin{cases} yz \\ zx \end{cases}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \cos \theta \sin \theta \begin{cases} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{cases}$
3dδ	3 2 2	$\frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \begin{cases} xy \\ \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \end{cases}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin^2 \theta \begin{cases} \sin 2\varphi \\ \cos 2\varphi \end{cases}$
4sσ	4 0 0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \left[1 - 3 \frac{Zr}{4a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3\right]$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
4pσ	4 1 0	$2 \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\frac{Zr}{4a_0} \left(1 - \frac{Zr}{4a_0} + \frac{1}{5} \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2\right)\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot z$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \cos \theta$
4pπ	4 1 1	$2 \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\frac{Zr}{4a_0} \left(1 - \frac{Zr}{4a_0} + \frac{1}{5} \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2\right)\right]$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \begin{cases} y \\ x \end{cases}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \begin{cases} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{cases}$
4dσ	4 2 0	$\frac{2}{\sqrt{5}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{Zr}{4a_0}\right)\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1)$
4dπ	4 2 1	$\frac{2}{\sqrt{5}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{Zr}{4a_0}\right)\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \begin{cases} yz \\ zx \end{cases}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \cos \theta \sin \theta \begin{cases} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{cases}$

Обозначение электрона	n, l, λ	$\chi_{n,l}(r)$	$Y_l^\lambda(x, y, z)$	$Y_l^\lambda(\theta, \varphi)$
4d _δ	4 2 2	$\frac{2}{\sqrt{5}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{Zr}{4a_0}\right) \right]$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{3} \begin{cases} xy \\ \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \end{cases}$	$\frac{5}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin^2 \theta \begin{cases} \sin 2\varphi \\ \cos 2\varphi \end{cases}$
4f _σ	4 3 0	$\frac{2}{3\sqrt{35}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \right]$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (5z^2 - 3z)$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (5\cos^2 \theta - 3\cos \theta) -$
4f _π	4 3 1	$\frac{2}{3\sqrt{35}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \right]$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \times \sqrt{\frac{3}{8}} (5z^2 - 1) \begin{cases} y \\ x \end{cases}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8}} (5\cos^2 \theta -$
4f _δ	4 3 2	$\frac{2}{3\sqrt{35}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \right]$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \times \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \times$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \times$
4f _φ	4 3 3	$\frac{2}{3\sqrt{35}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \cdot \frac{Zr}{4a_0} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \right]$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \begin{cases} 2xyz \\ (x^2 - y^2)z \end{cases}$	$\times \sin^2 \theta \begin{cases} \sin 2\varphi \\ \cos 2\varphi \end{cases}$
			$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{\pi}} \times \sqrt{\frac{5}{8}} \begin{cases} (3x^2 - y^2)y \\ (3y^2 - x^2)x \end{cases}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{5}{8}} \sin^2 \theta \begin{cases} \sin 3\varphi \\ \cos 3\varphi \end{cases}$



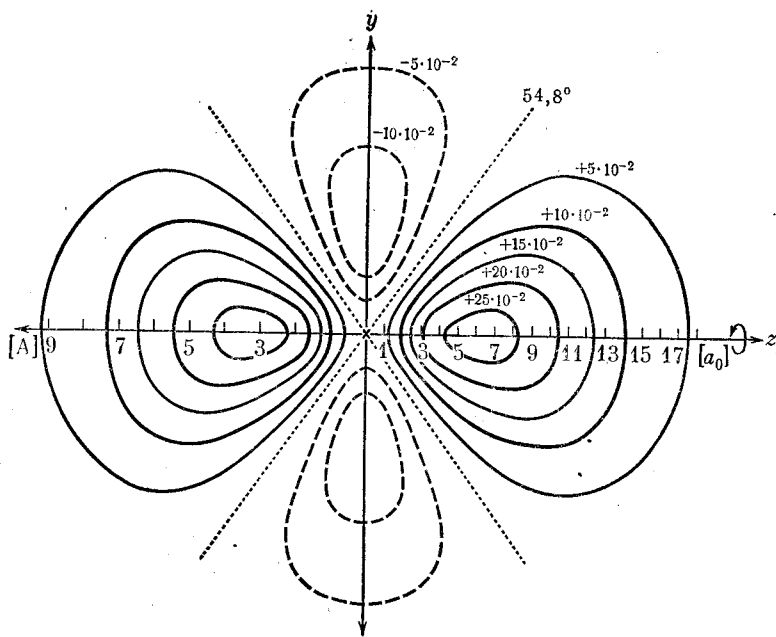
Р и с. 2.18. Узловые поверхности d-функций (l = 2).

заметных значений электронной плотности расположена вне конических поверхностей, опоясывая кольцом начало координат (рис. 2.19).

При изменении осевого квантового числа λ получаются другие d-функции, для которых, впрочем, χ(r) равна функции χ(r) для 3dσ-электрона

$$3d\pi \begin{cases} \psi_{3,2,1} = \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3,2} \cdot e^{-Zr/3a_0} \cdot \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \sqrt{3} yz \\ \psi_{3,2,1} = \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3,2} \cdot e^{-Zr/3a_0} \cdot \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \sqrt{3} zx \\ \psi_{3,2,2} = \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/3a_0} \cdot \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \sqrt{3} xy \\ \psi_{3,2,2} = \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/3a_0} \cdot \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} (x^2 - y^2) \end{cases}$$

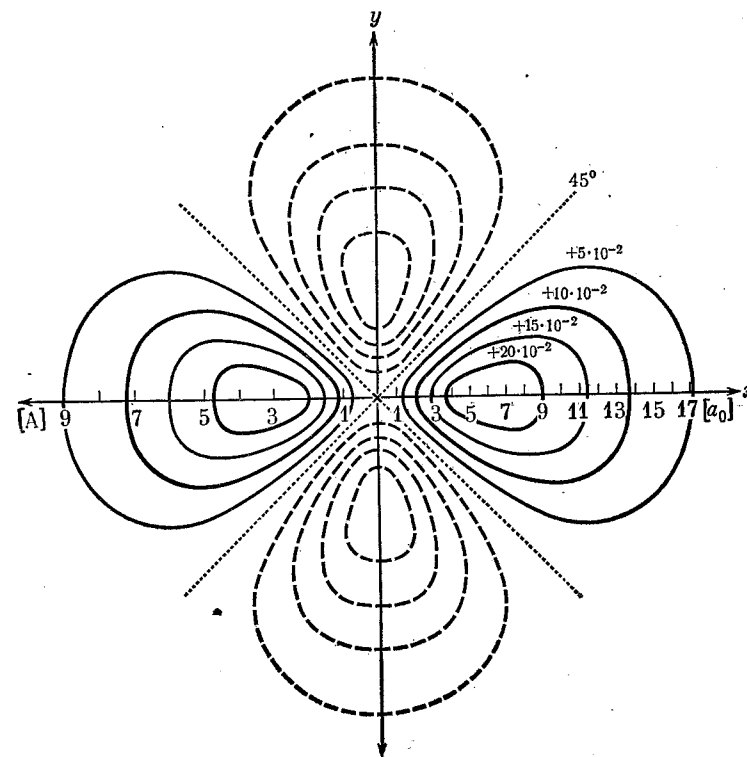
$\chi_{3,2}(r)$ Y_2^{λ}



Р и с. 2.19. Функция $\psi_{3,2,0}(d_{3z^2-1})$ атома водорода в разрезе, проведенном через ось z .

Легко показать, что узловые поверхности этих функций будут плоскостями (рис. 2.18). Эти плоскости располагаются перпендикулярно одна другой, и для $\lambda = 1$ линия их пересечения совпадает соответственно с осями y и x , так что поворот на 90° вокруг оси z переводит обе функции с $\lambda = 1$ одну в другую. В случае $\lambda = 2$ линия пересечения двух плоскостей совпадает с осью z ,

так что функции переходят друг в друга при повороте на 45° . Вид собственной функции в сечении, проведенном через начало координат перпендикулярно оси z , показан на рис. 2.20.



Р и с. 2.20. Функция $\psi_{3,2,2}(d_{x^2-y^2})$ атома водорода в разрезе по плоскости xy .

f -Электроны с $l = 3$ впервые появляются при $n = 4$. Функция $4f\sigma$ имеет вид

$$4f\sigma: \psi_{4,3,0} = \frac{2}{3\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/4a_0} \times \\ \times \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} (5z^3 - 3z).$$

Она обладает симметрией вращения по отношению к оси z и имеет три конические узловые поверхности, из которых одна вырождается в плоскость (рис. 2.21).

Вблизи оси z эта функция похожа на функцию p_z , так как в обоих случаях функции принимают большие значения вблизи оси z и меняют знак при переходе от положительных значений z к отрицательным.

Функциям $4f\pi$

$$4f\pi: \Psi_{4,3,1} = \frac{2}{3\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/4a_0} \times \\ \times \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} (5z^2 - 1) \begin{cases} y & \text{соотв. } x \\ x & \text{соотв. } y \end{cases}$$

отвечает узловая плоскость, проходящая через ось z , и две конические узловые поверхности (рис. 2.21, б и в).

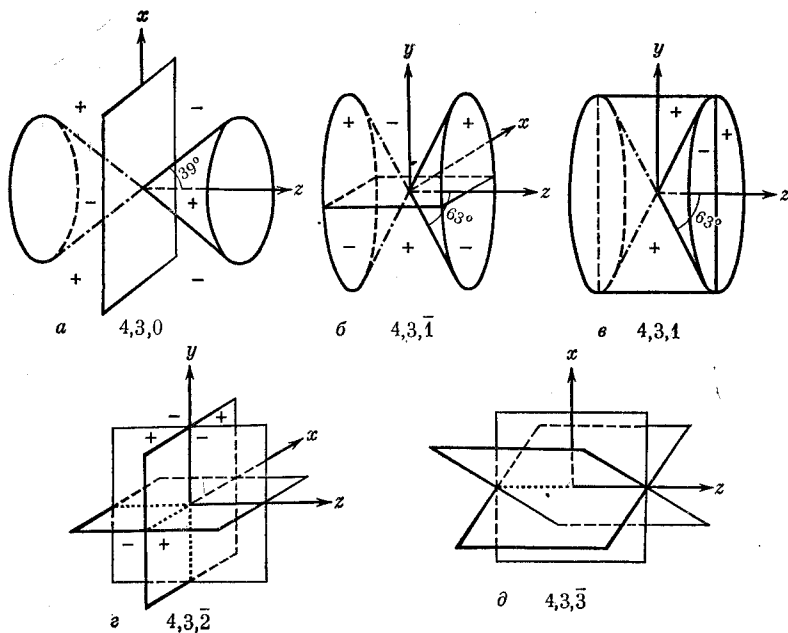


Рис. 2.21. Узловые поверхности f -функций.

В случае $\lambda = 2$ и $\bar{\lambda} = \bar{2}$ функции $4f\delta$

$$4f\delta: \Psi_{4,3,2} = \frac{2}{3\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/4a_0} \times \\ \times \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \begin{cases} 2xyz & \\ (x^2 - y^2)z & \end{cases}$$

содержат три взаимно перпендикулярные узловые плоскости, причем поворот на 45° вокруг оси z переводит функцию с $\lambda = 2$ в функцию с $\bar{\lambda} = -2$ (рис. 2.21, г). Наконец, обе функции $\Psi_{4,3,3}$ и $\Psi_{4,3,3}$

$$4f\psi: \Psi_{4,3,3} = \frac{2}{3\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/4a_0} \times \\ \times \left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \begin{cases} (3x^2 - y^2)y & \\ (3y^2 - x^2)x & \end{cases}$$

имеют три узловые плоскости, пересекающиеся по оси z и образующие между собой углы 120° , а поворот на 90° вокруг оси z переводит одну из этих функций в другую (рис. 2.21, д).

Таким образом p -, d - и f -электроны всегда имеют узловые поверхности, отличающиеся от узловых сфер. Если при этом главное квантовое число больше, чем в указанных выше случаях, то появляются дополнительные сферические узловые поверхности, число которых равно $n - l - 1$, так что для всей совокупности узловых поверхностей выполняются следующие правила:

1. Общее число узловых поверхностей равно $n - 1$.
2. Число несферических узловых поверхностей определяется побочным квантовым числом l .
3. Число узловых плоскостей, проходящих через ось z , определяется осевым квантовым числом λ .

Рассмотрим теперь еще раз, как зависит характер собственных функций и вероятность обнаружения электрона на определенном расстоянии от ядра от главного n и побочного l квантовых чисел. Рис. 2.14 представляет собой графики ряда собственных функций атома водорода, а на рис. 2.13 приведены соответствующие кривые $4\pi r^2 \psi^2$, дающие распределение вероятности обнаружения электрона на разных сферах, описанных вокруг атомного ядра.

Как следует из этих рисунков, увеличение обоих квантовых чисел (главного и побочного) приводит к удалению электрона от ядра. При этом влияние главного квантового числа легко проследить путем сравнения графиков для функций $\Psi_{1,0,0}$, $\Psi_{2,0,0}$ и $\Psi_{3,0,0}$ или $\Psi_{2,1,0}$, $\Psi_{3,1,0}$, а роль побочного квантового числа видна при аналогичном сравнении кривых для $\Psi_{3,0,0}$, $\Psi_{3,1,0}$ и $\Psi_{3,2,0}$. Важно отметить, что вблизи начала координат с ростом побочного квантового числа значения соответствующих функций уменьшаются, и лишь на расстоянии $\sim 1,5 A$ значение $3d$ -функции атома водорода настолько возрастает, что ее график на рис. 2.13 заметно удаляется от оси абсцисс. Однако при дальнейшем увеличении

расстояния зависимость от побочного квантового числа становится значительно более слабой (ср. графики функций $\psi_{2,0}$, $\psi_{2,1}$ или $\psi_{3,0}$, $\psi_{3,1}$ и $\psi_{3,2}$).

Для теории химической связи особенно интересно то обстоятельство, что вследствие увеличения числа узловых поверхностей при росте побочного квантового числа l соответствующие электронные облака вытягиваются в определенных направлениях. Это видно из рис. 2.22, где вид сферических функций Y_0^0 , Y_1^0 ,

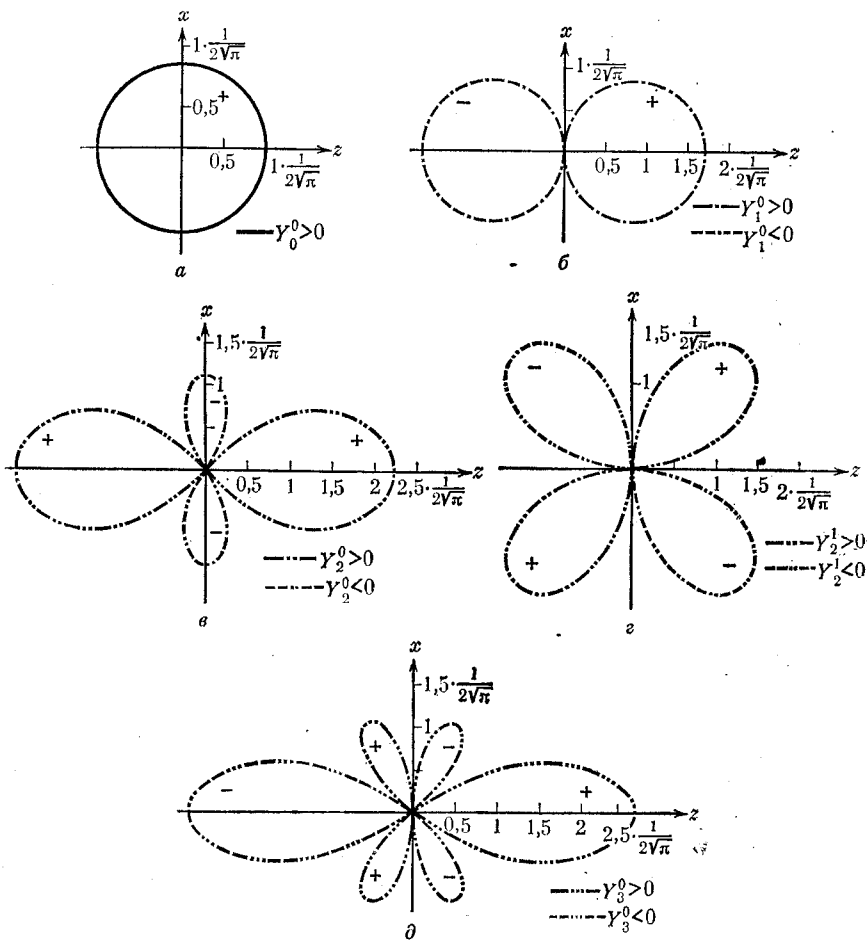


Рис. 2.22. Угловая зависимость для функций.

a) s ; б) p_z ; в) d_{3z^2-1} ; г) d_{zx} ; д) f_{5z^3-3z} .

Y_2^0 , Y_2^1 и Y_3^0 представлен при помощи полярных диаграмм. (Поэтому p - и d -функции обычно схематически изображают в виде фигур

∞ или ∞ .) Наконец, упомянем еще об одной особенности

собственных функций, которая хорошо видна из рисунков. В случае s - и d -электронов функция $\psi(x, y, z)$ принимает те же значения, что и функция $\psi(-x, -y, -z)$. Напротив, в случае p - и f -электронов p - и f -функции меняют знак при замене x, y, z на $-x, -y, -z$ или, как говорят, при *инверсии*.

Соответственно s - и d -функции называют *четными*, а p - и f -функции — *нечетными*.

Собственные функции уравнения Шредингера, которые различаются только ориентацией в пространстве, как, например, функции p_x, p_y, p_z или три d -функции d_{xy}, d_{y^2}, d_{zx} свободного атома, принадлежат естественно одному и тому же собственному значению (энергии), так что соответствующий энергетический уровень является в этом случае *вырожденным*. Однако, если атом попадает в определенные условия, например во внешнее магнитное поле, или находится в молекуле, эквивалентность всевозможных направлений может оказаться *утраченной*, а, следовательно, соответствующие состояния электронов могут стать неравноценными. Таким состояниям больше не будет отвечать одно и то же значение энергии. Соответствующий энергетический уровень тогда *расщепляется*, а вырождение целиком или частично снимается.

Исследование спектров различных атомов и ионов показывает, что в изолированном атоме или ионе вырождены не только те состояния, для которых волновые функции отличаются лишь ориентацией, но и вообще все состояния с одинаковым значением n и l , например, состояния d_{xy} и d_{3z^2-1} . Поэтому, если отвлечься от спина (см. ниже), атомные термы таких элементов, как щелочные металлы, характеризуются главным и побочным квантовыми числами.

В особом случае атома водорода и изоэлектронных ему ионов, таких, как He^+ , оказываются вырожденными все состояния, которые отличаются не только осевыми, но и побочными квантовыми числами. Поэтому в формулу Бальмера входит только главное квантовое число.

3

Периодическая система элементов

3.1. Спин электрона и принцип Паули

Как было показано Дираком, из релятивистской теории электрона следует, что электрон обладает собственным механическим моментом, так называемым спином, с которым связан собственный магнитный момент электрона (спин по-английски волчок, так как в старой квантовой теории считалось, что магнитный момент электрона вызывается его вращением вокруг оси). Спиновому моменту электрона отвечает квантовое число s , которое принимает значения $s = \pm 1/2$ в зависимости от того, параллелен

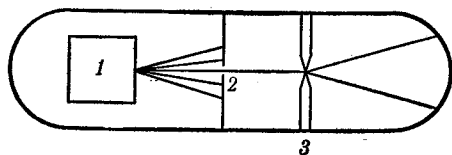


Рис. 3.1. Расщепление атомного пучка в магнитном поле (опыт Штерна — Герлаха).
1 — печь с отверстием для получения атомного пучка; 2 — диафрагма; 3 — полюса магнита.

или антипараллелен спиновый момент внешнему магнитному полю. Соответственно говорят, что электрон имеет значение проекции спина α ($s = +1/2$) или β ($s = -1/2$).

Наличие у электрона спинового момента было доказано опытом Штерна и Герлаха, в котором пучок атомов с неспаренными s -электронами (H, Na, Ag) пропускали сквозь сильное неоднородное магнитное поле M (рис. 3.1). При этом атомы отклонялись магнитным полем по-разному в зависимости от того, был ли спин параллелен или антипараллелен магнитному полю, а величина самих магнитных моментов составляла в соответствии с теорией $\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}/2$ магнетона Бора (μ_B).

Для полного описания состояния электрона, таким образом, нужно задать значения четырех квантовых чисел: n , l , λ и s ,

причем справедлив следующий общий принцип, который был впервые высказан Паули [1] в 1925 г.: «В атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами».

Тогда для каждого значения главного квантового числа возможны лишь такие комбинации других квантовых чисел, которые указаны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Возможные комбинации квантовых чисел

Оболочки	Квантовые числа				Общее число электронов	
	главное	побочное	осевое			
			λ	s		
n	l					
K	1	0		$\pm 1/2$	2	
L	2	0	0	$\pm 1/2$	8	
		1	$1, \bar{1}, 0$	$\pm 1/2$		
M	3	0	0	$\pm 1/2$	18	
		1	$1, \bar{1}, 0$	$\pm 1/2$		
		2	$2, \bar{2}, \dots, 0$	$\pm 1/2$		
N	4	0	} Так же, как и для M	$\pm 1/2$	32	
		1				$\pm 1/2$
		2				$\pm 1/2$
		3	$3, \bar{3}, \dots, 0$	$\pm 1/2$		
O	5	0	} Так же, как и для N	$\pm 1/2$	50	
		1				$\pm 1/2$
		2				$\pm 1/2$
		3				$\pm 1/2$
		4	$4, \bar{4}, \dots, 0$	$\pm 1/2$		

Эта таблица сразу же показывает связь между максимальным числом электронов в каждой оболочке и длиной периода в периодической системе элементов.

3.2. Периодическая система элементов

Последовательно заполняя (в соответствии с табл. 3.1) электронами все квантовые состояния K, L, \dots -оболочек и увеличивая каждый раз заряд ядра на единицу, получим все элементы, как это показано в табл. 3.2, к которой сделаем лишь некоторые пояснения.

Таблица 3.2

Периодическая система и строение электронных оболочек

n	K	L	M	N	O	P	Q	Эффективный заряд ядра Z*
	1	2	3	4	5	6	7	
l	s	sp	spd	spdf	spdf	sp d	s	
H	1							1,00
He	2							1,35
Li	2	1						1,26
Be	2	2						1,65
B	2	2 1						1,56
C	2	2 2						1,82
N	2	2 3						2,07
O	2	2 4						2,00
F	2	2 5						2,26
Ne	2	2 6						2,52
Na	2	2 6	1					1,85
Mg			2					2,25
Al			2 1					1,98
Si			2 2					2,32
P			2 3					2,72
S			2 4					2,62
Cl			2 5					2,95
Ar			2 6					3,24
K	2	2 6	2 6	1				2,25
Ca				2				2,68
Sc			1	2				2,78
Ti			2	2				2,82
V			3	2				2,82
Cr			5	1				2,80
Mn			5	2				2,94
Fe			6	2				3,04
Co			7	2				3,03
Ni			8	2				3,00
Cu			10	1				3,00
Zn			10	2				3,32
Ga			10	2 1				2,64
Ge			10	2 2				3,04
As			10	2 3				3,42
Se			10	2 4				3,38
Br			10	2 5				3,72
Kr			10	2 6				4,06
Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1			2,77
Sr					2			3,24
Y				1	2			3,47
Zr				2	2			3,58

Продолжение табл. 3.2

n	K	L	M	N	O	P	Q	Эффективный заряд ядра Z*
	1	2	3	4	5	6	7	
l	s	sp	spd	sp d i	sp d f	sp d	s	
Nb				4	1			—
Mo				5	1			3,69
Tc				6	1			—
Ru				7	1			3,77
Rh				8	1			3,77
Pd				10	0			—
Ag				10	1			3,73
Cd				10	2			4,07
In				10	2 1			3,26
Sn				10	2 2			3,67
Sb				10	2 3			3,96
Te				10	2 4			4,07
I				10	2 5			4,43
Xe				10	2 6			4,73
Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1		3,21
Ba						2		3,72
La					1	2		3,86
Ce				2		2		4,17
Pr				3		2		3,93
Nd				4		2		4,10
Pm				5		2		—
Sm				6		2		4,19
Eu				7		2		3,88
Gd				7	1	2		4,23
Tb				9		2		—
Dy				10		2		—
Ho				11		2		—
Er				12		2		—
Tm				13		2		—
Yb				14		2		4,35
Lu				14	1	2		—
Hf				14	2	2		—
Ta				14	3	2		—
W				14	4	2		4,62
Re				14	5	2		—
Os				14	6	2		—
Ir				14	7	2		—
Pt				14	9	1		4,87
Au				14	10	1		4,96
Hg				14	10	2		5,27
Tl				14	10	2 1		4,02
Pb				14	10	2 2		4,44
Bi				14	10	2 3		4,62

	K	L	M	N	O	P	Q	Эффективный заряд ядра Z^*
n	1	2	3	4	5	6	7	
l	s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d	s	
Po				14	10	2 4		—
At				14	10	2 5		—
Rn				14	10	2 6		5,34
Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1	—
Ra							2	4,37
Ac						1	2	—
Th						2	2	—
Pa					2	1	2	—
U					3	1	2	—
Np					4	1	2	—
Pu					5	1	2	—
Am					7		2	—
Cm					7	1	2	—
Bk					8	1	2	—
Cf					10		2	—
Es					11		2	—
Fm					12		2	—
Md					13		2	—
102(No)					14		2	—
Lw					14	1	2	—
Ku					14	2	2	—

Пояснение к первому периоду. Поскольку ион гелия He^+ является водородоподобным, энергия связи электрона в этом ионе дается формулой

$$E = hcR_{He} Z^2/n^2,$$

где $Z = 2$ — заряд ядра атома гелия, так что в ионе He^+ электрон связан в четыре раза сильнее, чем в атоме водорода.

Переходя от иона He^+ к нейтральному атому гелия, очевидно, уже нельзя считать, что энергия связи (одного) электрона по-прежнему будет описываться этой формулой. Так как электроны взаимно отталкиваются, то каждый из них ослабляет (экранирует) действие ядра на второй электрон. Поэтому в случае атома гелия вместо прежней формулы можно написать

$$E = h\nu = hcR_{He} \cdot Z_{n,l,эфф}^2/n^2,$$

где $Z_{n,l,эфф} < 2$ обозначает некоторый эффективный заряд ядра, который действует на один электрон со стороны ядра, экранированного другим электроном.

Заметим, однако, что, несмотря на кажущуюся простоту, концепция эффективного заряда на самом деле не так уж проста

и не вполне однозначна. Нетрудно понять, что при заданном состоянии одного электрона его экранирующее влияние на второй электрон вблизи атомного ядра минимально, а на больших расстояниях, наоборот, максимально. Поэтому $Z_{эфф}$ является, вообще говоря, функцией r , стремясь к $Z = 2$ вблизи ядра и $Z = 1$ на больших расстояниях, так что величина $Z_{эфф}$ будет различна для электрона в основном и возбужденном состояниях. (По этой причине $Z_{эфф}$ в нашей формуле снабжен индексами n и l .) Кроме того, числовое значение $Z_{эфф}$ зависит от способа его определения. Можно, например, определить $Z_{эфф} = \bar{Z}_{эфф}$ условием, что при двукратной ионизации атома гелия ($He \rightarrow He^{2+} + 2e^- + 1818 \text{ ккал/моль}$) затрачивается энергия $2 \cdot hc \cdot R_{He} \cdot \bar{Z}_{эфф}^2$. Сопоставляя эту энергию с энергией ионизации атома водорода: $H \rightarrow H^+ + e^- + 313 \text{ ккал/моль}$, которая равна $hc \cdot R_H$, получим

$$\frac{\text{Энергия ионизации } He \rightarrow He^{2+}}{\text{Энергия ионизации } H \rightarrow H^+} = \frac{1818}{313} = 2\bar{Z}_{эфф}^2 = 2 \cdot (1,7)^2,$$

откуда $Z_{эфф} = 1,7$.

С другой стороны, можно определить $Z_{эфф} = Z_{эфф}^*$ условием, что на однократную ионизацию атома гелия $He \rightarrow He^+$ затрачивается энергия $hc \cdot R_{He} \cdot Z_{эфф}^{*2}$. (Обычно $Z_{эфф}$ определяют именно так.) Тогда

$$\frac{\text{Энергия ионизации } He \rightarrow He^+}{\text{Энергия ионизации } He \rightarrow H^+} = \frac{566}{313} = Z_{1,0,эфф}^{*2} = 1,35^2,$$

откуда $Z_{эфф} = 1,35$.

Аналогичное сравнение энергий отрыва электронов с $2s$ - или с $2p$ -орбиталей для атома водорода и атома гелия в возбужденном состоянии $1s2s$ или $1s2p$ показывает, что эффективный заряд $Z_{эфф}^*$ для «внешнего» электрона довольно быстро стремится к единице по мере возбуждения электрона и составляет $Z_{2,0,эфф}^* = 1,08$ для атома гелия в $1s2s$ -состоянии и $1,03$ — в $1s2p$ -состоянии. Большая величина энергии связи

$$E = hcR_{He} \cdot Z_{1,0,эфф}^{*2} = hc \cdot R_{He} (1,35)^2$$

электрона в основном состоянии атома He ведет к повышенной стабильности этого атома; поэтому отрыв электрона от атома гелия связан со значительной затратой энергии. С другой стороны, два электрона на K -оболочке атома He так хорошо экранируют заряд его ядра, что атом гелия не обладает сродством к электрону. Поэтому атом гелия в химическом отношении инертен.

Укажем, наконец, что увеличение $Z_{эфф}^*$ у атома гелия по сравнению с атомом водорода ведет к относительному уменьшению

его размеров. Это следует из того обстоятельства, что асимптотика для радиальной части $\chi(r)$ собственной функции электрона определяется выражением $e^{-(Z_{\text{эфф}}^* r / na_0)}$. Заметим, что (как это видно из табл. 3.1) инертные газы всегда отличаются большими $Z_{\text{эфф}}^*$ и, следовательно, сравнительно малыми размерами, в то время как размеры атомов щелочных металлов в каждом периоде оказываются наибольшими.

Пояснение ко второму периоду. С атома лития, у которого появляется 2s-электрон, начинается заполнение L-оболочки. Соответствующий эффективный заряд ядра для 2s-электрона атома Li составляет $Z_{\text{эфф}}^* = 1,26$. Поскольку экранирование заряда ядра для 2s-оболочки слабее, чем для 2p-оболочки, второй L-электрон, появляющийся у атома бериллия, идет на завершение 2s-оболочки. Первые p-электроны появляются начиная с атома бора. Следующие L-электроны (в атомах углерода и азота) по принципу минимума энергии всегда занимают те состояния, в которых притягивающее действие ядра экранируется в минимальной степени. Поскольку для электронов в одном и том же p-состоянии заряд ядра экранируется в большей мере, чем для электронов в различных p-состояниях, второй и третий p-электроны стремятся занять пустые p-состояния. Вообще в изолированных атомах сначала происходит однократное заполнение состояний, причем все спины оказываются параллельными (правило Хунда [2]).*

Максимальное значение суммарного спина при этом для элементов второго периода достигается при трех p-электронах, т. е. у атома азота. Такая наполовину заполненная p-оболочка атома азота является особенно устойчивой, так что $Z_{\text{эфф}}^*$, а вместе с ним и энергия связи для атома N оказывается больше, чем для следующего за ним атома O с четырьмя p-электронами.

Такая повышенная устойчивость наполовину занятых оболочек является правилом и наблюдается также и во всех остальных периодах.

Пояснение к третьему периоду. В третьем периоде начинается заполнение M-оболочки, которое, однако, обрывается, когда оказываются заполненными ее 3s- и 3p-состояния. Аргон является инертным газом, хотя имеет пустые 3d-орбитали.

Пояснение к четвертому периоду. Четвертый период является первым из так называемых длинных периодов периодической системы. Он начинается с появлением у атомов калия и кальция соответственно одного и двух 4s-электронов, принадлежащих N-оболочке. Заполнение 3d-состояний M-оболочки начинается у скандия и продолжается далее у так называемых *переходных элементов*.

У хрома один из его двух 4s-электронов переходит в состояние 3d, завершая построение наполовину заполненной 3d-оболочки.

Аналогичным образом ведет себя атом меди, где полное комплектование 3d-оболочки осуществляется также путем перехода одного из 4s-электронов на 3d-уровень. Такое поведение атомов Cr и Cu, как уже было указано выше, объясняется стремлением атома приобрести наполовину или целиком заполненную оболочку.

Подобные соображения, кстати, объясняют и легкость образования ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , так как в обоих этих случаях образуется наполовину заполненная d-оболочка. Характер химической связи определяется многими факторами, поэтому атомы железа и марганца могут находиться и в других состояниях окисления.

Пояснение к пятому периоду. В пятом периоде начинается заполнение 5s-, а затем и 4d-оболочки. При этом конкуренция между s- и d-состояниями усиливается и случаи перехода 5s-электронов на 4d-уровни становятся чаще. Соответственно для элементов пятого периода чаще наблюдаются различные состояния окисления.

Пояснение к шестому периоду. После заполнения 6s-оболочки у атомов цезия и бария можно было бы ожидать заполнения 5d-оболочки. Однако в шестом периоде появляются еще и 4f-состояния, вступающие в конкуренцию с состояниями 5d. Соответственно у лантана появляется один 5d-электрон, а затем начиная с атома церия идет заполнение 4f-оболочки, причем с появлением первого f-электрона 5d-электрон изменяет свое состояние и становится вторым 4f-электроном атома церия. У следующих пяти элементов заполняются лишь f-состояния, и только у гадолиния, когда f-оболочка заполнена наполовину, его восьмой электрон опять переходит в 5d-состояние.

Валентность четырнадцати элементов от La до Yb, называемых *редкоземельными элементами*, равна, как правило, трем. Однако в тех случаях, когда у атома редкоземельного элемента имеется возможность образовать наполовину или полностью заполненную f-оболочку, наблюдается состояние окисления II или IV (например, Eu^{2+} и Tb^{4+}).

Пояснение к седьмому периоду. Дальнейшее построение периодической системы продолжается вплоть до *актинидов*, атомы которых могут находиться в разных состояниях окисления из-за сильно выраженной конкуренции 5f- и 6d-состояний. Это обстоятельство порождает значительные трудности в классификации актинидных элементов, так что электронную конфигурацию элементов начиная с берклия (табл. 3.1) вряд ли можно считать вполне достоверной.

Пояснения к первой и второй главной и побочной группам. Появление каждой новой s-оболочки в атомах щелочных метал-

лов ведет к значительному увеличению размеров атома, поскольку в выражении $e^{-Z_{\text{эфф}} r/na}$ главное квантовое число при этом изменяется на 1, а $Z_{\text{эфф}}$ относительно невелико. У следующих элементов каждого периода по мере увеличения атомного номера притяжение внешних электронов к ядру становится все сильнее, так что в направлении от щелочного металла к ближайшему инертному газу размеры атомов уменьшаются, хотя и не вполне монотонно. Наоборот, рассматривая последовательность щелочных или щелочноземельных металлов, можно обнаружить, что в этих рядах по мере увеличения атомного веса энергия ионизации уменьшается вполне монотонно (табл. 3.2).

Таблица 3.3

Энергия ионизации (ккал/моль)

Me \rightarrow Me ⁺ + e ⁻						
Me	E _{иониз}	Z* _{эфф}	Me	E _{иониз}	Z* _{эфф}	E _{иониз} [*] рассчитанная для водорода при n=1,2,...,7
H	313	1				313
Li	123,5	1,26				78,2
Na	117,7	1,85				34,8
K	99,5	2,25	Cu	177	3,00	19,6
Rb	95,8	2,8	Ag	174	3,73	12,5
Cs	89,2	3,2	Au	212	4,94	8,7
Fr						6,4
Be	213,7	1,65				
Mg	175,3	2,25				
Ca	140,3	2,68	Zn	216	3,33	
Sr	130,6	3,62	Cd	207	4,07	
Ba	119,6	3,70	Hg	242	5,28	

Me \rightarrow Me ²⁺ + 2e ⁻					
Ca	414		Zn	629	
Sr	384		Cd	595	
Ba	350		Hg	674	

Рассматривая, наконец, побочные подгруппы, необходимо отметить, во-первых, увеличение эффективных зарядов и потенциалов ионизации по сравнению с соответствующими элементами главных подгрупп и, во-вторых, иной характер зависимости этих величин от атомного номера. Как видно из табл. 3.2, у атомов щелочных и щелочноземельных металлов эффективный заряд и энергия ионизации убывают с ростом атомного номера. В то же время у атомов Au и Hg обе эти величины заметно больше, чем у атомов Cu и Zn.

Простая связь

4.1. Химическая связь в молекуле водорода

Переходя к теории химической связи, рассмотрим сначала химическую связь в одной из простейших молекул — молекуле водорода H₂. Последняя представляет собой систему из двух протонов A, B и двух электронов 1, 2, в которой следует учесть (рис. 4.1):

- притяжение электронов (1, 2) к ядрам (A, B);
- взаимное отталкивание электронов;
- взаимное отталкивание ядер.

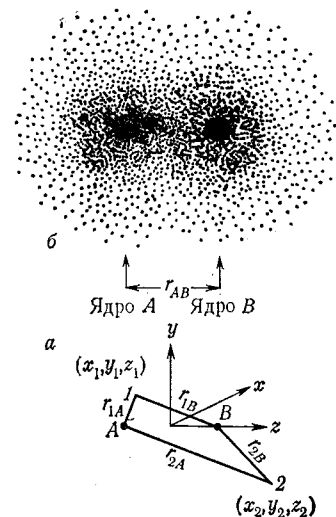


Рис. 4.1. а — координаты электронов 1 и 2 в молекуле H₂; б — распределение электронной плотности в молекуле H₂.

Соответствующее уравнение Шредингера запишется, таким образом, в виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m e^2 \left(E + \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \psi = 0,$$

где r_{1A} , r_{1B} , r_{2A} , r_{2B} — расстояния электронов от ядер, r_{12} — расстояние между электронами, а r_{AB} — расстояние между ядрами, которые будем считать неподвижными.

Точное решение подобной двухэлектронной задачи (как, впрочем, и всех многоэлектронных задач) невозможно, так что для описания химической связи в молекуле H_2 , как и во всех более сложных молекулах, необходимо использовать приближенные методы. Из таких приближенных методов описания химической связи наиболее широко известны два, один из которых, разработанный Гейтлером и Лондоном [1], а затем Полицом [2] и Слетером [3], называется *методом валентных связей* (ВС), а другой, разработанный Хундом [4] и Маллиkenом [5], — *методом молекулярных орбиталей* (МО).

Первый из этих методов в большей мере соответствует историческим традициям химии, вследствие чего в данной книге он будет использован чаще всего.

Переходя к изложению метода Гейтлера — Лондона, рассмотрим сначала два атома водорода на бесконечно большом расстоянии один от другого. Тогда электрон 1 атома А будет описываться $1s$ -функцией ψ_A этого атома, в то время как электрон 2 атома В будет описываться аналогичной функцией ψ_B . Будем считать, что электроны 1 и 2 движутся независимо один от другого, тогда волновая функция системы из двух электронов будет просто произведением $\psi_A(1)\psi_B(2)$ одноэлектронных волновых функций и можно попытаться найти энергию связи двух атомов в молекуле H_2 , подставив эту функцию в двухэлектронное уравнение Шредингера и уменьшая расстояние r_{AB} до нормального межатомного расстояния $H-H$ в молекуле водорода. Соответствующий расчет показывает, однако, что при подобном процессе должна была бы выделиться энергия порядка ≈ 5 ккал/моль, в то время как экспериментальное значение энергии связи в молекуле H_2 равно 103 ккал/моль. Источником подобной ошибки явилось неверное предположение о том, что электрон 1 всегда находится в атоме А, а электрон 2 — в атоме В. На самом деле электроны неразличимы, и наряду с решением $\psi_A(1)\psi_B(2)$ нужно было бы включить в рассмотрение второе решение $\psi_A(2)\psi_B(1)$, отличающееся от первого перестановкой электронов (обмен электронов). Нетрудно тогда заметить, что «истинной» двухэлектронной функцией, описывающей основное состояние системы из двух электронов в молекуле H_2 , будет линейная комбинация обоих решений: $\psi(1,2) = (1/\sqrt{2}) \{ \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) \}$, причем энергия связи молекулы H_2 будет определяться на 90% величиной «обменного» интеграла

$$K = \iint \psi_A(1)\psi_B(2) \left\{ -\frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} \right\} \psi_B(1)\psi_A(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

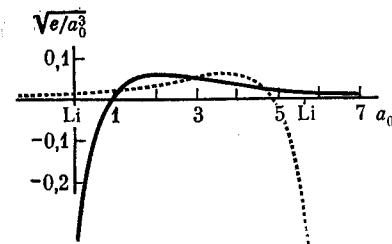
т. е. должна быть тем больше, чем больше взаимное перекрытие атомных функций ψ_A и ψ_B .

Можно показать, что при подобном виде координатной части двухэлектронной волновой функции спины электронов должны быть антипараллельны, в то время как параллельная ориентация спинов могла бы сочетаться лишь с координатной частью вида $(1/\sqrt{2}) \{ \psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2) \}$, которая отвечает не притяжению, а взаимному отталкиванию атомов.

Итак, как видно на примере молекулы $H-H$, метод Гейтлера — Лондона позволяет истолковать валентный штрих классической структурной теории как сокращенное обозначение пары электронов с антипараллельными спинами, которые спариваются с образованием двухцентровой двухэлектронной связи, координатная часть волновой функции которой имеет вид «симметризованного произведения» волновых функций связанных атомов.

Рассмотренный только что способ описания химической связи в молекуле водорода можно распространить на другие молекулы, из которых простейший случай, пожалуй, представляют собой двухатомные молекулы щелочных металлов. Эти молекулы весьма напоминают молекулу H_2 с той разницей, что в случае щелочных металлов в связи участвуют не $1s$ -, а $2s$ -, $3s$ - и т. д. электроны.

Заметим, что в силу наличия у всех ns -функций (при $n > 1$) узловых поверхностей эти функции перекрываются хуже, чем $1s$ -функции атомов водорода (рис. 4.2). Это обстоятельство ведет



Р и с. 4.2. Значения $2s$ -орбиталей атомов лития на линии, соединяющей их центры в молекуле Li_2 .

— $2s$ -орбиталь левого атома лития; - - - - $2s$ -орбиталь правого атома лития.

к снижению значений обменного интеграла K и тем самым способствует уменьшению энергии связи в молекулах Li_2 , Na_2 , ... по сравнению с молекулой водорода (табл. 4.1).

Примеры молекулы H_2 и молекул щелочных металлов показывают, как с точки зрения метода Гейтлера — Лондона описать химическую связь в общем случае многоатомной молекулы. Примем, что:

Таблица 4.1
Энергии связи и межатомные расстояния
в двухатомных молекулах щелочных металлов

Молекула	Энергия связи, ккал/моль	Атомное расстояние, А
H ₂	103	0,74
Li ₂	26	2,67
Na ₂	17	3,08
K ₂	12	3,92
Rb ₂	11	
Cs ₂	10	

а) химическая связь в молекуле может быть описана при помощи набора двухцентровых локализованных связей, соответствующих валентным штрихам классической структурной теории;

б) каждая двухцентровая двухэлектронная связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами, которой соответствует двухэлектронная волновая функция приведенного выше вида, где под ψ_A и ψ_B следует уже понимать волновые функции атомов, связанных данной связью.

Тогда, например, связь в молекуле PH₃ можно описать при помощи трех двухэлектронных функций вида

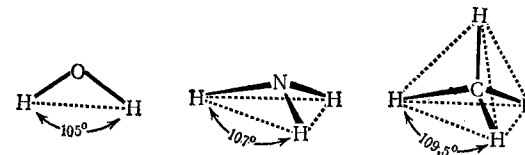
$$(1/\sqrt{2}) \{ \psi_P(1)\psi_H(2) + \psi_P(2)\psi_H(1) \},$$

где ψ_P — одна из трех валентных p -функций атома фосфора ($3s^2 3p^3$), а ψ_H — $1s$ -функция атома водорода. Аналогично связь в молекуле H₂S описывается в методе Гейтлера — Лондона двумя подобными функциями (третья p -орбиталь атома серы ($3s^2 3p^4$) занята неподеленной парой электронов и в связи не участвует). Заметим, что подобное описание химической связи в молекулах PH₃ и H₂S объясняет величины валентных углов в этих молекулах. Так как связи атомов серы и фосфора осуществляются за счет p -орбиталей, валентные углы H-S-H и H-P-H близки к прямым.

4.2. Гибридизация s - и p -состояний

Представление о гибридизации атомных функций возникает при попытке объяснить значения валентных углов в таких молекулах, как, например, H₂O, NH₃ или CH₄ (рис. 4.3). Хотя кислород и азот являются аналогами серы и фосфора, углы между связями в этих молекулах отнюдь не равны 90°, а составляют 105° для H₂O и 107° для NH₃. Еще более трудной проблемой яв-

ляется на первый взгляд объяснение структуры CH₄. В основном состоянии атом углерода ($1s^2, 2s^2 2p^2$) имеет два неспаренных p -электрона и поэтому, казалось, должен был быть двухвалентным элементом. На самом деле в молекуле CH₄ он образует четыре равноценные связи с углом 109°28' между ними (рис. 4.3).



Р и с. 4.3.

Для объяснения всех этих фактов в рамках теории Гейтлера — Лондона Полинг [6] ввел представление о гибридизации.

Полинг исходил при этом из следующих соображений. Возьмем уравнение Шредингера для электрона в атоме

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

и представим себе, что значения энергии E для s - и p -состояний совпадают между собой (как это имеет место в атоме H и водородоподобных ионах). Тогда вместо одного s - и трех p -состояний получим четырехкратно вырожденный энергетический уровень, причем любая линейная комбинация $\gamma\psi_s + \delta\psi_p$; $\gamma^2 + \delta^2 = 1$ атомных s - и p -функций также была решением уравнения Шредингера, отвечающим той же энергии.

Действительно, подставляя такую комбинацию в уравнение Шредингера, получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 (\gamma\psi_s + \delta\psi_p)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\gamma\psi_s + \delta\psi_p)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\gamma\psi_s + \delta\psi_p)}{\partial z^2} + \\ & + \frac{8\pi^2 m}{h^2} V (\gamma\psi_s + \delta\psi_p) = \\ & = \gamma \left\{ \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi_s \right\} + \\ & + \delta \left\{ \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi_p \right\} = \\ & = \gamma E \psi_s + \delta E \psi_p = E (\gamma\psi_s + \delta\psi_p), \end{aligned}$$

так что в этом случае можно было бы выбирать атомные функции, соответствующие такому четырехкратно вырожденному

s - p -уровню не только в виде «чистых» s - и p -орбиталей, но и в виде их любых линейных комбинаций.

Подобные комбинации (*гибридные функции*) можно было бы затем использовать для описания связей, что (как будет видно в дальнейшем) позволяет объяснить увеличение валентных углов в молекулах NH_3 и H_2O , четырехвалентное состояние углерода и многие другие аналогичные факты. Конечно, на самом деле в реальных атомах, таких, как атомы углерода, азота и кислорода, энергии s - и p -состояний не совпадают и образование гибридных функций сопровождается изменением энергии. Так, для образования четырех равноценных связей атом углерода должен из основного состояния $2s^2 2p^2$ перейти в валентное состояние $te_1 te_2 te_3 te_4$, где $te_1 \dots te_4$ — четыре *тетраэдрические* sp^3 -орбитали (см. ниже), что сопровождается затратой энергии ~ 160 ккал/моль.

Однако Полинг [6] предположил, что это обстоятельство не является слишком существенным, поскольку такая затрата энергии более чем компенсируется энергетическим выигрышем вследствие появления у атома углерода двух дополнительных связей, а также вследствие увеличения перекрывания орбиталей атома углерода с соответствующими орбиталями соседних атомов.

4.2.1. sp -Гибридизация

Рассмотрим сначала простейший случай гибридизации s - и одной p -орбитали (например, p_z) и образуем их линейные комбинации сначала с коэффициентами $\gamma = \delta = +1/\sqrt{2}$, а затем $\gamma = +1/\sqrt{2}$ и $\delta = -1/\sqrt{2}$:

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_z}), \quad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_z}).$$

Если пренебречь различием в радиальных частях s - и p -функций и учесть лишь их угловую зависимость, то гибридная функция будет иметь вид, приведенный на рис. 4.4. Как видно из рисунка, функция φ_+ обладает отчетливо выраженной «направленностью», так что соответствующее ей распределение заряда сконцентрировано справа от начала координат. Аналогичный характер имеет и функция φ_- (также нормированная и, очевидно, ортогональная к φ_+) с той разницей, что эта функция направлена в противоположную сторону.

Описанный случай sp -гибридизации имеет место в молекуле ацетилена. Каждый из двух атомов углерода, входящих в эту молекулу, переходя из основного состояния $2s^2 2p^2$ в валентное, образует две гибридные орбитали φ_+ и φ_- (см. рис. 4.5). Эти орбитали участвуют в образовании простых связей данного атома

углерода с другим атомом С, а также с атомом Н, как это показано на рис. 4.6, в то время как оставшиеся p_x - и p_y -орбитали участвуют в образовании так называемых π -связей между двумя атомами углерода (см. ниже).

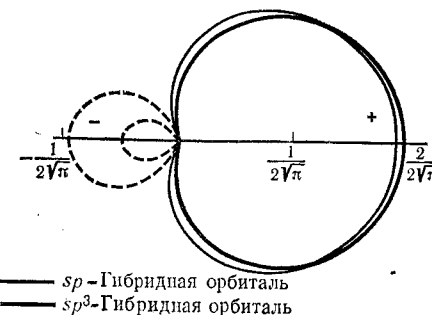


Рис. 4.4. Угловая зависимость гибридных sp - и sp^3 -функций.

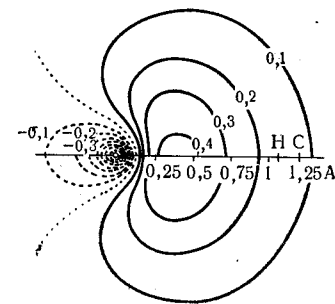
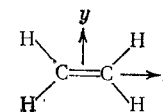


Рис. 4.5. Гибридная sp -функция атома углерода, рассчитанная в работе [7] по данным исследования [8].

На рисунке указано положение атомов углерода и водорода в молекуле ацетилена.

4.2.2. sp^2 -Гибридизация

Случай sp^2 -гибридизации, когда смешиваются одна s - и две p -функции (например, p_z и p_y), наблюдается в молекуле этилена:



(третья p -орбиталь в гибридизации не используется, а участвует в образовании π -связи). Соответствующие гибридные sp^2 -орбитали имеют вид

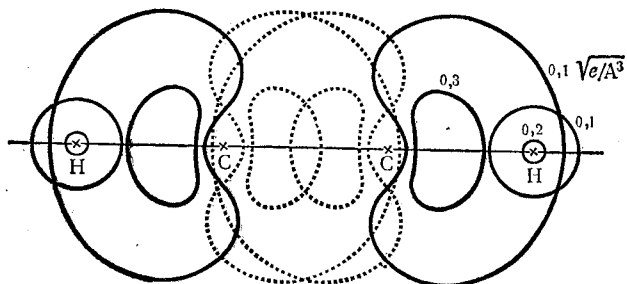
$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2} \psi_{p_z}), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y} \right), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y} \right), \end{aligned}$$

где нормировочный множитель $\frac{1}{\sqrt{3}}$, как всегда, получается из

условия нормировки

$$\int \varphi_n^2 d\tau = 1 \quad (n = 1, 2, 3).$$

Нетрудно заметить, что φ_1 -функция, подобно φ_+ -функции, направлена в сторону положительных значений оси z , а функции φ_2 и φ_3 эквивалентны функции φ_1 , но только повернуты по отношению к последней на 120° вокруг оси x . В этом довольно легко



Р и с. 4.6. Перекрывание $1s$ -орбитали атома водорода и гибридной sp -орбитали атома углерода в молекуле ацетилена.

убедиться, приняв во внимание, что $\psi_s + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y}$ представляет собой гибридную функцию, направленную в сторону положительных значений оси y . Если теперь к этой функции прибавить слагаемое $-(1/\sqrt{2})\psi_{p_z}$, то ось результирующей функции ψ_2 как раз и отклонится в сторону отрицательных значений оси z . Очевидно, эквивалентность φ_3 и φ_1 легко показать подобным же образом.

4.2.3. sp^3 -Гибридизация

Гибридизация s - и всех трех p -функций имеет место во всех алифатических соединениях с характерным для них тетраэдрическим расположением связей атома углерода, а также в таких молекулах, как CHAl_4 , SiHal_4 , SiH_4 , NH_4^+ и т. п. Соответствующие sp^3 -орбитали имеют следующий вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}),$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}),$$

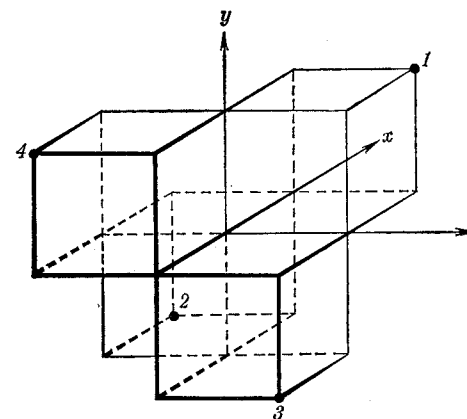
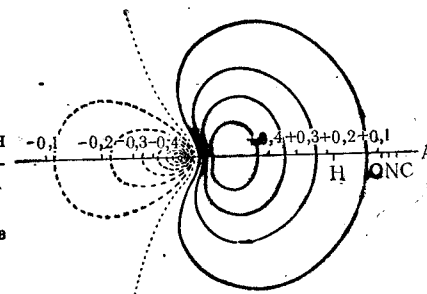
$$\varphi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

и обладают еще более резко выраженной направленностью, чем sp - и sp^2 -орбитали (рис. 4.4, 4.7).

Тот факт, что линейные комбинации приведенного выше вида действительно отвечают тетраэдрическим связям, нетрудно понять из рис. 4.8.

Р и с. 4.7. Гибридная sp^3 -функция атома углерода, рассчитанная в работе [7] по данным исследования [8].

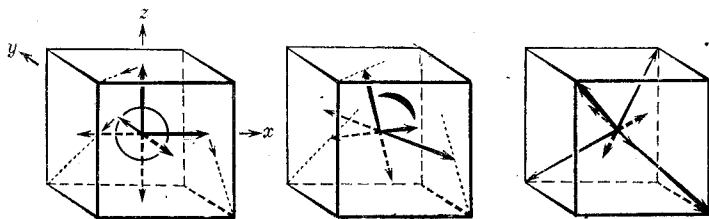
На рисунке указано положение атомов C, N, O и H для случая простой связи.



Р и с. 4.8. Ориентация четырех гибридных sp^3 -функций по отношению к декартовой системе координат x , y , z .

Действительно, в положительном октанте показанной на этом рисунке координатной системы функции ψ_s , ψ_{p_x} , ψ_{p_y} , ψ_{p_z} имеют одинаковые (положительные) знаки, так что их значения склады-

ваются и, следовательно, их сумма φ_1 будет иметь максимальную величину. Напротив, в противоположном октанте s -функция имеет положительный знак, в то время как все p -орбитали — отрицательный. Аналогично легко понять, что функция φ_4 принимает наибольшие возможные значения в октанте, который расположен на рис. 4.8 слева, сверху и спереди, а функции φ_2 и φ_3 в остальных двух приведенных на рис. 4.8 октантах. В итоге направления наибольшей концентрации электронной плотности для функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ будут совпадать с пространственными диагоналями этих октантов, которые образуют между собой тетраэдрические углы $109^\circ 28'$.



Р и с. 4.9. Постепенный переход от одной s - и трех p -орбиталей (слева) к четырем гибридным sp^3 -функциям (справа). Направление функций обозначено стрелками (см. текст).

Необходимо, наконец, сделать еще одно замечание. До сих пор были рассмотрены такие виды гибридизации, в которых все гибридные функции являлись равноценными. Однако путем гибридизации чистых атомных функций можно описывать и неравноценные связи. Если, например, изменить коэффициенты в приведенных выше выражениях для sp^2 -орбиталей, скажем уменьшив в трех функциях примесь s -состояния и увеличив эту примесь в четвертой функции, то получатся четыре неравноценные функции, три из которых имеют более ярко выраженный p -характер, в то время как четвертая больше напоминает чистую s -орбиталь (см. рис. 4.9).

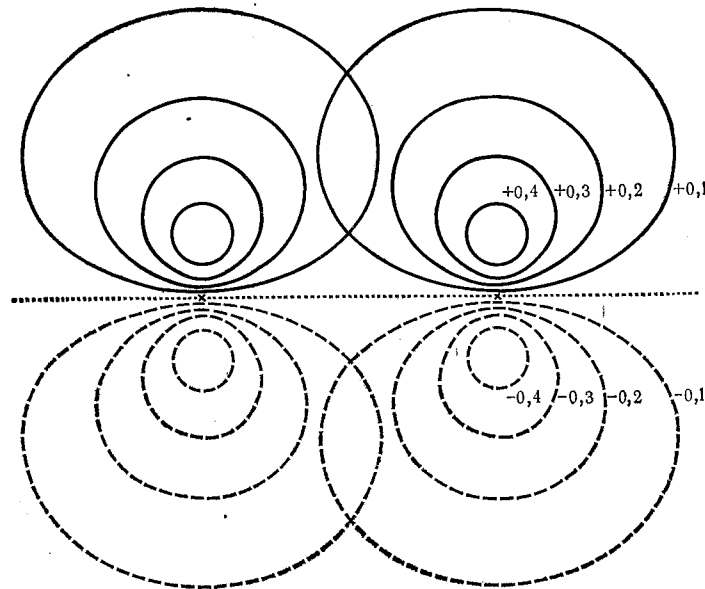
Подобные случаи неравноценных гибридных функций имеют место в молекулах аммиака и воды, где углы между связями равны соответственно 108 и 105° и являются промежуточными между тетраэдрическим углом и углом 90° , характерным для чистых p -орбиталей.

Таким образом, молекулы H_2O и NH_3 можно представить в виде нескольких искаженных тетраэдров, две (или три) вершины которых заняты присоединенными атомами H , а две (или одна) вершины — неподеленными парами электронов.

Системы с кратными связями

5.1. Двойные связи

До сих пор были рассмотрены лишь простые связи, для которых распределение заряда обладает цилиндрической симметрией по отношению к линии, соединяющей атомы (так называемые σ -связи). Однако наряду с подобными связями атомы могут образовывать связи и некоторых других типов. При рассмотрении, например, молекулы этилена было уже указано на то обстоятельство, что система σ -связей в этой молекуле образуется только за счет $2s$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей атомов C (и, конечно, $1s$ -орбиталей атомов H). Две $2p_x$ -орбитали атомов C , перпендикулярные плоскости молекулы, в таких σ -связях не участвуют и могут, как это было замечено Хюккелем [1], перекрываясь своими «боками», образовать еще одну дополнительную связь между атомами углерода (рис. 5.1). Такая связь называется π -связью, а участ-

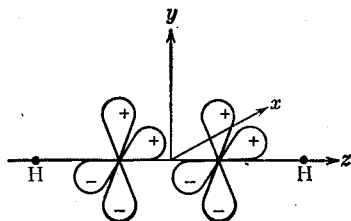


Р и с. 5.1. Перекрывание π -орбиталей двух атомов углерода [7, 8] в молекуле этилена.

вующие в ней электроны — π -электронами. Так как перекрывание p -функций в π -связи не так велико, как перекрывание соответствующих волновых функций в σ -связи, π -связь между атомами С слабее, чем σ -связь, и разрывается сравнительно легче. Это проявляется в повышенной реакционной способности молекулы этилена.

5.2. Тройные связи

Одним из простейших примеров тройной связи является тройная связь $C\equiv C$ в молекуле ацетилена. Как уже было сказано, при образовании гибридных sp -орбиталей у обоих атомов С мо-



Р и с. 5.2. π -Связи в молекуле ацетилена.

лекулы ацетилена остаются по две p -орбитали, не принимающие участия в гибридизации. Эти p -орбитали перпендикулярны к оси симметрии молекулы и образуют систему из двух взаимно перпендикулярных π -связей (рис. 5.2), так что в результате два атома С в молекуле C_2H_2 связаны тремя связями — одной σ -связью и двумя π -связями. Увеличение сил взаимодействия между углеродными атомами при переходе от простой связи к двойной и тройной иллюстрируется табл. 5.1.

Таблица 5.1

Атомные расстояния в случае кратных связей (в ангстремах)

C—C	1,54	N—N	1,40
C=C	1,32	N=N	1,20
C≡C	1,20	N≡N	1,09

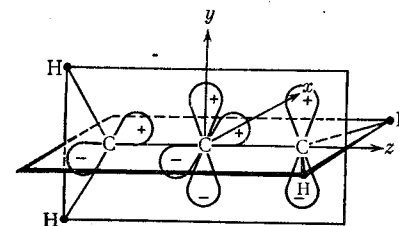
Тройная связь, аналогичная связи $C\equiv C$ в молекуле ацетилена, существует между атомами азота в молекуле N_2 . Подобно связи $C\equiv C$, такая связь короче и прочнее двойной и тем более простой связи между атомами азота (табл. 5.1).

5.3. Кумулированные кратные связи.

Суперпозиция валентных структур

Простейший случай образования так называемых кумулированных связей имеет место в молекуле аллена. σ -Остов этой молекулы образован гибридными sp^2 -орбиталями концевых и sp -

орбиталями среднего атомов углерода. В образовании π -связей в этом случае могут участвовать как p_x -, так и p_y -электроны среднего атома С. Для образования этим атомом π -связи с двумя соседними атомами необходимо, чтобы для одного из концевых атомов С в связи участвовала p_x -, а для другого p_y -орбиталь. Поэтому (в силу перпендикулярности p_y - и p_x -орбиталей) концевые группы CH_2 располагаются в молекуле аллена во взаимно перпендикулярных плоскостях, как это показано на рис. 5.3. В итоге молекулу аллена можно рассматривать как сильно растянутый тетраэдр, а у соответствующих ее производных должна обнаруживаться оптическая активность, что подтверждается опытом. Получив



Р и с. 5.3. π -Связи в молекуле аллена.

представление о связи в аллене, можно теперь перейти к изучению молекулы окиси углерода. Как видно из рис. 5.4, из 16 валентных электронов этой молекулы 8 участвуют в образовании σ -связей, так что для остальных 8 электронов остаются еще 6 p -орбиталей, четыре из которых участвуют в образовании двух π -связей. Оставшиеся две p -орбитали (на рис. 5.4 они заштрихованы) оказываются занятыми двумя неподеленными парами электронов, в то время как четыре участвуют в образовании системы π -связей.

При этом, как видно из рис. 5.4, имеется несколько возможностей, которые будут рассмотрены в предположении, что одна неподеленная пара находится у одного, а другая — у другого атома О. Уже в этом случае возможны две эквивалентные алленоподобные системы π -связей (рис. 5.4, z , d). Каждая из этих алленоподобных структур отвечает некоторой (многоэлектронной) волновой функции, причем нет, очевидно, никаких оснований предпочесть одну из них. Можно показать, что в этих условиях решение нашей задачи дается линейной комбинацией обеих функций, взятых с одинаковыми коэффициентами, и отвечает, так сказать, суперпозиции обеих алленоподобных структур.

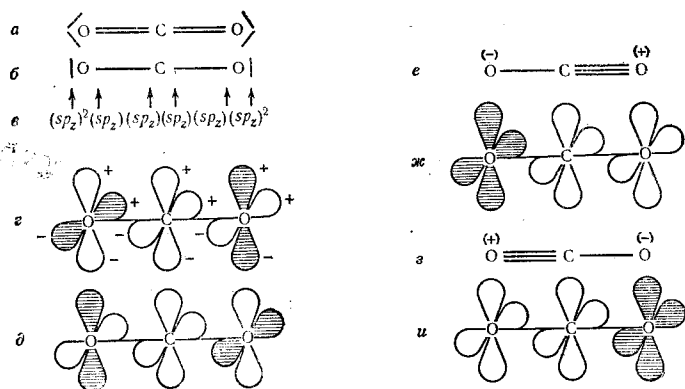
При этом образование такой комбинации сопровождается понижением энергии системы, которое проявляется в укорочении межатомного расстояния (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Расстояния между атомами углерода и кислорода (в ангстремах)

	1,43 (C—O расстояние в эфире)
	1,22 (C—O расстояние в кетонах)
	1,15 (C—O расстояние в CO ₂)

Кроме структур алленоподобного типа, для молекулы окиси углерода возможны структуры с одной простой и одной тройной связью, в которых обе неподеленные пары находятся у одного

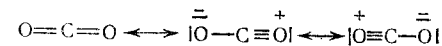
Рис. 5.4. Валентные структуры в молекуле CO₂.

a — структурная формула молекулы CO₂; *б, в* — система σ -связей; *г, д* — две «алленовые» структуры; *е — и* — валентные структуры с простыми связями. Орбитали, занятые неподеленной парой электронов, здесь и в следующих рисунках заштрихованы.

атома O (рис. 5.4). Таких структур две, и волновые функции, соответствующие этим структурам, тоже участвуют в суперпозиции. Поскольку, однако, все атомы в молекулах стремятся по возможности сохранить электронейтральность (принцип электронейтральности Полинга [2]), учет подобных ионных структур дает значительно меньшее понижение энергии, так что две последние структуры (вернее, отвечающие им волновые функции)

входят в результирующую волновую функцию с относительно меньшими весами.

Итак, изучение связи в молекуле окиси углерода с точки зрения метода Гейтлера — Лондона привело к идее суперпозиции валентных структур (мезомерии или резонанса в терминологии Полинга) [3, 4]. В соответствии с этой идеей любая система, для которой нельзя написать единственную валентную схему, описывается суперпозицией всех возможных для нее валентных структур, подобно тому как молекула CO₂ описывается суперпозицией трех структур вида

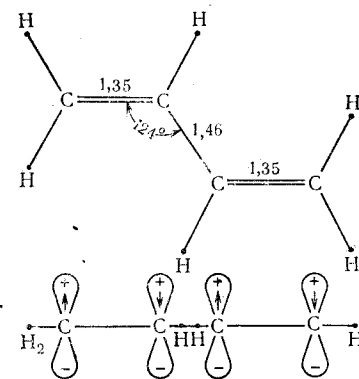


Другими простыми примерами такого же рода являются ионы N₃⁻ (азид-ион) и NO₂⁺ (нитрил-ион), изоэлектронные молекуле CO₂.

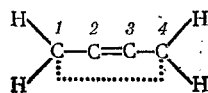
Заметим, наконец, что еще до возникновения квантовой механики, вложившей физическое содержание в идею суперпозиции валентных структур, само представление о мезомерии было развито исходя из интуитивных соображений для объяснения свойств органических молекул в работах Тиле [5], Ингольда [6], Арндта и Айстерта [7—9].

5.4. Сопряженные связи

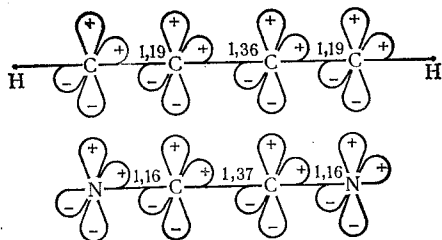
Валентные углы при атомах 2, 3 в молекуле бутадиена (рис. 5.5) близки к валентным углам при атомах C в молекуле этилена, и

Рис. 5.5. π -Связи в молекуле бутадиена.

это, естественно, позволяет рассматривать подобный продукт соединения двух этильных радикалов как систему с двумя двойными и одной простой связью. Однако если считать, что связи между атомами 1, 2 и 3, 4 являются двойными, а центральная связь C_2-C_3 простой, то соответствующие межатомные расстояния должны были бы равняться 1,32 и 1,54 А, в то время как на самом деле длина «двойной» связи в молекуле бутадиена оказывается равной 1,35 А, а «простой» — 1,46 А. Такое явление объясняется тем обстоятельством, что наряду с валентной структурой, показанной на рис. 5.5, возможна и другая отвечающая спариванию p -орбиталей для атомов 2, 3 и 1, 4 в соответствии с формулой:



Ввиду практического отсутствия перекрывания p -орбиталей для первого и четвертого атомов углерода вторая структура энергетически менее выгодна по сравнению с первой и поэтому представлена с незначительным весом. Однако благодаря этой структуре средняя связь все же приобретает в известной мере двоесвязный характер, в то время как обе крайние связи, напротив, несколько ослабляются.



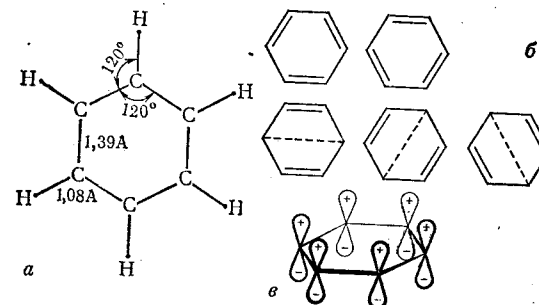
Р и с. 5.6. π -Связи в диацетилене и в дидициане.

Аналогичное явление существует также в системах с сопряженными тройными связями, в таких, как диацетилен и дидициан (см. рис. 5.6). В обеих молекулах расстояние $C-C$, отвечающее простой связи, укорочено до 1,36 и 1,37 А соответственно.

5.5. Ароматические соединения

Теория ароматических соединений является одним из наиболее ярких примеров использования метода ВС, хотя необходимость описания молекулы бензола одновременно несколькими структурными формулами была указана еще Кекуле и Дьюаром.

Как уже было отмечено, с точки зрения метода ВС такое описание означает, что истинная волновая функция для стационарного состояния молекулы бензола является суммой нескольких функций, каждая из которых отвечает определенной схеме спаривания валентных электронов системы. В случае молекулы

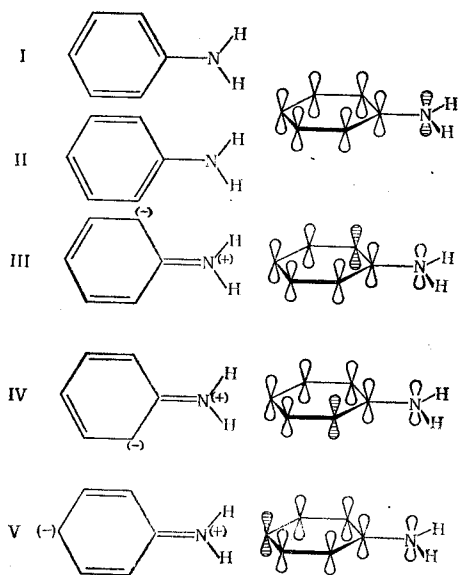


Р и с. 5.7. Молекула бензола: а — геометрия молекулы; б — структуры Кекуле и Дьюара; в — p -орбитали в молекуле бензола.

C_6H_6 можно, очевидно, представить пять простейших схем спаривания ее шести p -электронов, которые отвечают двум структурам Кекуле и трем структурам Дьюара (рис. 5.7). При этом три структуры Дьюара представлены в полной волновой функции с меньшими весами, чем две структуры Кекуле, поскольку 1,4-связь в структурах Дьюара имеет в значительной мере формальный характер ввиду незначительности перекрывания соответствующих p -орбиталей. Однако эти структуры все же вносят свой вклад, способствуя повышению стабильности молекулы бензола, в которой расстояние между соседними атомами углерода равно 1,39 А, т. е. оказывается даже короче, чем полусумма простой и двойной связей, равная 1,43 А.

Рассмотрим теперь какое-нибудь производное бензола, например анилин (рис. 5.8), в котором атом азота с его неподделенной парой электронов находится преимущественно в валентном состоянии $(sp^2)^3p^2$, хотя в молекуле анилина с определенным весом представлена также структура с атомом азота в состоянии $(sp^3)^5$.

Для простоты, однако, ограничимся рассмотрением структур только первого типа. Таких структур, очевидно, насчитывается пять, часть из которых имеет «бензольный», а часть «хиноидный» характер, что объясняет основные свойства анилина. Действительно, в структурах с III по V атом азота отдает один электрон одному из атомов углерода бензольного ядра, причем между атомами азота и соседним атомом углерода образуется двойная связь,

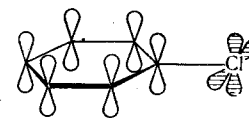


Р и с. 5.8. Пять валентных структур в молекуле анилина.

а сам атом азота приобретает положительный заряд, что уменьшает его основность. При этом отрицательный заряд локализуется в бензольном кольце либо в *орто*-, либо в *пара*-положении по отношению к атому азота. Это объясняет ориентирующую роль амино-группы при замещениях в цикле.

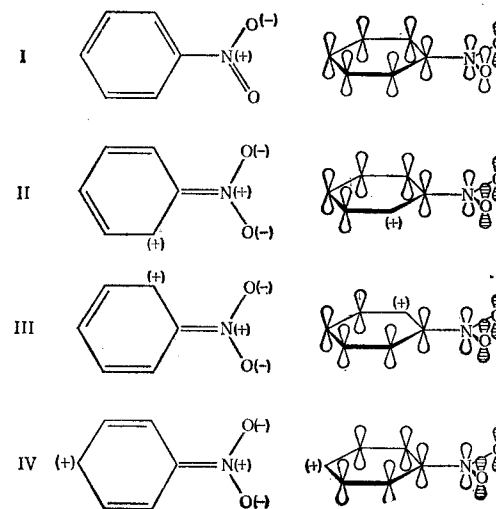
Если в анилине амино-группу заменить атомом хлора, то этот атом образует в направлении связи две гибридные sp -функции, одна из которых участвует в образовании σ -связи, а другая оказывается занятой неподеленной парой электронов (рис. 5.9). Две другие неподеленные пары атома хлора занимают его p -орбитали. Одна из этих p -орбиталей, которая располагается в плоскости кольца, не может взаимодействовать с π -электронами кольца, как это следует уже из соображений симметрии. К такому взаимодей-

ствию способна только p -орбиталь, располагающаяся перпендикулярно кольцу. Это приводит к такой ситуации, которая наблюдается в молекуле анилина. Напротив, нитро-группа в качестве заместителя приводит к образованию других валентных структур (рис. 5.10). Из пяти электронов атома азота три идут на образо-



Р и с. 5.9. Валентные p -орбитали в молекуле хлорбензола.

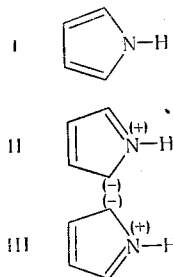
вание гибридных sp^2 -связей, которые связывают атом азота с двумя атомами кислорода и бензольным кольцом. При этом еще один электрон неподеленной пары атома азота может перейти к одному



Р и с. 5.10. Валентные структуры нитробензола.

из атомов кислорода, который благодаря этому приобретает отрицательный заряд, в то время как оставшийся у атома азота другой p -электрон вместе с неспаренным p -электроном второго атома кислорода образуют связь. Это дает две валентные структуры (по-

сколько атомы кислорода могут меняться ролями), к которым нужно добавить еще две структуры Кекуле для бензольных колец, так что в итоге получаются четыре возможные структуры. Кроме этих структур, возможны структуры, когда атом азота образует двойную связь с соседним атомом углерода. При этом на одном из атомов С бензольного кольца (в *орто*- или *пара*-положении по отношению к нитро-группе) появляется плюс, а оба



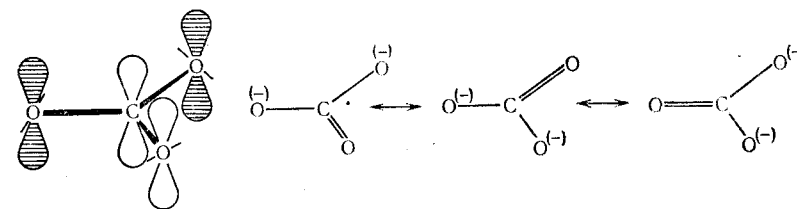
Р и с. 5.11. Валентные структуры пиррола.

5.6. Применение метода валентных связей для описания простых неорганических соединений

Рассмотрим, наконец, еще один типичный пример применения метода ВС, теперь уже в неорганической химии. Комплексные ионы CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} и молекула BF_3 представляют собой изоэлектронные системы. Поэтому для этих молекул имеет место один и тот же набор валентных структур. Разберем случай карбонат-иона (рис. 5.12).

Каждый атом кислорода в этом ионе образует две гибридные *sp*-функции. Одна из них используется в σ -связи с атомом углерода, который сам находится в состоянии гибридизации sp^2 . Другая гибридная *sp*-орбиталь не участвует в связи и занята одной из двух неподеленных пар электронов атома кислорода. Вторая его неподеленная пара занимает ту *p*-орбиталь, которая лежит в плоскости молекулы. Из оставшихся трех *p*-орбиталей трех атомов О карбонат-иона, перпендикулярных плоскости молекулы, две также

заняты неподеленными парами, а третья — неспаренным *p*-электроном, который участвует в образовании π -связи вместе с четвертым валентным *p*-электроном атома углерода (рис. 5.12).



Р и с. 5.12. Валентные структуры карбонат-иона.

Так как три атома кислорода в ионе CO_3^{2-} равноправны, то имеются три возможные валентные структуры подобного типа. Поэтому порядок связи между атомами С и О равен $1\frac{1}{3}$, так что расстояние С—О находится где-то посередине между расстояниями, отвечающими простой и двойной связям (см. табл. 5.3).

Таблица 5.3

Межатомные расстояния для связей С—О и N—О

Расстояния, отвечающие связям	С—О, А	
	С—О, А	N—О, А
В анионе CO_3^{2-} или соответственно NO_3^-	1,29	1,22
Простая связь	1,43	1,36 (NH_2OH)
Двойная связь	1,22	1,15 (NOCl)

Образование молекулы H_2CO_3 ведет к утрате группой CO_3^{2-} способности к резонансу, поскольку ионы водорода H^+ присоединяются к определенным атомам кислорода. Это обстоятельство объясняет нестойкость свободной угольной кислоты.

Все приведенные выше примеры достаточно хорошо иллюстрируют применение метода ВС для описания π -связей в молекулах, образуемых атомами второго периода. Применение метода ВС к простым соединениям, образуемым атомами третьего и дальнейших периодов, не будет здесь рассмотрено, так как проблема π -связей в подобных соединениях не является особенно важной.

π -Связи, образуемые более тяжелыми атомами, непрочны вследствие плохого перекрытия *p*-орбиталей, как это видно,

например, из рис. 5.13, показывающего перекрытие $p\pi$ -орбиталей вдоль двойной связи $C=S$ в молекуле одного производного тиомочевины. Поэтому молекулы соответствующих соединений имеют склонность к полимеризации с заменой двойных связей

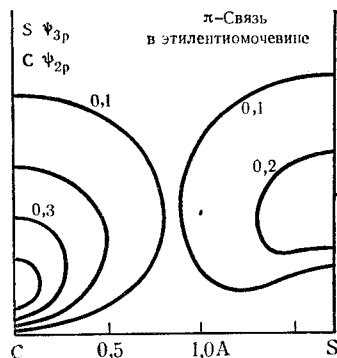


Рис. 5.13. Перекрытие $p\pi$ -орбиталей вдоль двойной связи $C=S$ в молекуле этилтиомочевины [7, гл. 4; 10].

системой простых. Так, CS_2 еще существует в виде устойчивых мономерных молекул, в то время как CSe_2 и CTe_2 легко полимеризуются. Аналогичным образом SO_2 существует в виде мономера в газовой фазе, а SeO_2 и TeO_2 при комнатной температуре — твердые вещества.

Применение метода валентных связей для описания комплексных соединений

6.1. Гибридизация s - и p -состояний

Перейдем теперь к рассмотрению комплексных соединений, сначала с точки зрения метода ВС, развитой в предыдущем разделе. Рассмотрим прежде всего вопрос о гибридизации валентных орбиталей центрального атома, которая тесно связана со стереохимией.

Для ряда комплексных ионов, таких, как $[ClO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, характерно тетраэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома. Поскольку при этом центральный атом имеет валентные s - и p -орбитали, подобная конфигурация естественно связана с sp^3 -гибридизацией атомных функций центрального атома.

Гибридизация sp^2 в случае тяжелого центрального атома встречается, по всей вероятности, редко. Соответствующая ей тригональная координация (несколько, правда, искаженная) обнаружена, например, в полимере $K[Cu(CN)_2]$ (рис. 6.1), как это было показано в работе [1]. Состояние sp -гибридизации характерно главным образом для соединений тяжелых элементов первой и второй побочных подгрупп, таких, как $H_3C-Zn-CH_3$, и для соответствующих соединений кадмия и ртути. Такое состояние центрального атома встречается также в молекулах $ZnCl_2$ (в парах), $HgCl_2$ и в ионах $[CuCl_2]^-$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$. ($HgCl_2$ существует в виде молекул даже в растворе.) К такому же типу веществ относится соединение таллия $[H_3C-Tl-CH_3]^+Cl^-$.

Различие между поведением элементов подгруппы цинка и щелочноземельных металлов обусловлено различием в эффективном заряде ядра. Для атома цинка энергия перехода $Zn(4s^2 \rightarrow 4sp)$ довольно мала (95 ккал/моль) по сравнению с энергией ионизации $Zn \rightarrow Zn^{2+}$, составляющей 629 ккал/моль, и такое же положение

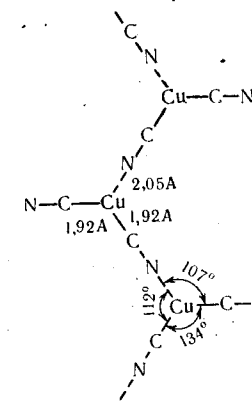


Рис. 6.1. Геометрия $[Cu(CN)_2]_n^-$ -цепи в $K[Cu(CN)_2]$.

имеет место для атома ртути: $\text{Hg}(6s^2-6sp) = 115^5 \text{ ккал/моль}$, $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} = 674 \text{ ккал/моль}$.

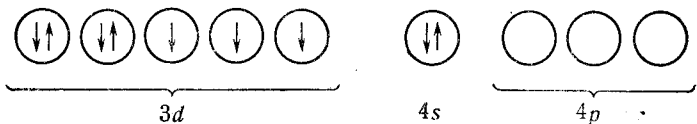
Большая величина энергии, необходимой для ионизации атома, препятствует возникновению ионной связи, так что электроны остаются в совместном владении атома металла и неметаллических атомов, причем sp -гибридизация волновых функций атома металла требует весьма незначительной затраты энергии. Соответствующие энергии возбуждения для атомов Ca и Ba [$\text{Ca}(4s^2 \rightarrow 4sp) = 44 \text{ ккал/моль}$ и $\text{Ba}(6s^2 \rightarrow 6sp) = 37 \text{ ккал/моль}$] также малы, однако в этом случае значительно меньше и энергия ионизации: ($\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$) = 444 ккал/моль и ($\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) = 350 ккал/моль. Поэтому для щелочноземельных металлов связь имеет в значительной мере ионный характер, а склонность к sp -гибридизации слишком слаба, чтобы заметно сказываться на структуре. Подобная гибридизация проявляется лишь в изолированных молекулах, таких, как CaCl_2 и BaCl_2 (существующих в парах), и имеющих вследствие sp -гибридизации линейную форму.

Заметим, наконец, что в том случае, когда лиганды имеют неподеленные пары электронов, а атом металла — пустые p - или d -орбитали (как это имеет место, например, для молекулы HgCl_2), линейная форма молекулы стабилизируется благодаря дополнительным слабым π -связям, возникающим за счет неподеленных пар электронов лигандов и пустых орбиталей центрального атома.

6.2. Гибридизация s , p и d -состояний

При рассмотрении связи в комплексных ионах с точки зрения метода ВС удобно исходить из электронной конфигурации центрального атома в соответствующем состоянии ионизации.

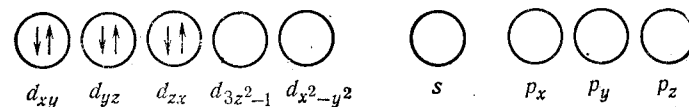
Рассмотрим, например, комплексный ион гексаминкобальта $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, в котором роль центрального атома будет играть ион Co^{3+} . Атом кобальта имеет электронную конфигурацию $3d^7 4s^2$.



Поэтому изолированный ион Co^{3+} имеет конфигурацию $3d^6$, которую (в соответствии с правилом Хунда) можно представить следующим образом:



Чтобы описать образование комплекса, возьмем теперь такое состояние этого иона, в котором все его d -орбитали либо свободны, либо заняты парами электронов:



(Такое состояние аналогично в некотором смысле валентному $sprrr$ -состоянию атома углерода с той разницей, что переход в нем сопровождается не распариванием, а спариванием спинов.) Из шести пустых орбиталей иона Co^{3+} , показанных выше, можно образовать шесть гибридных d^2sp^3 -функций, отвечающих шести связям с NH_3 -группами, которые возникают за счет неподеленных пар шести атомов N. Поскольку комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ имеет форму октаэдра, такие гибридные d^2sp^3 -орбитали должны быть направлены вдоль осей x , y и z , причем все орбитали должны быть эквивалентны. Нетрудно показать, что требуемыми свойствами обладают следующие линейные комбинации s -, p - и $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2-1} -орбиталей:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s + \sqrt{3} p_z + \sqrt{2} d_{z^2-1} \right) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s - \sqrt{3} p_z + \sqrt{2} d_{z^2-1} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Направлены} \\ \text{по оси } z \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s + \sqrt{3} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2-1} + \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right) \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s - \sqrt{3} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2-1} + \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Направлены} \\ \text{по оси } x \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s + \sqrt{3} p_y - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2-1} - \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right) \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(s - \sqrt{3} p_y - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2-1} - \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Направлены} \\ \text{по оси } y \end{array}$$

Пренебрегая (как и в рассмотренном ранее случае гибридизации s - и p -функций) различием в радиальных частях s -, p - и d -функций, нетрудно построить диаграмму, представляющую угловую зависимость гибридной d^2sp^3 -орбитали. Такая диаграмма приведена на рис. 6.2, и из нее видно, что «степень направленности» d^2sp^3 -орбиталей весьма велика.

Каждая из описанных шести гибридных орбиталей в комплексном ионе $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ участвует в связи, образуемой за счет неподеленной пары электронов молекулы аммиака. Если считать, что эта связывающая электронная пара принадлежит в равной мере атомам азота и кобальта, то следовало бы приписать атому кобальта в ионе $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ отрицательный заряд $3-$. На самом деле, конечно, заряд на атоме кобальта отнюдь не равен такой величине (поскольку каждая связывающая электронная пара частично смещена к атому N), однако, насколько велико это смещение, трудно

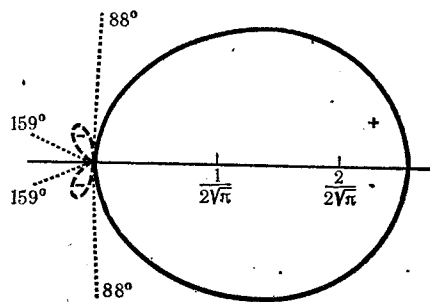


Рис. 6.2. Угловая зависимость для гибридной d^2sp^3 -орбитали.

сказать. Несмотря на то что для конкретности речь шла о гексамине трехвалентного кобальта Co(III) , все сказанное выше имеет более общий характер и в равной мере относится к σ -связям в любом октаэдрическом комплексе Co(III) , а также в аналогичных комплексах Fe(II) , Ni(IV) и Pt(IV) .

Рассмотрим теперь важный случай, когда наряду с σ -связями в октаэдрическом комплексе возможны структуры с π -связями между центральным атомом и лигандами. Типичным примером подобных комплексов являются цианидные комплексы $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$ и т. п. Фрагмент одного из них показан на рис. 6.3, изображающем неподеленную пару d_{xy} -электронов атома кобальта и две p_x -орбитали, участвующие в образовании π -связи в группе CN.

Поскольку один из двух d_{xy} -электронов атома кобальта может перейти к атому азота, то наряду с валентной структурой (рис. 6.3, а) возможна структура б с двойной связью между атомами углерода и кобальта (отметим, что в образовании дополнительной связи принимает участие лишь та d -функция, которая не участвует в образовании гибридных d^2sp^3 -орбиталей).

Другая аналогичная структура с двойной связью между атомом кобальта и этим же атомом углерода осуществляется за счет второй p -орбитали атома углерода, лежащей в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, так что в результате получаем для иона $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ большое число возможных валентных структур с двойными связями $\text{Co}=\text{C}$, объясняющих повышенную устойчивость циано-комплексов.

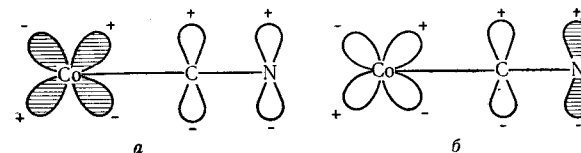
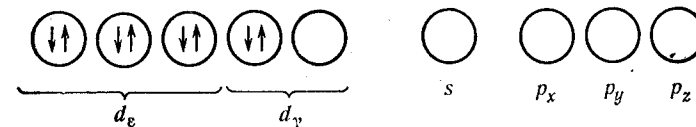


Рис. 6.3. π -Связи в ионе $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Рассмотрим, наконец, случай плоских квадратных комплексов, примером которых является ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Аналогично предыдущему случаю для иона $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, будем исходить из иона Ni^{2+} , электронную конфигурацию которого представим следующим образом:



Поскольку в ионе тетрацианикеля лиганды образуют вокруг центрального атома правильный квадрат, то необходимо из имеющихся в распоряжении пустых орбиталей построить гибридные функции, направленные соответствующим образом. Такими свойствами обладают dsp^2 -орбитали, которые получаются из $d_{x^2-y^2}$, p_x , p_y и s -функций (функции p_z и d_{3z^2-1} не используются) и имеют следующий вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} (s + \sqrt{2} p_x + d_{x^2-y^2}),$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} (s - \sqrt{2} p_x + d_{x^2-y^2}),$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (s + \sqrt{2} p_y - d_{x^2-y^2}),$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (s - \sqrt{2} p_y - d_{x^2-y^2}).$$

Эти функции участвуют в образовании системы простых связей иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Кроме того, для иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, как и для иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, существуют структуры с двойными связями, которые образуются следующим образом. Как видно из рис. 6.4. комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет d_{xy} -орбиталь, лежащую в плоскости комплекса и занятую неподеленной парой электронов. За счет этой пары атом кобальта может образовать дополнительную π -связь с каждым из атомов углерода всех четырех циано-групп. Аналогичным образом возникают π -связи за счет взаимодействия d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей атома Со с p_z -орбиталями атомов С с той разницей, что каждая из этих d -орбиталей может участвовать в связи с p -орбиталями не четырех, а только двух атомов С. Четвертая из занятых неподеленными парами d -орбиталей атома кобальта — d_{3z^2-1} -орбиталь в образовании π -связей не участвует, так как она является четной, а p_z -орбиталь — нечетной функцией.

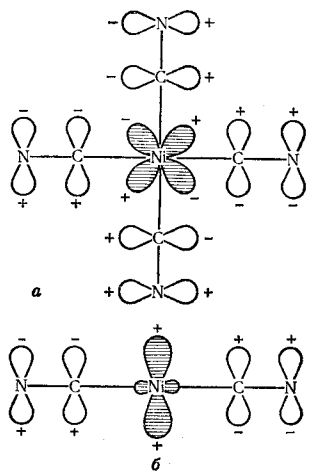


Рис. 6.4. а — π -связи в ионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; б — различие в симметрии d_{3z^2-1} и p_z -орбиталей.

Итак, для всех рассмотренных комплексов характерно то обстоятельство, что связь в этих комплексах может быть описана при помощи системы двухцентровых связей (образованных за счет гибридных функций центрального атома), к которым иногда добавляются дополнительные π -связи. Подобный тип связи сближает эти комплексы с органическими соединениями, что привело к относительно раннему развитию теории таких комплексов, впервые предложенной Полингом и развитой в дальнейшем Гартманом и Ильзе. Однако необходимо отметить, что существуют комплексы, которые даже приблизительно нельзя описать этим образом. Такими комплексами являются комплексные ионы, имеющие неспаренные электроны (так называемые высокоспиновые комплексы), которые могут быть адекватно рассмотрены лишь в рамках метода молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей

7.1. Молекула водорода

До сих пор химическая связь рассматривалась методом ВС, в основе которого лежит допущение, что связь в молекуле может быть описана при помощи одной или нескольких валентных структур, причем каждому валентному штриху в этих структурах отвечает пара электронов с противоположными спинами.

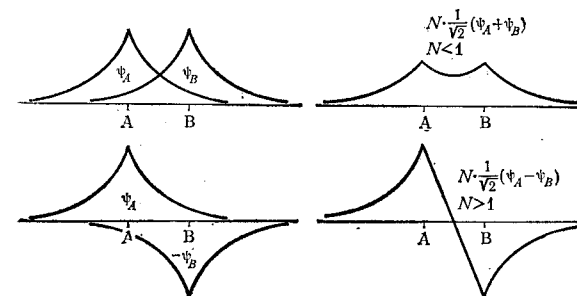


Рис. 7.1. Возникновение связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей молекулы водорода из атомных $1s$ -орбиталей.

Наряду с этим методом существует, как уже было отмечено, другой метод описания химической связи, который был предложен Хундом [1] и Маллиkenом [2] и называется *методом молекулярных орбиталей* (метод МО). В методе МО каждый электрон рассматривается как принадлежащий всей молекуле в целом, так что представление об отдельных валентных связях в этом случае, вообще говоря, несправедливо. Рассмотрим метод МО сначала для двухатомных молекул, где сущность метода можно изложить проще всего.

Возьмем два атома А и В (рис. 7.1) с валентными электронами 1 и 2 и рассмотрим поведение одного из таких электронов, скажем 1. Когда он находится недалеко от ядра атома А, то его поведение описывается атомной функцией ψ_A . Аналогично, когда он находится вблизи ядра атома В, его поведение описывается функцией

ψ_B (см. рис. 4.1). Таким образом, движение электрона в молекуле АВ можно описать посредством молекулярной орбитали, которую приближенно можно представить суммой

$$\Psi_+ = N_+ (\psi_A + \psi_B).$$

Такой же функцией описывается поведение и электрона 2 молекулы, если, конечно, его спин антипараллелен спину электрона 1.

Для молекулы водорода функции ψ_A и ψ_B являются атомными 1s-орбиталями обоих атомов Н, и образующаяся из этих функций молекулярная орбиталь приведена в верхней части рис. 7.1.

Распределение электронной плотности в молекуле дается тогда соотношением

$$\Psi_+^2 = N_+^2 (\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B).$$

Наличие в последнем выражении слагаемого $2\psi_A\psi_B$ ведет к увеличению электронной плотности в пространстве между атомами. Этот избыток отрицательного заряда связывает положительно заряженные атомные ядра, и поэтому приведенная выше молекулярная орбиталь называется *связывающей*.

Наряду со связывающей существует и *разрыхляющая* молекулярная орбиталь. Она имеет вид

$$\Psi_- = N_- (\psi_A - \psi_B).$$

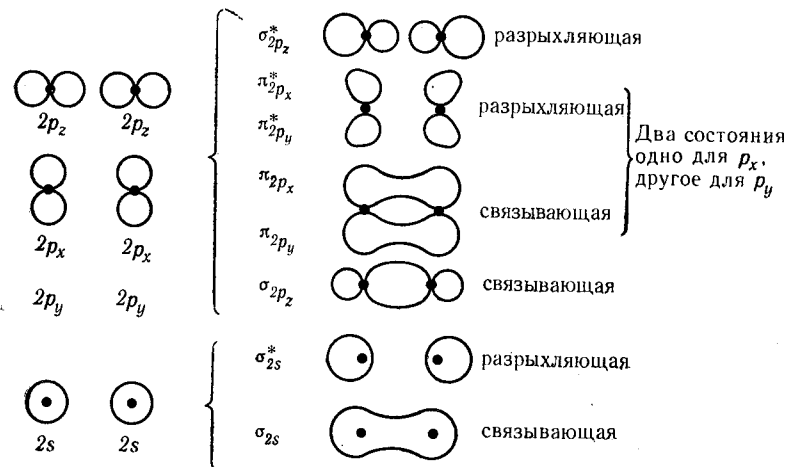
Такой вид молекулярной орбитали приводит (как показано в нижней части рис. 7.1) к уменьшению электронной плотности в пространстве между ядрами, что, напротив, является причиной отталкивания ядер.

В случае молекулы водорода подобное разрыхляющее состояние оказывается незанятым, поскольку оба валентных электрона молекулы могут одновременно находиться в связывающем состоянии. Однако в случае молекулярного иона He_2^+ , который возникает в газовом разряде, третий электрон вынужден занять разрыхляющий уровень. Это обстоятельство значительно уменьшает прочность связи в ионе He_2^+ по сравнению с молекулой H_2 . Два электрона в разрыхляющем состоянии вообще полностью нейтрализуют действие двух связывающих электронов. Поэтому два атома гелия не могут соединиться в молекулу, как это имеет место в случае других инертных газов.

7.2. Двухатомные молекулы, состоящие из легких атомов

Для дальнейшего ознакомления с методом молекулярных орбиталей рассмотрим последовательность молекулярных систем: N_2^+ , N_2 , O_2^+ , O_2 , O_2^- , F_2 , Ne_2 (рис. 7.2).

В образовании МО в каждой из этих молекул участвуют 2s- и 2p-орбитали обоих составляющих молекулу атомов.



Р и с. 7.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали в молекулах, состоящих из двух атомов с s- и p-электронами.

Обозначим различные молекулярные орбитали буквами σ , π , δ и т. п. в соответствии с их поведением при поворотах вокруг оси молекулы (такое поведение зависит, очевидно, от вида атомных функций, из которых построена данная МО), а разрыхляющую орбиталь в отличие от связывающей обозначим звездочкой (например, σ_{2z}^*). Тогда схема энергетических уровней двухатомной молекулы вместе с соответствующими им МО примет вид, приведенный на рис. 7.2.

Подобно тому как это имеет место в молекуле водорода, две атомные 2s-орбитали дают две МО — одну связывающую и одну разрыхляющую. Поскольку в изолированном атоме 2s-электроны связаны гораздо прочнее, чем 2p-электроны, обе σ_{2s} -орбитали энергетически расположены ниже, чем МО, построенные из 2p-функций.

Дальше следует ряд состояний, отвечающих МО типа σ_{2pz} и π_{2p} . Обе 2p_z-орбитали также образуют одну глубоколежащую свя-

зываются и одну разрыхляющую орбитали, отвечающие самому высокому энергетическому уровню в молекуле. Обе p_z -орбитали обладают цилиндрической симметрией по отношению к оси молекулы, т. е. относятся к σ -типу. Напротив, две $2p_y$ - или $2p_x$ -орбитали образуют по две МО, каждая из которых имеет узловую плоскость, проходящую через ось симметрии молекулы.

Последовательно заполняя электронами полученные описанным образом восемь энергетических уровней двухатомной молекулы, составим табл. 7.1. В ней за порядок связи принята полуразность числа электронов в связывающих и разрыхляющих состояниях, что отвечает обычному представлению в химии о простых, двойных и тройных связях. В последней колонке табл. 7.1 приведена энергия диссоциации молекулы (в электронвольтах), которая в общем изменяется параллельно порядку связи.

Таблица 7.1

Молекулярные орбитали и их заполнение электронами в двухатомных молекулах

	σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p_z}	π_{2p_y} π_{2p_x}	$\pi^*_{2p_y}$ $\pi^*_{2p_x}$	$\sigma^*_{2p_z}$	Число электронов		Порядок связи	$E_{дисс.}$ эв
							связывающих	разрыхляющих		
N_2^+	2	2	1	2+2	—	—	7	2	2,5	6,4
N_2	2	2	2	2+2	—	—	8	2	3	7,4
O_2^+	2	2	2	2+2	1	—	8	3	2,5	6,3
O_2	2	2	2	2+2	1+1	—	8	4	2	5,1
F_2	2	2	2	2+2	2+2	—	8	5	1,5	
F_2^+	2	2	2	2+2	2+2	—	8	6	1	1,6
Ne_2	2	2	2	2+2	2+2	2	8	8	0	0

Другой интересной особенностью приведенной в табл. 7.1 схемы заполнения уровней является парамагнетизм молекулы O_2 , поскольку по правилу Хунда два самых «внешних» электрона в этой молекуле располагаются по одному на двух орбиталях $\pi^*_{2p_x}$, $\pi^*_{2p_y}$ так, что их спины остаются неспаренными.

Заметим, что с точки зрения метода Гейтлера — Лондона парамагнитные свойства O_2 необъяснимы.

7.3. Молекула метана

Рассмотрим метод молекулярных орбиталей еще на двух примерах — молекулах метана и бензола.

Пусть атомные $1s$ -функции четырех атомов водорода H_1, H_2, H_3, H_4 в молекуле CH_4 будут $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, а атомные функции атома С будут s, p_x, p_y, p_z . Тогда молекулярные орбитали $\Psi_1 \dots \Psi_4$

в молекуле CH_4 будут иметь вид следующих комбинаций атомных функций (рис. 7.3):

$$\Psi_1 = \left[N_C s + N_H \frac{1}{\sqrt{4}} (+\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) \right],$$

$$\Psi_2 = \left[N'_C p_x + N'_H \frac{1}{\sqrt{4}} (+\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) \right],$$

$$\Psi_3 = \left[N''_C p_y + N''_H \frac{1}{\sqrt{4}} (-\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) \right],$$

$$\Psi_4 = \left[N'''_C p_z + N'''_H \frac{1}{\sqrt{4}} (+\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) \right],$$

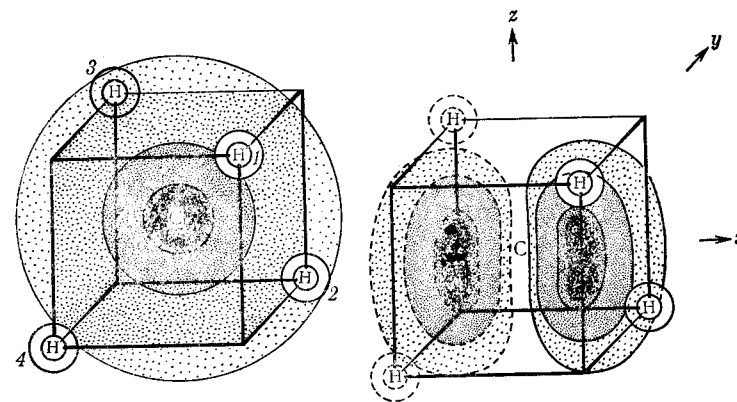


Рис. 7.3. Молекулярные орбитали в молекуле метана.

где N_C, N'_C, N_H и N'_H — нормирующие множители. На четырех МО Ψ_i ($i=1, \dots, n$) как раз и размещаются все восемь валентных электронов молекулы CH_4 .

7.4. Система π -электронов в бензоле

Если при рассмотрении молекулы бензола ограничиться только ее π -электронами, то из шести атомных $2p_z$ -функций ψ_1, \dots, ψ_6 шести атомов углерода можно построить шесть молекулярных орбиталей Ψ_1, \dots, Ψ_6 (рис. 7.4). Эти МО имеют следующий вид:

$$\lambda = 0$$

$$\Psi_1 = N_1 (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6),$$

$$\lambda = 1$$

$$\Psi_2 = N_2 \left(\sqrt{2} \psi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_2 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_3 - \sqrt{2} \psi_4 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_5 + \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_6 \right),$$

$$\bar{\lambda} = 1$$

$$\Psi_3 = N_3 \left(0 + \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_2 + \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_3 + 0 - \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_5 - \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_6 \right),$$

$$\lambda = 2$$

$$\Psi_4 = N_4 \left(\sqrt{2} \psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_2 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_3 + \sqrt{2} \psi_4 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_5 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_6 \right),$$

$$\bar{\lambda} = 2$$

$$\Psi_5 = N_5 \left(0 + \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_2 - \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_3 + 0 + \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_5 - \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_6 \right),$$

$$\lambda = 3$$

$$\Psi_6 = N_6 (\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6)$$

и могут быть представлены общей формулой

$$\Psi_j = N_j \sum_{k=1}^6 \left. \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} (\lambda \varphi_k) a_j \psi_k,$$

где значения углов φ_k указаны на рис. 7.4, на котором также указано положение узловых плоскостей для каждой МО.

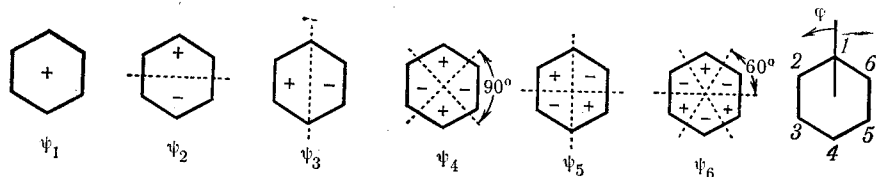


Рис. 7.4. Узловые плоскости для молекулярных орбиталей в молекуле бензола.

Легко понять, что МО Ψ_2 и Ψ_3 (как и МО Ψ_4 и Ψ_5) имеют одну и ту же энергию, так что для молекулы C_6H_6 в π -приближении получим два однократных и два дважды вырожденных уровня. При этом в основном состоянии орбитали Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 являются занятыми и на каждой из них находится по два π -электрона молекулы C_6H_6 . МО орбитали Ψ_5 , Ψ_6 и Ψ_7 , напротив, свободны. Они отвечают возбужденным состояниям молекулы, в которых электроны переходят на уровни, соответствующие этим МО.

Семь кристаллографических координатных систем

Так как в дальнейших главах будет рассматриваться преимущественно строение кристаллических веществ, необходимо сказать несколько слов о системах координат, при помощи которых описывается положение атомов в решетке кристалла.

В зависимости от симметрии, которой обладает кристалл, удобно использовать одну из семи описываемых ниже систем координат.

Простейшим типом встречающихся в кристаллографии систем координат является приведенная на рис. 8.1 так называемая *кубическая* система координат, естественно возникающая при изучении структур типа каменной соли. Как видно из рис. 8.1, эта система (с тремя взаимно перпендикулярными осями и одинаковыми единицами масштаба $a = b = c$ вдоль всех осей) соответствует обычной декартовой системе координат (рис. 8.2, а).

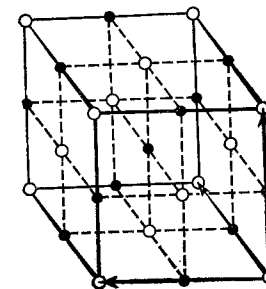


Рис. 8.1. Система координат для описания решетки поваренной соли.

Если в системе координат с взаимно перпендикулярными осями выбрать единицу масштаба вдоль третьей оси (c), отличающуюся от двух других единиц масштаба ($a = b$), то получится так называемая *тетрагональная* система координат (рис. 8.2, б).

Гексагональная система характеризуется двумя осями с одинаковыми единицами масштаба ($a = b$), образующими между собой угол 120° , и третьей осью с единицей масштаба $c \neq a$, перпендикулярной первым двум (рис. 8.2, в).

Ромбоэдрической называют систему, в которой все три единицы масштаба равны (a), но оси координат не перпендикулярны между собой, а образуют некоторый угол ($\alpha \neq 90^\circ$) (рис. 8.2, г).

Ромбической называется система координат, в которой все оси взаимно перпендикулярны, но все три единицы масштаба различны ($a \neq b \neq c$) (рис. 8.2, д).

Из ромбической системы координат легко получить *моноклинную*, в которой все оси также имеют масштабы различной длины ($a \neq b \neq c$), но при этом ось a образует с осью c угол $\beta \neq 90^\circ$ (хотя ось b по-прежнему перпендикулярна осям a и c ; рис. 8.2, е).

Наконец, *триклинная* система имеет три оси с различными масштабами ($a \neq b \neq c$), причем образуемые этими осями углы также различны ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$) (рис. 8.2, ж).

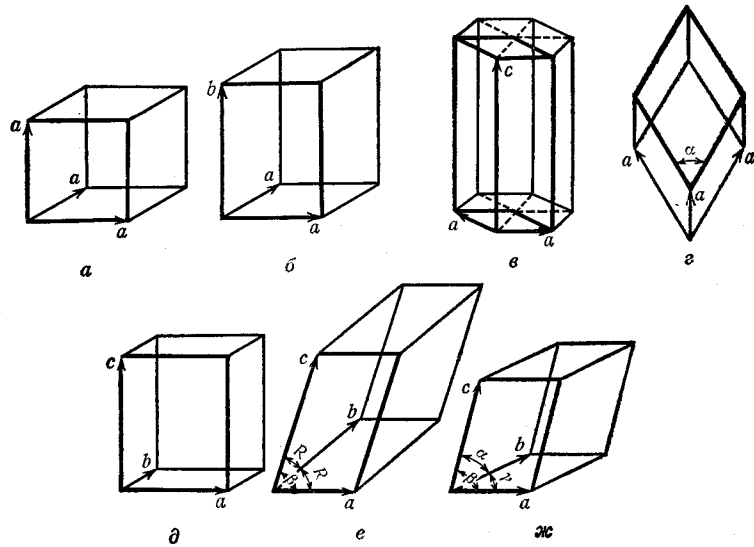


Рис. 8.2. Системы координат для описания кристаллических решеток: а — кубическая; б — тетрагональная; в — гексагональная; г — ромбоэдрическая; д — ромбическая; е — моноклинная; ж — триклинная.

Параметры, необходимые для полного описания кристаллографической системы координат, называют *константами решетки*. Краткая характеристика семи кристаллографических систем координат с указанием отвечающих каждой системе констант решетки дана в табл. 8.1.

Если на единичных векторах a , b , c кристаллографической системы координат построить (единичный) параллелепипед, то весь кристалл можно представить как совокупность таких идентичных и одинаково ориентированных в пространстве параллелепипедов, без промежутков заполняющих весь занятый кристаллом объем. Такой единичный параллелепипед называют *элементарной ячейкой* кристалла.

Таблица 8.1

Семь кристаллографических систем координат

Рисунок	Кристаллографическая система координат	Отличительные признаки системы	Константы решетки
8.1, а	Кубическая	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a
8.1, б	Тетрагональная	$a=b; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, c
8.1, в	Гексагональная	$a=b; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$	a, c
8.1, г	Ромбоэдрическая	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma$	a, α
8.1, д	Ромбическая	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, b, c
8.1, е	Моноклинная	$\alpha=\gamma=90^\circ$	a, b, c, β
8.1, ж	Триклинная		$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

После выбора координатной системы положение любой точки внутри элементарной ячейки описывается заданием трех ее координат. Так, начало координат определяется координатами $\{000\}$ (т. е. $x = 0, y = 0, z = 0$), а три точки на осях координат, расстояния от которых до начала координат равны соответствующим единицам масштаба, имеют координаты $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$. Аналогично атомы натрия, расположенные в плоскости ac , приведенной на рис. 8.1 структуры NaCl , имеют координаты $\{1/200\}$, $\{001/2\}$, $\{101/2\}$ и $\{1/201\}$. Любое направление в решетке кристалла характеризуется вектором, отложенным от начала системы координат. Этот вектор описывается координатами его конечной точки, которые принято заключать в квадратные скобки [...]. Направления телесных диагоналей элементарной ячейки, таким образом, обозначаются как $[111]$ или $[1-1,1]$ и т. д. (рис. 8.3), причем

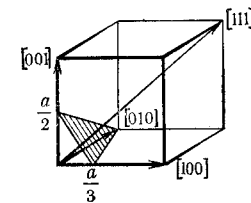


Рис. 8.3. Векторы направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$ и $[111]$, а также плоскость (312) в кубической решетке.

вместо $[1, -1, 1]$ обычно пишут более кратко: $[\bar{1}11]$. Положение какой-либо плоскости в кристаллической решетке задается числами, обратными длинам отрезков, которые она отсекает на трех осях координат. Так, плоскость, точки пересечения которой с осями имеют координаты $\{1/300\}$, $\{010\}$ и $\{001/2\}$, задается тремя числами (312) (рис. 8.3). При этом круглые скобки указывают,

что числа описывают положение плоскости, а не прямой. Три числа (hkl) в круглых скобках называются *индексами Миллера* плоскости, причем кратные индексы Миллера, например (426) и (213), очевидно, характеризуют параллельные плоскости. Семейства плоскостей, параллельных граням элементарной ячейки, характеризуются индексами (100), (010) и (001) (так как каждая такая плоскость пересекается с двумя из трех осей координат лишь в бесконечности).

Несмотря на то что все кристаллы обладают трехмернопериодической структурой, они могут значительно отличаться характером связи атомов между собой. Структура, в которой можно выделить отдельные группы атомов (молекулы), такие, что связь между атомами каждой молекулы прочнее, чем между атомами разных молекул, называется *молекулярной структурой*.

В других структурах можно выделить цепи, образованные атомами (например, в гексагональном селене), или слои (ромбоэдрический мышьяк). Такие структуры соответственно называют *цепочечными* или *слоистыми*. Наконец, существуют структуры, в которых атомы связаны в трехмерный каркас, такой, что в нем не существует ни атомных групп (молекул), ни цепей или слоев. Такие структуры называются *координационными структурами*. Примерами координационных структур является структура алмаза, каменной соли или кубические плотнейшие упаковки атомов, характерные для ряда металлов.

Структуры элементов (типы А)

С этой главы начинается систематическое описание структуры конкретных кристаллов. При этом будет использована следующая (хотя и несколько устаревшая) классификационная схема, в которой различные вещества классифицируются по стехиометрическому составу и атомной структуре (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Тип	Соединение	Пример
A	Элементы	Mg
B	AB	NaCl
C	AB ₂	CaF ₂
D	A _n B _m	Al ₂ O ₃
E	Более чем с двумя сортами атомов без явно выраженных атомных группировок	BaTiO ₃
F	C группировками из двух или трех атомов	NaNO ₂
G	C группировками из четырех атомов	Na ₂ CO ₃
H	C группировками из пяти атомов	Na ₂ SO ₄
L	Сплавы	Амальгамы
M	Твердые растворы	NaCl/AgCl
S	Силикаты	Al ₂ SiO ₅

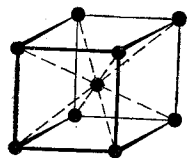
9.1. Структуры металлов

Элементы, которые в периодической системе стоят между группой щелочных металлов и цинком, кристаллизуются большей частью в одном из следующих трех типов структур.

9.1.1. Кубическая объемноцентрированная решетка; структура типа вольфрама (тип A2)

В структуре типа A2 атомы расположены в вершинах и в центре каждой элементарной ячейки (рис. 9.1). При этом атом в центре ячейки принадлежит полностью этой элементарной ячейке, в то время как 8 атомов в ее вершинах принадлежат ей только

на $\frac{1}{8}$. Поэтому число атомов Z , приходящихся на такую элементарную ячейку, равно 2. Так как все атомы в вершинах элементарной ячейки идентичны, для описания подобной структуры достаточно указать координаты двух атомов: в начале координат и в центре ячейки ($\{000\}$ и $\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$).



Р и с. 9.1. Кубическая объемноцентрированная решетка.

В структуре типа A2 кристаллизуются*:

1. Щелочные металлы**: Li, Na, K, Rb, Cs.
2. Тяжелые щелочноземельные металлы: Ca, Sr, Ba.
3. Актиниды: U, Np, Pu.
4. Элементы IV побочной подгруппы: Ti, Zr, Hf (при температуре выше 882, 870 и 1750° соответственно).
5. Элементы V побочной подгруппы: V, Nb, Ta.
6. Элементы VI побочной подгруппы: Cr, Mo, W.
7. Железо до температуры 906° (α -Fe) и от 1404° до температуры плавления 1530° (δ -Fe).

9.1.2. Кубическая гранецентрированная решетка (кубическая плотнейшая упаковка); структура типа меди (тип A1)

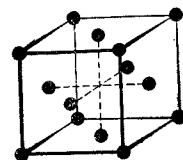
В структуре типа A1 атомами заняты вершины и центры граней кубической элементарной ячейки (рис. 9.2), так что на каждую такую ячейку приходится 4 атома ($\frac{8}{8}$ атомов в вершинах и $\frac{6}{2}$ в центрах граней). К важнейшим веществам, кристаллизующимся по типу A1, относятся: Ca, Sr, Al, γ -Fe (906—1404 °C), β -Co, β -Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Pb**.

Гранецентрированная кубическая решетка отвечает кубической плотнейшей упаковке шаров. В плотноупакованном плоском слое шаров каждый шар окружен шестью другими по правильно-му шестиугольнику (рис. 9.3). Если на первый слой (A) уложить

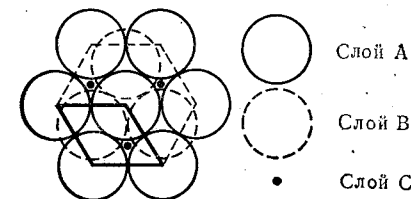
* Вещества, имеющие одну и ту же кристаллическую структуру, называются *изотипными*.

** Подчеркнутый символ элемента означает существование также и других модификаций.

второй слой (B), то шары слоя B (обозначенные на рис. 9.3 пунктиром) будут укладываться в углубления между шарами слоя A. Однако они могут занять лишь половину таких углублений. Поэтому третий слой C (на рис. 9.3 обозначенный точками) может

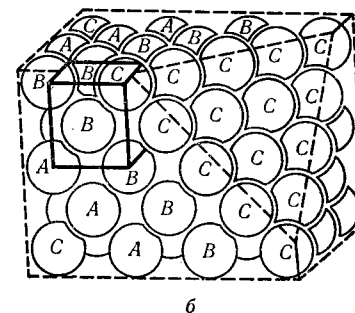
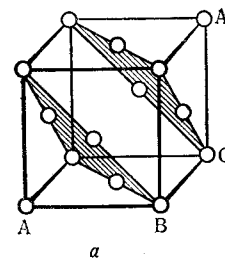


Р и с. 9.2. Кубическая гранецентрированная решетка.



Р и с. 9.3. Структура плотноупакованного слоя и расположение слоев в кубической плотнейшей упаковке.

поместиться на слое B так, что будет заполнять только те углубления в слое B, которые находятся над оставшимися незаполненными углублениями слоя A.



Р и с. 9.4. Структура и последовательность слоев (ABC) в кубической плотнейшей упаковке.

а — перпендикулярно направлению $[111]$; б — перпендикулярно направлению $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Продолжая эту последовательность слоев ABC ABC ..., получим кубическую гранецентрированную структуру (рис. 9.4, а, б). Как видно из этого рисунка, слои, образующие всю упаковку, перпендикулярны направлению пространственной диагонали ячейки так, что плотнейшая кубическая упаковка шаров может быть разделена на слои четырьмя разными способами соответственно четырем телесным диагоналям элементарной ячейки.

При высоком давлении некоторые металлы, кристаллизующиеся обычно в менее плотной кубической объемноцентрированной решетке, приобретают более плотную гранецентрированную решетку. Так, цезий при 41 кбар* приобретает гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку (Cs_{II} , $a = 5,984 \text{ \AA}$), причем при 42 кбар константа решетки внезапно опять уменьшается (Cs_{III} , $a = 5,800 \text{ \AA}$ [1]).

9.1.3. Гексагональная плотнейшая упаковка; структура типа магния (тип A3)

Если плотноупакованные слои из шаров идут один за другим в последовательности АВАВ (рис. 9.5, а), то возникает не кубическая, а гексагональная плотнейшая упаковка. На элементарную ячейку подобной структуры приходится два атома с координатами $\{000\}$ и $\{2/3, 1/3, 1/2\}$. Чтобы продемонстрировать сходство гексагональной и кубической плотнейших упаковок, последняя показана на рис. 9.5, б так, что пространственная диагональ ее кубической ячейки $[111]$ ориентирована по вертикали.

Гексагональная плотнейшая упаковка характерна для:

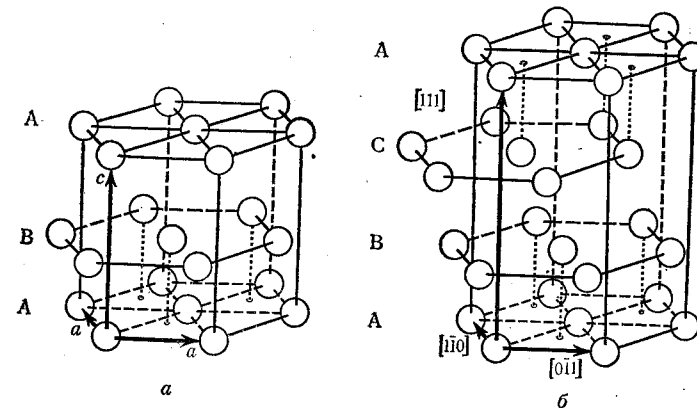
легких щелочноземельных металлов (Be и Mg); большинства редкоземельных элементов; таких металлов, как Ti, Zr**, Hf, Tc, Re, Ru, Os, α -Co, α -Ni, а также для Zn и Cd.

При этом в ряде случаев такая упаковка является слегка искаженной. Для идеальной гексагональной упаковки отношение параметров c/a элементарной ячейки должно быть равно 1,633. Однако отношение c/a меньше этой величины для бериллия ($c/a = 1,5848$) и для редкоземельных элементов ($c/a \approx 1,57$). Напротив, для цинка ($c/a = 1,856$) и для кадмия ($c/a = 1,885$) оно больше идеального значения. Таким образом, для бериллия расстояние*** между ближайшими соседними атомами в пределах каждого слоя ($r_2 = 2,2679 \text{ \AA}$) больше, чем кратчайшее расстояние между атомами двух соседних слоев ($r_1 = 2,2235 \text{ \AA}$), так что отношение двух расстояний r_2/r_1 составляет 1,015. В то же время для цинка и кадмия атомы слоя упакованы более плотно, чем в среднем в кристалле, так что соответствующая разница в расстояниях составляет почти 10% (Zn: $r_2/r_1 = 1,093$; Cd: $r_2/r_1 = 1,099$).

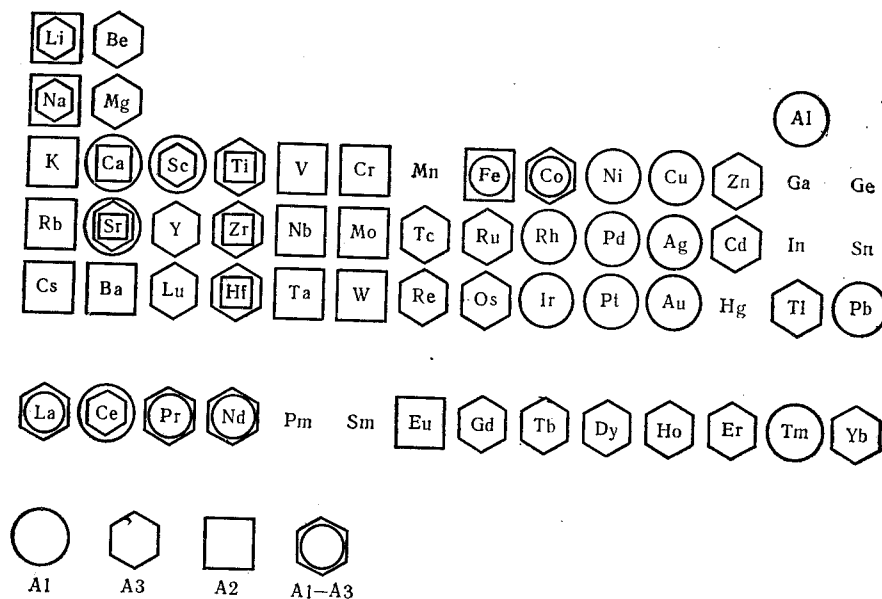
* Бар — давление, равное 10^6 дин/см^2 или 0,99 атм. Один килобар (кбар) равен 10^3 бар .

** При высокой температуре Ti и Zr кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке, причем температура перехода в высокотемпературную фазу слегка уменьшается при повышении давления (соответствующий температурный коэффициент составляет для Zr $-2,4^\circ/\text{кбар}$ [2]).

*** Через r_1 здесь и далее обозначается кратчайшее расстояние между атомами, а через r_2 — следующее по величине расстояние.



Р и с. 9.5. Расположение слоев: а — при гексагональной; б — при кубической плотнейшей упаковке.



Р и с. 9.6. Распространенность кубической (A1) и гексагональной (A3) плотнейших упаковок, кубической объемноцентрированной решетки (A2) и решетки с закономерным изменением последовательности слоев АВС... и АВ... (A1-A3). Наиболее устойчивая модификация заключена в рамку большего размера.

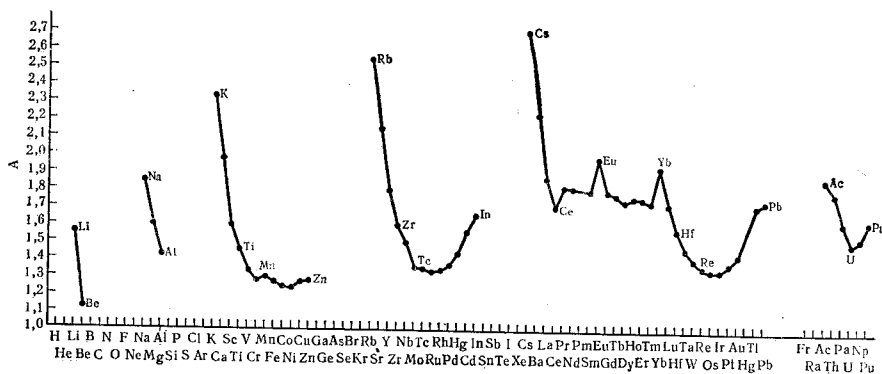
Отметим, что кубическая плотнейшая упаковка шаров также может быть искаженной. Так, индий кристаллизуется в тетрагонально искаженной гранецентрированной решетке с константами $a = 4,588 \text{ \AA}$ и $c = 4,958 \text{ \AA}$, где каждый атом имеет четырех соседей на расстоянии $3,24 \text{ \AA}$ и восемь соседей на расстоянии $3,33 \text{ \AA}$ ($r_2/r_1 = 1,03$).

Из рис. 9.6 видно, как в периодической системе распределяются металлы с тремя рассмотренными выше типами решеток.

9.2. Атомные радиусы металлов; металлическая связь

Половину кратчайшего расстояния между атомами металла принимают за соответствующий *атомный радиус*.

На рис. 9.7 приведены экспериментальные значения таких атомных радиусов для координационного числа 12^* .

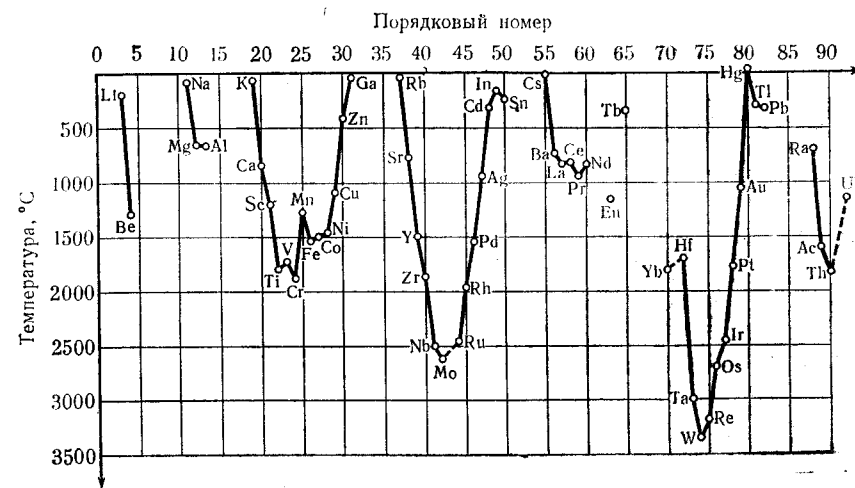


Р и с. 9.7. Атомные радиусы для координационного числа 12.

Как видно из этого рисунка, для щелочных металлов атомные радиусы очень велики и почти вдвое больше, чем ионные радиусы (см. ниже). Для щелочноземельных металлов значения атомных радиусов уже значительно меньше. Систематическое уменьшение атомных радиусов продолжается до тех пор, пока в VI группе

* Если металл кристаллизуется в кубической объемноцентрированной решетке, его фактический атомный радиус несколько выше этого значения (на $\sim 3\%$), что связано с переходом от координационного числа 12 к координационному числу 8. Для металлов, не кристаллизующихся ни в одном из трех рассмотренных типов решеток, атомные радиусы для координационного числа 12 часто находят из межатомных расстояний в сплавах.

(Cr), они не примут приблизительно постоянного значения. Такой ход изменения атомных радиусов объясняется двумя обстоятельствами. С одной стороны, как было отмечено в разд. 3.2, в каждом периоде периодической системы с увеличением атомного номера уменьшаются «собственные» размеры атома. С другой стороны, подобное увеличение атомного номера (при неизменном координационном числе) ведет к возрастанию числа валентных электронов, приходящихся на один атом, и, следовательно, к увеличению прочности связи. При этом стабилизация значений атомных радиусов начиная с атома Cr объясняется, по Полингу [3, За, 3б], тем обстоятельством, что дальнейшее увеличение числа d -электронов уже не ведет к увеличению прочности связи. Отметим, наконец, характерную особенность металлов подгруппы меди. Малые значения их атомных радиусов, показывают, что в металлической фазе эти элементы нельзя рассматривать в качестве одновалентных. Зависимость прочности связи в кристалле от числа электронов, принимающих участие в связи, отчетливо сказывается на температуре плавления металлов. Как видно из рис. 9.8,



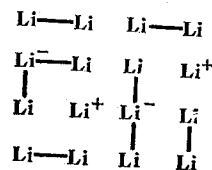
Р и с. 9.8. Температуры плавления металлов.

щелочные металлы, владеющие всего одним валентным электроном на атом, имеют самые низкие температуры плавления, в то время как наиболее высокой температурой плавления обладают элементы подгруппы хрома.

Первая теория электронного строения металлов была предложена Друде, который рассматривал кристалл металла как решетку,

образованную положительно заряженными атомными остовами, погруженными в газ из свободных электронов. Подобный подход позволяет в принципе объяснить основные физические свойства металлов, такие, как высокие тепло- и электропроводность, пластичность, способность хорошо отражать свет и т. п. Однако недостатком теории свободных электронов является ее неспособность связать электронное строение с атомной структурой кристалла.

Попытка построить теорию химической связи в металлах путем использования метода валентных связей (метод ВС) была предпринята Полингом [3]. Существенная трудность такого подхода, однако, коренится в том обстоятельстве, что при высоком координационном числе и относительно небольшом количестве валентных электронов в типичных металлах приходится вводить в рассмотрение очень большое число различных валентных структур (суперпозиция которых дает истинную волновую функцию электронов в кристалле). Одна из таких возможных валентных структур (для кристалла лития) приведена на рис. 9.9.



Р и с. 9.9. Схема одной из возможных валентных структур для кристалла лития.

Более результативным является одноэлектронное приближение (аналогичное методу молекулярных орбиталей для молекул). В случае кристаллов такая теория приводит к выводу, что атомные уровни энергии порождают в кристалле полосы (зоны) из очень близко расположенных один к другому энергетических уровней, отвечающих стационарным состояниям электронов в поле решетки. В частности, энергетические уровни валентных электронов (в атоме) порождают в кристалле так называемую *валентную зону*, которая в металлах заполнена только частично. Во внешнем электрическом поле некоторые из таких электронов легко переходят на близлежащие свободные уровни (этой же полосы), чем объясняется высокая электропроводность металлов (которая особенно велика для щелочных и уменьшается при переходе к щелочноземельным и далее к редкоземельным металлам и элементам подгруппы хрома). Тем не менее нужно от-

метить, что пока невозможно в общем случае вывести кристаллическую структуру металла из его электронного строения, хотя, например, Ганцхорн [4] и Делингер [5] указали на возможную связь между наличием кубической объемноцентрированной решетки в подгруппах Ti, V и Cr и наличием в атомах этих металлов валентных *d*-орбиталей. Нетрудно заметить, что четыре гибридные *d³s*-орбитали

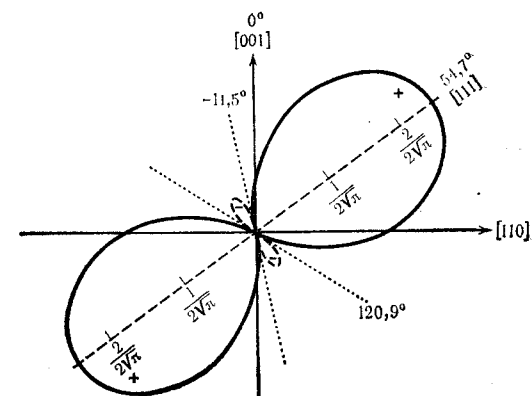
$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \psi_s + \psi_{d_{xy}} + \psi_{d_{xz}} + \psi_{d_{yz}} \},$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \psi_s - \psi_{d_{xy}} - \psi_{d_{xz}} + \psi_{d_{yz}} \},$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \psi_s + \psi_{d_{xy}} - \psi_{d_{xz}} - \psi_{d_{yz}} \},$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \psi_s - \psi_{d_{xy}} + \psi_{d_{xz}} - \psi_{d_{yz}} \}$$

направлены по четырем телесным диагоналям куба и хорошо приспособлены для связи каждого атома с его 8 соседями в кубической объемноцентрированной решетке (рис. 9.10). При этом остав-



Р и с. 9.10. Угловая зависимость гибридной *d³s*-орбитали.

шиеся орбитали *d_{z²}* и *d_{x²-y²}* направлены к центрам граней кубической элементарной ячейки и, возможно, могут принимать участие в связи атома с шестью его вторыми соседями.

9.3. Структуры неметаллов и полуметаллов

9.3.1. Инертные газы

Инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe кристаллизуются в кубической, а гелий — в гексагональной плотнейшей упаковке. В твердой фазе атомы инертных газов связаны между собой лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому их температуры плавления исключительно низки, а расстояния между отдельными атомами довольно велики. Половину кратчайшего расстояния между двумя атомами здесь также принимают за соответствующий атомный радиус. Как правило, радиус атома инертного газа несколько больше, чем гольдшмидтовский радиус изоэлектронного ему иона галогена в решетке типа поваренной соли (см. ниже). Несмотря на то что уменьшение заряда ядра при переходе от атома инертного газа к иону галогена ведет к увеличению среднего радиуса электронного облака, это увеличение более чем компенсируется общим сжатием структуры вследствие притяжения между разноименно заряженными ионами.

Такие вещества, как N_2 , CO, HCl, HBr, CH_4 , PH_3 , AsH_3 , H_2S и H_2Se , несколько ниже температуры плавления также кристаллизуются в кубической плотнейшей упаковке, хотя при более низких температурах эти вещества приобретают другую структуру. Высокую кубическую симметрию высокотемпературных форм можно объяснить, если учесть вращение молекул в решетке, которое приводит к тому, что занимаемый каждой молекулой «эффективный» объем имеет сферическую форму.

9.3.2. Галогены

Из галогенов Cl [6, 7], Br [6, 8] и I [6, 9] кристаллизуются в ромбической структуре (тип A14) (рис. 9.11, а, б). В частности, молекулы иода образуют слои, которые укладываются таким образом, что молекулы иода верхнего слоя размещаются в углублениях, образуемых молекулами иода нижнего слоя. Такая слоистость отчетливо проявляется во внешнем виде кристаллов иода.

Сравнение межатомных расстояний (табл. 9.2) показывает, что слои иода состоят из двухатомных молекул и каждый атом иода обладает только одним ближайшим соседом на расстоянии $r_1 = 2,67$ А. Как видно из рис. 9.11, б, молекулы слоя расположены так, что все атомы находятся в точках пересечения двух групп линий. При этом внутри каждого слоя межатомные расстояния $r_2 = 3,57$ А, и $r_3 = 4,05$ А меньше, чем кратчайшее расстояние между ближайшими атомами двух соседних слоев. Это расстояние $r_4 = 4,35—4,50$ А в кристалле иода примерно равно

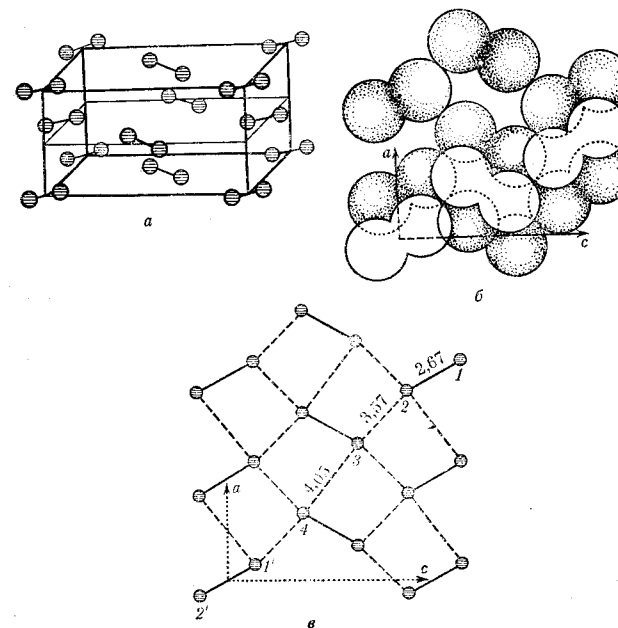


Рис. 9.11. а — элементарная ячейка в кристаллах Cl, Br и I; б — упаковка молекул иода (I_2) в слоях; в — положение атомов и расстояния внутри слоя в структуре иода.

Таблица 9.2

Межатомные расстояния в кристаллах Cl, Br, I

Позиции атомов	Хлор		Бром		Иод	
	межатомное расстояние, А	r_x/r_1	межатомное расстояние, А	r_x/r_1	межатомное расстояние, А	r_x/r_1
$x_1 - x_2$	1,98	1	2,27	1	2,67	1
$x_2 - x_3$	3,32	1,65	3,31	1,46	3,57	1,34
$x_3 - x_4$	3,82	1,93	3,79	1,67	4,05	1,52
Между слоями	3,74—3,97	1,89—2,00	3,99—4,14	1,76—1,82	4,35—4,50	1,63—1,98

удвоенному радиусу Гольдшмидта для иона I^- ($2 \times 2,20 = 4,40$) и отвечает в основном вандерваальсову взаимодействию. Слабость сил связи между молекулами соседних слоев проявляется в том, что кристаллы иода легко расщепляются параллельно поверхности этих слоев.

9.3.3. Халькогены

Из элементов, принадлежащих к халькогенам, кислород образует молекулярные кристаллы с расстоянием 1,208 А между атомами в каждой молекуле.

Для серы известны пять кристаллических модификаций, из которых первой является стабильная при комнатной температуре *ромбическая сера* (α -форма), при $95,6^\circ$ энантиотропно превращающаяся в моноклинную серу (β -форма). Кроме того, у серы существуют термодинамически нестабильные формы — вторая моноклинная форма, впервые открытая Мутманом, и недавно найденные вторая ромбическая [10] и ромбоэдрическая модификации. Стабильная ромбическая и обе моноклинные формы содержат в качестве основных структурных элементов кольца S_8 , ромбоэдрическая — кольца S_6 , а нестабильная ромбическая форма содержит кольца S_{12} , так как именно эти молекулы были найдены в растворе при растворении соответствующей модификации.

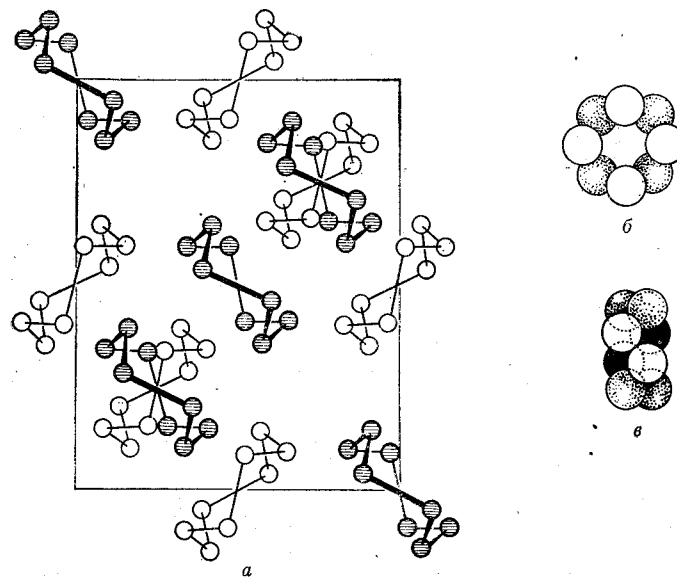
В ромбоэдрической модификации гофрированные шестичленные кольца с расстояниями S—S 2,057 А и валентными углами S-S-S $102^\circ,2$ [11] лежат одно на другом, подобно столбику из монет. Каждый такой столбик окружен шестью другими на ван-дерваальсовом расстоянии, равном 3,501 А.

В ромбической форме гофрированные кольца S_8 с расстоянием S—S 2,05 А и углом S-S-S 108° [12, 13] (рис. 9.12) также расположены один над другим, образуя столбики. Эти столбики, в свою очередь располагаясь параллельно один другому, образуют слои, причем столбики каждого следующего слоя расположены перпендикулярно направлению столбиков предыдущего слоя. Это показано на рис. 9.12, где верхний слой выделен жирными линиями. В основе решетки моноклинной β -серы [14] и второй ромбической формы [15] также лежат гофрированные кольца S_8 и S_{12} с аналогичными межатомными расстояниями и валентными углами.

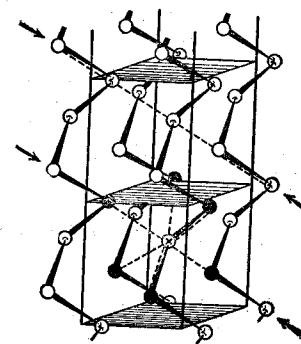
Селен кристаллизуется в двух моноклинных модификациях красного цвета, причем основой обеих модификаций, как и в ромбической сере, являются гофрированные кольца Se_8 [16, 17].

Кратчайшее расстояние Se—Se внутри кольца равно 2,34 А. Расстояния между соседними атомами разных колец несколько меняется от атома к атому, так как разные атомы кольца обладают неодинаковым окружением. Среднее расстояние $r_2 = 3,80$ А, так что $r_2/r_1 = 1,62$. Валентный угол в кольце в среднем равен $105^\circ,3$, а диэдрический 102° (см. далее).

Стабильной формой селена является гексагональная модификация с тем же типом решетки (А8), в каком кристаллизуется гексагональный теллур. В решетке гексагонального селена атомы



Р и с. 9.12. а — образование столбиков из колец S_8 и их упаковка в структуре ромбической серы; б и в — вид колец S_8 сверху и сбоку.



Р и с. 9.13. Структура гексагональных селена и теллура. Знаком \bullet показано октаэдрическое окружение атома \otimes . Цепи атомов, связанных системой делокализованных р σ -связей, показаны пунктиром и стрелками [15а].

Se могут неограниченно замещаться атомами теллура, и наоборот. В результате селен и теллур образуют *непрерывный ряд смешанных твердых растворов*. В гексагональном селене каждый атом связан с двумя соседями на расстоянии $r_1 = 2,374$ А (рис. 9.13,

Таблица 9.3

Межатомные расстояния и валентные углы в структурах Se, Te, Po

	Валентный угол	r_1 , А	r_2 , А	r_2/r_1	Литера- тура
Se (гексагональный)	102°50'	2,374	3,426	1,443	19
Te (гексагональный)	101°46'	2,878	3,451	1,199	19
Po (α -кубический)	90°	3,359	3,359	1,000	20,21

табл. 9.3), однако здесь основными элементами структуры являются не кольца, а спиральные цепи, идущие параллельно одна другой вдоль оси c . При этом каждый атом селена одной цепи окружен четырьмя соседями из трех соседних цепей на расстоянии $r_2 = 3,426$ А, которое меньше нормального вандерваальсова расстояния. В результате каждый атом селена в структуре окружен шестью другими атомами по искаженному октаэдру (как показано на рис. 9.13, где выделенный атом помечен знаком \otimes , а его шесть соседей точками \bullet). Таким образом, в целом структуру стабильной формы селена можно рассматривать как искаженную простую кубическую решетку (получающуюся из решетки каменной соли при отождествлении атомов Na и Cl).

При переходе от гексагонального селена к гексагональному теллуру структура становится еще более похожей на такую решетку. Валентные углы в цепи приближаются к 90°, а расстояние r_2 становится почти равным r_1 ($r_2/r_1 = 1,199$).

В кубической модификации полония (α -Po) этот процесс завершается и возникает простая кубическая решетка с периодом $a = 3,34$ А, в узлах которой располагаются атомы полония.

Рассмотрим, наконец, некоторые общие вопросы стереохимии халькогенов. Если в структуре серы, селена и теллура взять три атома (1, 2 и 3 на рис. 9.14), то (при условии сохранения нормальных валентных углов) четвертый и пятый атомы могут быть присоединены к первым трем двумя разными способами (рис. 9.14), так, что атомы 4 и 5 будут по отношению к атомам 1, 2 либо в *цис*-, либо в *транс*-положении (в терминологии Фосса [22]). Присоединение по первому типу ведет к образованию кольцевых систем S_8 , S_6 и S_8 , в то время как второй тип конфигурации приводит к цепным молекулам в гексагональных модификациях Se и Te.

На основании детальных структурных исследований Фосс показал, что обе рассмотренные конфигурации весьма характерны почти для всех соединений с цепями из атомов серы, таких, как солеобразные полисульфиды или сульфаны с общей формулой $R-S_x-R$ [22], и что у более тяжелых халькогенов, по-видимому, преобладает *транс*-конфигурация.

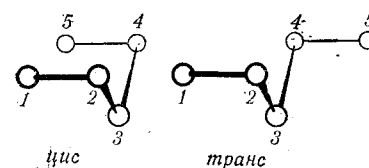


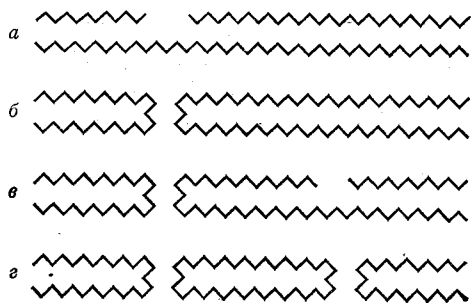
Рис. 9.14. Цис- и транс-конфигурации атомов серы*.

В расплаве серы непрерывная диссоциация и рекомбинация связей приводят к равновесию между кольцами разных размеров, причем доля колец S_8 составляет около 90 мол. %, о чем можно заключить по понижению точки плавления моноклинной серы при медленном нагревании. Остальная часть расплава состоит из колец S_6 и других, преимущественно низкомолекулярных колец до (приблизительно) циклов S_{30} [23]. Высокомолекулярные кольца из-за склонности серы к *цис*-конфигурации при низкой температуре не возникают. Однако с повышением температуры вероятность *транс*-конфигураций растет так, что при критической температуре 160° эта конфигурация становится преобладающей. При этом вязкость расплава резко увеличивается, что вызывается параллельной ориентацией молекул (или их отдельных частей). Такая ориентация благоприятствует образованию длинных замкнутых цепей, находящихся в равновесии с низкомолекулярными кольцами, как это показано схематически на рис. 9.15.

При высокой температуре в расплаве серы имеется лишь примерно 40% низкомолекулярных колец. Остальная масса состоит главным образом из высокомолекулярных колец, содержащих около 5000 атомов каждое [24].

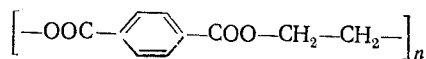
Более тяжелые атомы селена проявляют большую склонность к образованию *транс*-конфигураций. Поэтому наряду с низкомолекулярными кольцами в расплавленном селене при всех температурах образуются высокомолекулярные кольца, содержащие

* Плоскости, определяемые атомами 1, 2, 3 и 2, 3, 4, образуют между собой некоторый угол, называемый торсионным или диэдрическим углом, величина которого изменяется в пределах 90—100°.



Р и с. 9.15. Схема образования макроциклов при параллельном расположении цепей.

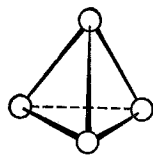
в среднем около 500 атомов [25]. В связи с этим можно отметить, что аналогичное образование макромолекулярных колец при параллельном расположении полимерных молекул наблюдается также и для органических полимеров, таких, как



или полиамидов.

9.3.4. Элементы подгруппы азота

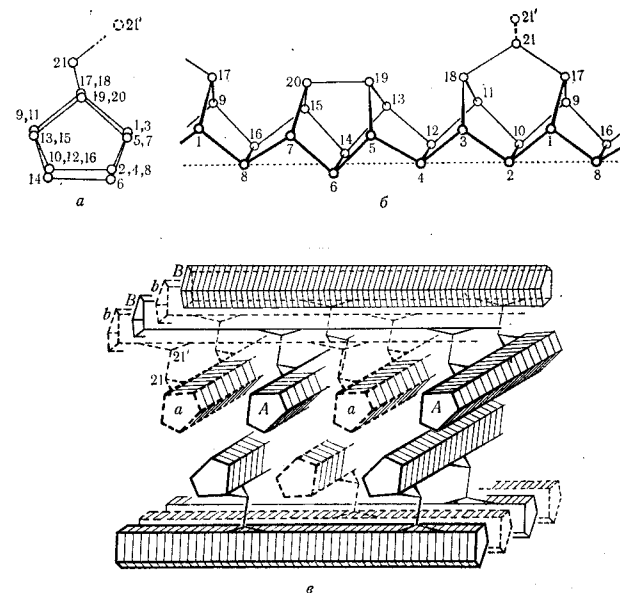
Как было упомянуто выше, азот образует молекулярные кристаллы. Фосфор имеет несколько модификаций. Белый фосфор как в жидком, так и в твердом состоянии состоит из тетраэдрических молекул P_4 с расстоянием $\text{P}-\text{P}$ 2,21 А (рис. 9.16). Аномаль-



Р и с. 9.16. Молекула P_4 .


ная величина угла (60°) между связями в молекуле P_4 обуславливает метастабильность этой модификации фосфора. Нагревание до 180° разрушает систему связей в молекуле P_4 , после чего наступает полимеризация. При этом образуется аморфный красный

фосфор, в котором каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами Р, расположенными на расстоянии 2,24 А, причем валентный угол $\text{P}-\text{P}-\text{P}$ составляет 102° [26]. Если фосфор нагревать выше 450° , то происходит очень медленная кристаллизация с образованием так называемого фосфора Гитторфа. В фосфоре Гитторфа атомы Р также образуют трехмерную структуру, однако в этом случае она имеет регулярный характер [27]. Две плоские цепи из



Р и с. 9.17. Трубки в структуре фосфора Гитторфа.

а — проекция вдоль оси трубки; *б* — расположение атомов фосфора в трубке [18а]; *в* — схема структуры фосфора Гитторфа. Трубки представлены в виде пятигранных призм. Показана связь обеих половин двойного слоя через атомы 21 и 21'.

атомов фосфора (на рис. 9.17, *а, б* атомы 1—8 и 9—16) связаны между собой в виде  -образного желобка. Свободные валент-

ности атомов Р на краях желобка (атомы 1, 9, 3, 11 и т. д.) насыщаются следующими атомами фосфора (атомы 17—20), так что возникает трубка с пятиугольным сечением. При этом образуются группировки P_8 (атомы 5—7, 13—15, 19—20), которые имеют то же строение, что и молекула As_4S_4 , а также группировки P_9 (атомы 1—3, 9—11, 17, 18 и 21). Группировки P_9 через атомы 21 свя-

заны с аналогичными группировками другой системы трубок, расположенных почти перпендикулярно трубкам первой группировки, соединяя обе эти системы в двойные слои (рис. 9.17, в). При этом трубки каждого одинарного слоя в свою очередь делятся на два семейства (a , A) и (b , B) так, что трубки a (или же A) первого одинарного слоя связаны лишь с трубками b (соответственно B) второго одинарного слоя.

Двойной слой состоит, таким образом, из двух независимых систем трубок, сцепленных между собой, но не связанных химическими связями. Подобное взаимопроникновение двух подрешеток встречается редко и обнаруживается, например, в структурах Si_2O (разд. 14.5), $\text{NbF}_{2,5}$ (разд. 24.2) и в структурах некоторых боратов (разд. 23.14).

Двойные слои в структуре фосфора Гитторфа пакуются так, что трубки верхнего слоя ложатся в желобки, образуемые трубками нижнего, и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса. Средняя длина связи $\text{P}-\text{P}$ в фосфоре Гитторфа составляет 2,219 Å, а средний валентный угол $100^\circ,9$.

Относительно сложная структура фосфора Гитторфа, вероятно, обусловлена трудностью насыщения всех трех валентностей фосфора при соблюдении нормального значения валентного угла ($\sim 100^\circ$). Нагревание фосфора Гитторфа выше 600° ведет к разрушению его структуры, причем при плавлении образуются молекулы P_4 с аномальными валентными углами 60° .

Кроме описанных форм, существует еще так называемый черный фосфор, кристаллизующийся в ромбической решетке. Он построен из двойных слоев, структура которых в боковой проекции и в плане приведена на рис. 9.18, а [28, 29].

На рис. 9.18, б показана упаковка таких двойных слоев в проекции на плоскость (100). Двойные слои состоят из параллельных цепей, лежащих одна над другой, причем третья валентность каждого атома фосфора используется для связи с соседней цепью. Валентный угол $\text{P}-\text{P}-\text{P}$ в цепи составляет $96^\circ 34'$, а кратчайшее расстояние между атомами двух соседних различных цепей в пределах одного одинарного слоя 3,314 Å ($r_2/r_1 = 1,49$) меньше, чем вандерваальсово расстояние между слоями $r_4 = 3,592$ Å ($r_4/r_1 = 1,61$).

Мышьяк образует три твердые кристаллические модификации: желтый мышьяк, аналогичный белому фосфору, ромбический мышьяк [30, 31], соответствующий черному фосфору, и ромбоэдрическую модификацию, которая была найдена также у сурьмы и у висмута (тип А 7). Структура последней модификации показана на рис. 9.19, из которого видно, как трехвалентность As , Sb и Bi приводит к образованию сеток из гофрированных шестичленных колец.

Легко показать, что имеется три возможных типа упаковки подобных слоев, так чтобы «нижние» атомы верхнего слоя ложились в углубления, образованные тремя «верхними» атомами нижнего слоя. Однако в кристаллах ромбоэдрической модификации As , Sb и Bi реализуется только один тип упаковки, в котором

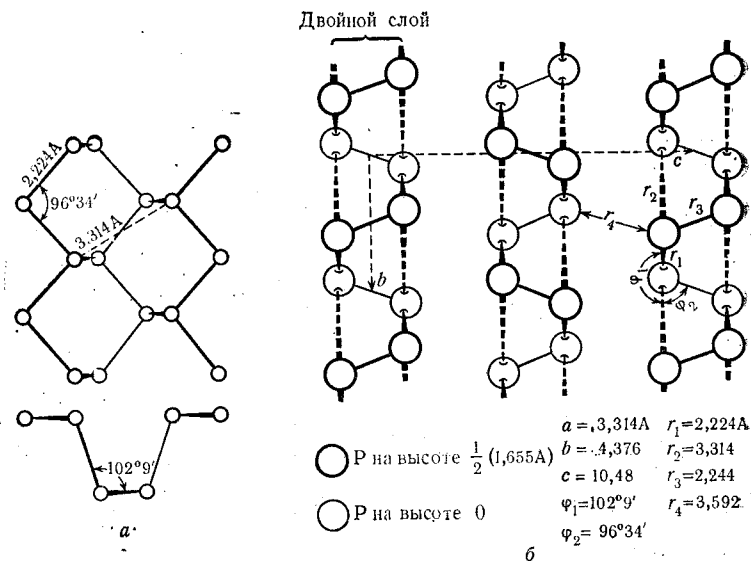


Рис. 9.18. Структура черного фосфора. а — вид двойного слоя сверху и сбоку. Цепи из атомов, связанных системой делокализованных σ -связей, показаны пунктиром; б — проекция на плоскость (100).

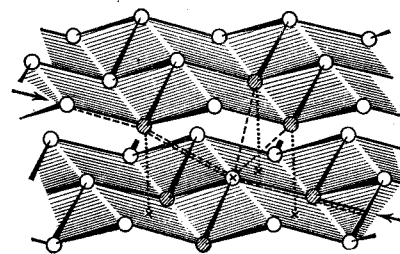


Рис. 9.19. Слой в структуре ромбоэдрического мышьяка. Показано, как каждый атом As (на рисунке отмечен знаком \times) окружен другими атомами по искаженному октаэдру.

Цепи из атомов As , связанных системой делокализованных σ -связей, отмечены пунктиром и стрелками [15а].

каждый атом окружен шестью соседями по искаженному октаэдру так, что возникает искаженная структура типа каменной соли (рис. 9.19). Расстояние r_2 между ближайшими соседними атомами различных слоев в этом случае опять значительно меньше, чем следовало ожидать при действии вандерваальсовых сил. По мере увеличения атомного веса в ряду As, Sb и Bi наблюдаются укорочение расстояний r_1 и r_2 и уменьшение валентных углов (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Межатомные расстояния и валентные углы в структурах типа ромбоэдрического мышьяка

	Валентный угол	r_1 , А	r_2 , А	r_2/r_1	Литература
Фосфор (83 кбар)	104°30'	2,13	3,27	1,53	32
Фосфор (111 кбар)	90°	2,377	2,377	1	32
Мышьяк	97°	2,51	3,15	1,25	
Сурьма	95°35'	2,908	3,355	1,154	33
Сурьма (85 кбар)	90°	2,96	2,96	1	34
Висмут	95°29'	3,071	3,529	1,149	35

В табл. 9.4 приведены также данные для модификаций фосфора со структурой ромбоэдрического мышьяка, которая образуется из черного фосфора при давлении более 83 кбар. При 111 кбар эта форма фосфора обратимо переходит в модификацию с простой кубической решеткой, в которой каждый атом фосфора окружен по правильному октаэдру шестью другими атомами на расстоянии 2,377 А [32]. Сурьма при давлении более 85 кбар также образует структуру с простой кубической решеткой с периодом $a = 2,96$ А, которая при дальнейшем повышении давления до 100 кбар превращается в структуру с гексагональной плотнейшей упаковкой и расстоянием Sb—Sb 1,64 А [34].

В заключение необходимо еще сказать несколько слов об остальных модификациях As, Sb и Bi.

При конденсации паров мышьяка на охлажденной поверхности образуется желтый мышьяк. При нагревании поверхности до 100—200° он переходит в стеклообразные модификации [36], в которых атомы мышьяка беспорядочно соединяются между собой при среднем расстоянии As—As 2,94 А и валентном угле 100° [37].

Так называемая взрывчатая сурьма состоит из слоев нерегулярной структуры, похожих, вероятно, на слои черного фосфора. При этом протяженность каждого слоя ограничена, а свободные валентности атомов сурьмы на периферии насыщаются атомами хлора [37].

Желтая сурьма представляет собой аморфную структуру, в которой часть валентностей атомов Sb насыщена водородом [38]. Она отвечает при этом не желтому мышьяку, а слабо окрашенному аморфному соединению мышьяка с водородом, которое в литературе описано как твердый мышьяковистый водород приблизительного состава AsH, или твердому фосфористому водороду приблизительного состава P₂H.

Висмут существует при комнатной температуре в упомянутой выше ромбоэдрической модификации. При конденсации паров висмута на охлаждаемой жидким гелием поверхности (4°К) тотчас же происходит полимеризация с образованием аморфной структуры, сверхпроводящей до 6°К и устойчивой до 14°К. При 20°К Bi существует уже в виде ромбоэдрической модификации [39].

9.4. Связь в кристаллах элементов V, VI и VII главных подгрупп

Переходя к рассмотрению химической связи в кристаллах элементов V, VI и VII главных подгрупп, начнем с изучения связи в решетке ромбоэдрических модификаций мышьяка, сурьмы и висмута. Поскольку электронная конфигурация всех этих элементов имеет вид ns^2np^3 , не удивительно, что каждый атом As, Sb или Bi имеет в кристалле трех ближайших соседей, с которыми он связан тремя σ -связями (рис. 9.20). В соответствии со значениями валентных углов (96°30' для As и 95°30' для Sb и Bi) в этих связях участвуют гибридные φ_1 - φ_2 - и φ_3 -орбитали атомов As, Sb и Bi. Последние вместе с четвертой такой орбиталью φ_4 , на которой находится неподеленная пара электронов, имеют вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = \frac{1}{2} \{0,64\psi_s + 1,09\psi_{p_x} + 1,09\psi_{p_y} + 1,09\psi_{p_z}\} \\ \dots \\ \varphi_4 = \frac{1}{2} \{1,67\psi_s + 0,64\psi_{p_x} - 0,64\psi_{p_y} + 0,64\psi_{p_z}\} \end{array} \right.$$

As,
валентный угол 96°30'

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = \frac{1}{2} \{0,62\psi_s + 1,10\psi_{p_x} + 1,10\psi_{p_y} + 1,10\psi_{p_z}\} \\ \dots \\ \varphi_4 = \frac{1}{2} \{1,69\psi_s - 0,61\psi_{p_x} - 0,61\psi_{p_y} + 0,61\psi_{p_z}\} \end{array} \right.$$

Sb, Bi,
валентный угол 95°30'

так что участвующие в связи орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ имеют в основном p -характер, в то время как орбиталь φ_4 имеет в основном s -характер. Используя какие-либо значения атомных ns - и np -функций, можно вычислить значения орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. Результаты такого расчета для ромбоэдрической структуры As (произведенного на основе функций Хартри — Фока [40]) показаны на рис. 9.20, а, б, дающих значения самих функций φ_1 (рис. 2.20, а),

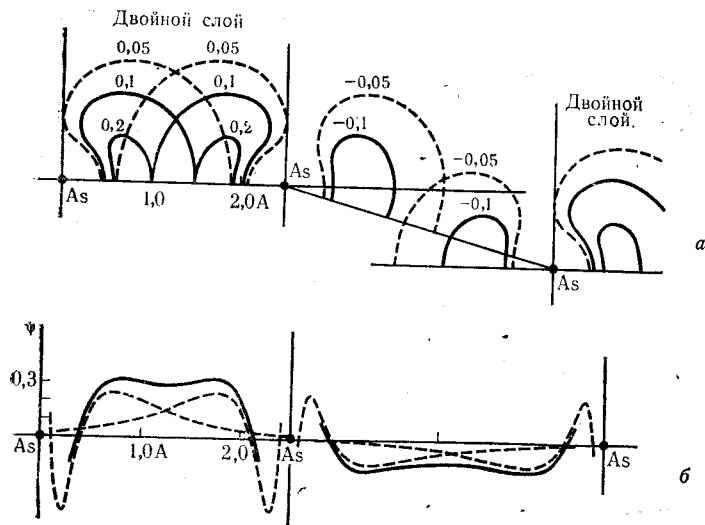
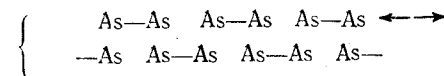


Рис. 9.20. а — перекрытие гибридных орбиталей в структуре ромбоэдрического мышьяка [31а]; б — значение гибридных функций вдоль линии As—As...As, а также значения их суммы.

а также их суммы вдоль линии, соединяющей три последовательных атома As, два из которых принадлежат одному, а третий — другому слою (см. рис. 9.19). Как видно из этих рисунков, участвующие в связи φ_i -орбитали внутри слоя имеют почти вдвое большие значения, чем в пространстве между слоями, что, собственно, и отвечает наличию σ -связей между атомами, принадлежащими слою. Тем не менее следует принять во внимание, что значения этих функций в пространстве между слоями отнюдь не обращаются в нуль. Поэтому каждая из функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ каждого атома может участвовать в образовании связей (хотя и более слабых) не только с тремя соседями этого атома из данного слоя, но и в противоположном направлении, с его другими соседями из второго соседнего слоя. Рассматривая атомы, лежащие на линии, ука-

занной стрелками на рис. 9.18, такую ситуацию в методе ВС можно представить как суперпозицию двух валентных структур вида [41]



вторая из которых (в силу меньшей энергетической выгоды) представлена в полной волновой функции с меньшим весом. Нетрудно заметить, что наличие этой структуры должно приводить к укорочению расстояний между атомами соседних слоев по сравнению с нормальными вандерваальсовыми расстояниями, что и наблюдается в действительности. (Определенную роль в связи между слоями может играть также взаимодействие φ_4 -орбиталей с неподеленными парами электронов атомов одного слоя и пустых d -орбиталей атомов соседнего слоя.) Примерно таким же образом можно объяснить укорочение расстояний P—P между цепями, принадлежащими одной половине двойного слоя в структуре черного фосфора.

Рассмотрим теперь химическую связь в кристаллах гексагональных модификаций селена и теллура, где каждый атом в соответствии с его электронной конфигурацией ns^2np^4 образует по две σ -связи со своими соседями (рис. 9.13). Поскольку угол между этими связями больше прямого (для Se $102^\circ 50'$), в этих связях участвуют гибридные орбитали атомов Se и Te φ_1 и φ_2 , которые наряду с двумя атомными орбиталями φ_3, φ_4 (занимаемыми неподеленными парами электронов) для кристалла Se имеют вид

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ 0,74\psi_s - 0,98\psi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y} \right\},$$

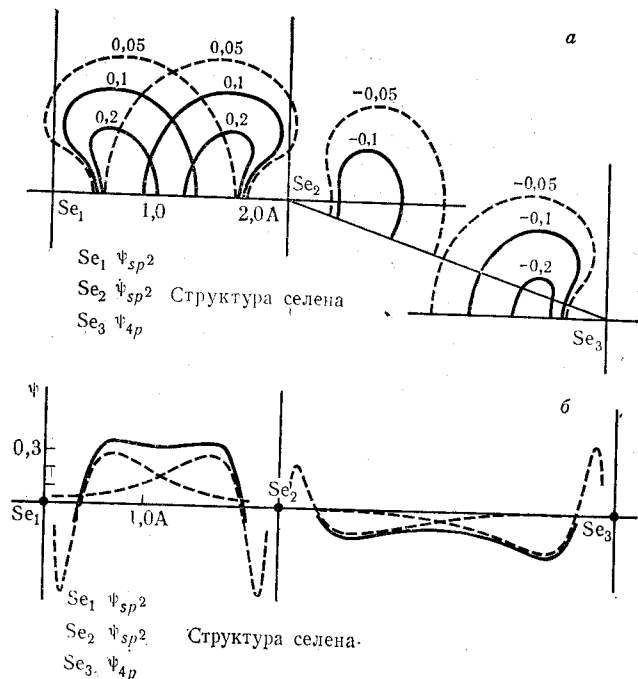
$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ 0,74\psi_s - 0,98\psi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y} \right\},$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ 1,38\psi_s + 1,04\psi_{p_x} \right\},$$

$$\varphi_4 = \psi_{p_z}.$$

(Здесь за ось x принята биссектриса валентного угла Se—Se—Se, а остальные оси выбраны соответственно.) Используя, как и в случае кристалла As, известные значения атомных $4s$ - и $4p$ -орбиталей, можно вычислить значения функций φ_1 и ψ_{p_z} вдоль линии, соединяющей два валентно связанных атома в селеновой цепи и третий атом, принадлежащий такой же соседней цепи (одна из пунктирных линий на рис. 9.13, которая приблизительно совпадает с осью z). Результаты такого расчета приведены на рис. 9.21, а и б. Как видно из этих рисунков, участвующие в σ -связях φ -орби-

тали перекрываются (как этого и следовало ожидать) гораздо сильнее, чем ψ_1 -орбиталь атома из одной и ψ_{pz} -орбиталь атома из соседней цепи. Однако и в этом случае, очевидно, следует ожидать наличия некоторого укорочения расстояний Se...Se для атомов Se из соседних цепей, что также соответствует опытным данным. Нетрудно объяснить, почему укорочение расстояний между

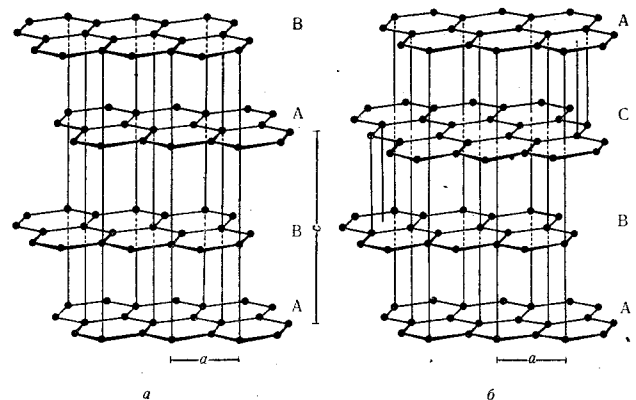


Р и с. 9.21. а — перекрывание гибридных функций и p -орбиталей в структуре гексагонального селена [31а]; б — значение гибридных функций и p -орбиталей вдоль оси Se—Se...Se, а также значение их суммы.

валентно не связанными атомами для Se и Te относительно меньше чем для As и Sb. В соответствии с методом ВС связь между атомами Se в направлении пунктирных линий на рис. 9.13 можно представить путем суперпозиции следующих трех валентных структур:

	Цепь I	Цепь II	Цепь III
I	Se—Se	Se	Se—Se \longleftrightarrow
II	Se ⁽⁻⁾	Se—Se ⁽⁺⁾	Se—Se \longleftrightarrow
III	Se—Se	Se ⁽⁺⁾ —Se	Se ⁽⁻⁾

Существенное отличие структур II и III от аналогичной структуры II для As заключается в том, что эти структуры являются ионными (поскольку на ψ_{pz} -орбитали селена в противоположность ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 -орбиталям мышьяка находится не один электрон, а неподеленная пара). Такие структуры всегда не очень выгодны в энергетическом отношении и входят поэтому в суперпозицию лишь с очень незначительным весом. Последним обстоятельством,



Р и с. 9.22. Структура гексагонального (а) и ромбоэдрического (б) графита.

возможно, объясняются и большие значения валентных углов в гексагональных Se и Te по сравнению с ромбоэдрическими As и Sb. Действительно, образование выравненной системы связей за счет только p -орбиталей должно приводить в случае элементов VI группы к возникновению невыгодных ионных структур. Поэтому тенденция к возникновению подобной системы для этих элементов (с такой точки зрения) должна быть выражена слабее.

Переходя, наконец, к рассмотрению химической связи в кристаллах иода, брома и хлора, вернемся сначала к рис. 9.11 и табл. 9.1; направим одну из осей координат вдоль линии 12341'2' на рис. 9.11 и рассмотрим для простоты только p -орбитали, направленные вдоль этой оси. Нетрудно заметить тогда, что связь между атомами I вдоль линии 12341'2' описывается при помощи валентных структур типа:

Номер атома	1	2	3	4	1'	2'
I	I—I		I	I		I—I
II	I ⁽⁻⁾	I—I	I ⁽⁺⁾	I		I ⁽⁻⁾ I ←
III	I ⁽⁻⁾	I—I	I ⁽⁺⁾	I ⁽⁺⁾ —	I	I ⁽⁻⁾
IV	I ⁽⁻⁾	I	I ⁽⁺⁾ —	I ⁽⁺⁾	I	I ⁽⁻⁾

где первая структура отвечает просто двухатомным молекулам I₂.

Наличие структур II, III и IV объясняет укорочение расстояний между валентно не связанными атомами иода. Поскольку при этом «бутадиеновая» структура IV (соответствующая связи между атомами 3 и 4) приводит к близкому контакту двух положительно заряженных атомов иода, она является энергетически невыгодной и ее вес достаточно мал. Поэтому расстояние I₃—I₄ (4,05 А) больше, чем расстояние I₃—I₂ и I₄—I₁' (3,57 А). Другим обстоятельством, также способствующим укорочению расстояний между валентно не связанными атомами иода, является взаимодействие донорно-акцепторного типа между неподеленными парами *p*-электронов одних и пустыми *d*-орбиталями других атомов иода.

Аналогичным образом объясняется укорочение расстояний также в кристаллах брома и хлора, хотя тенденция к образованию выравненной системы связей (как обычно, для более легких элементов) выражена в случае брома и хлора слабее.

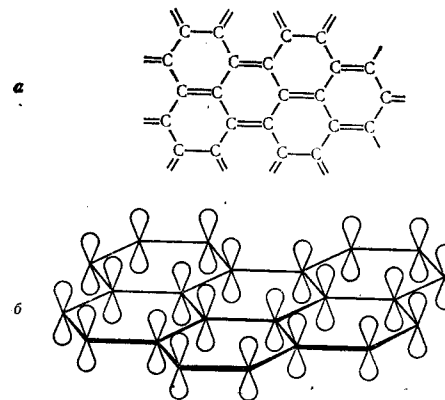
9.5. Элементы подгруппы углерода

Известны две кристаллические модификации углерода: графит и алмаз, который термодинамически устойчив лишь при высоком давлении.

Графит образует слоистую структуру (тип А 9) (рис. 9.22, а), где внутри слоя каждый атом окружен тремя ближайшими соседями на расстоянии 1,418 А, а все углы между связями равны 120°, так что слой состоит из правильных гексагональных колец, аналогичных бензольным. Упаковка этих слоев происходит таким образом, что одна половина атомов углерода каждого слоя лежит всегда над или под центрами шестиугольных колец обоих соседних слоев, в то время как вторая половина атомов находится всегда над или под атомами углерода этих слоев. Подобная упаковка слоев может быть реализована двумя разными способами, как это показано на рис. 9.22, а и б. При этом первая возможность отвечает последовательности слоев АВ АВ... и гексагональной структуре, а вторая — последовательности слоев АВС АВС...

и ромбоэдрической структуре, хотя последняя форма редка и встречается лишь в смеси с гексагональной [42].

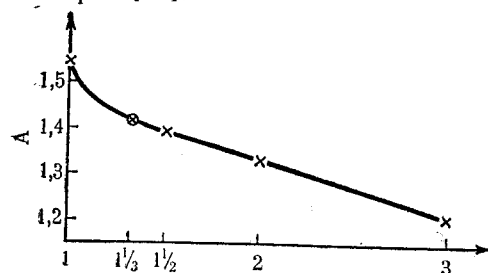
Поскольку расстояние между слоями в гексагональном графите $c/2 = 3,354$ А велико [43], то (вандерваальсовы) силы связи между слоями слабы, в то время как внутри слоя атомы связаны очень прочно. Поэтому кристаллы графита легко расщепляются по плоскостям (001). Один слой при этом свободно скользит по



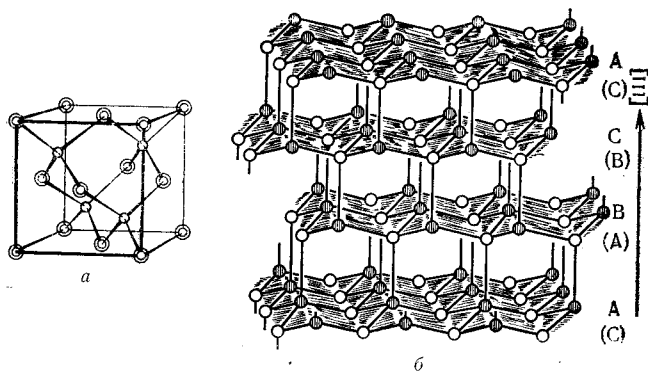
Р и с. 9.23. а — одна из валентных структур для слоя графита; б — *p*-орбитали атомов С в слое графита.

другому, что позволяет применять графит в качестве смазки, например для осевых подшипников в вакуумной аппаратуре. Каждый слой из атомов С в структуре графита является типичной системой с сопряженными связями, σ -остов которой образован за счет взаимодействия гибридных sp^2 -орбиталей атомов С. В сопряжении при этом участвуют чистые *p* π -орбитали атомов С, ориентированные перпендикулярно плоскости слоя, так что электронное строение слоя описывается набором валентных структур типа показанных на рис. 9.23. Поскольку в каждой из этих структур любой из атомов С связан со своими соседями двумя простыми и одной двойной связью, то в среднем порядок С—С связи в графите равен $1\frac{1}{3}$. Соответствующее расстояние С—С, равное 1,418 А (как это видно из рис. 9.24), хорошо укладывается на кривую зависимости длина связи — порядок связи, построенную по точкам: 1,544 А — простая связь (парафины), 1,334 А — двойная связь (олефины), 1,206 А — тройная связь (ацетилен) и 1,39 А — полуторная связь (бензол). В соответствии с характером электронной структуры графит имеет черный цвет и обладает

внутри каждого слоя металлической проводимостью, хотя в направлении, перпендикулярном слоям, проводимость графита меньше примерно в 10^5 раз [44].



Р и с. 9.24. Расстояния C—C в простых и кратных связях.



Р и с. 9.25. а — структура алмаза.

⊙ — первая подрешетка; ○ — вторая подрешетка;

б — гофрированные слои из атомов углерода в структуре алмаза, перпендикулярные направлению [111].

В структуре алмаза (тип А 4; рис. 9.25, а) одна половина атомов образует кубическую гранецентрированную решетку, вторая половина — такую же решетку, связанную с первой решеткой трансляцией на $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (в направлении пространственной диагонали элементарной ячейки), в результате чего возникает структура, в которой каждый атом углерода окружен по тетраэдру четырьмя другими атомами C*.

* Такая структура хорошо объясняет спайность в алмазе по плоскостям (111), поскольку (как видно из рис. 9.25, б) при сколе по этой плоскости рвется лишь сравнительно небольшая доля (четверть) всех связей, образуемых атомами углерода обоих слоев.

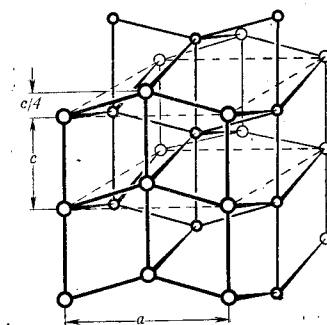
Межатомное расстояние 1,5445 А в решетке алмаза совпадает с расстоянием C—C в алифатических соединениях. Поэтому связи C—C в алмазе являются такими же прочными, как и в насыщенных углеводородах. Этим объясняется чрезвычайно большая твердость алмаза.

Кроме углерода, в структуре типа алмаза кристаллизуются Si, Ge и серое олово. Отметим, что во всех этих структурах тетраэдрическое расположение атомов диктуется направлением валентных связей, хотя из-за этого в структуре возникают большие пустоты и вся решетка приобретает чрезвычайно рыхлый характер, в то время как характерное для ряда гомеоатомных структур координационное число 12 должно было бы привести к образованию кубической или гексагональной плотнейшей упаковки с гораздо более эффективным использованием пространства.

Под давлением 200 кбар кремний медленно принимает структуру белого олова (см. ниже). При понижении давления из этой модификации возникает кубическая структура, в которой атомы кремния расположены по искаженным тетраэдрам, причем упаковка в этой структуре приблизительно на 10% плотнее, чем в алмазоподобной модификации. При температуре 200—600° такая модификация медленно переходит в вюртцитную форму (см. далее) [45, 46]. Германий под давлением 120 кбар также приобретает структуру белого олова [46]. Металлическое белое олово кристаллизуется в тетрагональной структуре (тип А 5) (рис. 9.26), в которой одна половина атомов занимает вершины и центры (тетрагональных) элементарных ячеек, в то время как другая половина образует подрешетку, подобную первой подрешетке и получающуюся из нее трансляцией на $(a/2, 0, c/4)$. Каждый атом Sn в этой структуре окружен шестью другими атомами Sn по искаженному октаэдру с четырьмя ближайшими соседями на расстоянии 3,016 А и двумя другими на расстоянии 3,175 А.

Кроме олова, в такой же структуре кристаллизуются (как уже говорилось) еще германий при давлении более 120 кбар и кремний — выше 200 кбар. Эту структуру также приобретают AlSb при 120 кбар и GaSb при 90 кбар [45].

Выше 314° и при давлении 39 кбар решетка белого олова переходит в объемноцентрированную тетрагональную решетку с дву-



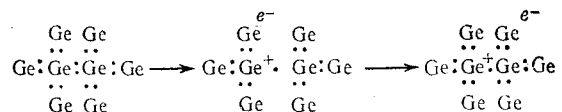
Р и с. 9.26. Структура тетрагонального олова.

мя атомами в элементарной ячейке ($a = 3,68 \text{ \AA}$, $c = 3,48 \text{ \AA}$, координаты атомов 000 и $1/2, 1/2, 1/2$) [47].

Свинец, как и многие другие металлы, имеет кубическую гранецентрированную решетку.

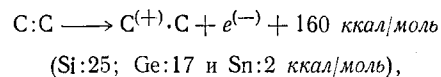
Рассмотрим, наконец, вопрос об электрофизических свойствах кристаллов элементов IV группы, обладающих структурой алмаза.

Несмотря на то что в обычных условиях кристаллы алмаза, кремния и германия являются диэлектриками (алмаз) или полупроводниками (Si и Ge), при соответствующей затрате энергии (оптическое или термическое возбуждение) они начинают проводить электрический ток благодаря одновременному появлению возбужденного электрона (*электронная* или *n-проводимость*), а также оставшейся после его возбуждения положительной «дырки» (*дырочная* или *p-проводимость*):



Такой тип проводимости, характерный для химически чистого, строго стехиометрического полупроводника, называется *собственной проводимостью*, которая (как было только что указано) складывается из электронной и дырочной проводимости.

Собственная проводимость полупроводников типа алмаза в противоположность металлам очень сильно возрастает с температурой, так как одновременное появление электрона и дырки можно уподобить процессу «диссоциации»

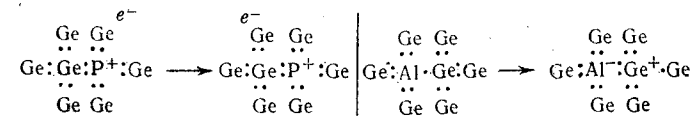


которая вообще обнаруживает экспоненциальную температурную зависимость (для алмаза термическое возбуждение электрона невозможно и проводимость возникает при оптическом возбуждении, например рентгеновскими лучами). Минимальная энергия, необходимая для появления электрона проводимости (и дырки), т. е. минимальное расстояние между верхним уровнем валентной зоны и нижним уровнем зоны проводимости, называется *шириной запрещенной зоны*.

Кремний и германий образуют малые области твердых растворов с соседними элементами периодической системы, например с фосфором или мышьяком, которые обладают пятью, или с алю-

минием и галлием*, имеющими по три валентных электрона на атом вместо четырех.

Управляемое введение подобных примесей в полупроводниковой технике называют *легированием*; оно приводит к появлению лишних электронов или дырок и влечет за собой существенное повышение проводимости, что можно показать при помощи схемы



n-Проводимость, дырки (+) локализованы на атомах P *p-Проводимость*, электроны e^- локализованы на атомах Al

Примесная проводимость не очень сильно зависит от температуры, так как концентрация свободных носителей (т. е. электронов или соответственно дырок) определяется не температурой, а концентрацией примесей [48].

* Так как эти элементы кристаллизуются в иных, чем алмаз, структурных типах, в этом случае говорят о *гетеротипном* образовании твердых растворов.

10

Основные структуры соединений АВ

(типы В)

10.1. Структура типа хлористого цезия CsCl (тип В2)

В структуре CsCl атомы цезия и атомы хлора образуют две простые кубические подрешетки, совмещающиеся путем трансляции на $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ так, что в результате каждый атом Cs окружен по кубу восемью атомами Cl, и наоборот (рис. 10.1).

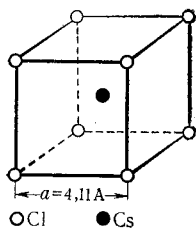


Рис. 10.1 Структура CsCl.

В этом структурном типе кристаллизуются:

1. CsCl, CsBr, CsI.
2. NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I (в первой низкотемпературной форме соответственно ниже 184, 138 и -18°).
3. TlCl , TlBr , красная модификация TlI , а также TlSb .
4. MgTl , CaTl , CaCd , CaHg , LiTl , LiHg , LiAg (фазы Цинтля типа MgTl) [1].
5. Многие сплавы редких земель RX , где $\text{X} = \text{Mg}$, Al , Cu , Ag , Au , Zn , Cd , Hg , In , Tl , Rh , Ir , Pd , Pt , а также ScRu , ScCo и ScNi [2].

6. Сплавы типа β -латуни, например CuZn , AgZn , AuZn (при этом группы сплавов 4, 5, 6 имеют определенную область гомогенности, которая особенно велика в группе сплавов типа β -латуни).

7. Высокотемпературные формы CsCN , CsSH и TlCN .

8. Галогениды щелочных металлов при высоком давлении, за исключением солей лития. (Точка превращения для солей рубидия лежит при давлениях 4—6 кбар, а для солей кальция и натрия 10—20 кбар [3, 4, 5].)

10.2. Структура типа поваренной соли NaCl (тип В1)

В этом широко распространенном структурном типе атомы натрия и атомы хлора располагаются в узлах кубической гранцентрированной решетки (рис. 8.1). При этом подрешетка хлора переводится в подрешетку натрия трансляцией на $\frac{1}{2}\cdot 00$, так что в структуре NaCl каждый атом натрия октаэдрически окружен

шестью атомами хлора, а каждый атом хлора шестью атомами натрия.

В структуре типа каменной соли кристаллизуются:

1. Галогениды щелочных металлов (за исключением CsCl , CsBr , CsI).
2. NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I в высокотемпературной форме соответственно выше 184, 138 и -18° .
3. Гидриды щелочных металлов.
4. Халькогениды щелочноземельных металлов (за исключением соединений Be и MgTe).
5. Окислы переходных элементов: TiO , VO , MnO , FeO , NiO .
6. Нитриды и карбиды подгрупп Ti и V : TiN , TiC , VC , CrN .
7. LaN , LaP , LaAs , LaSb , LaBi , LaS , LaSe , LaTe , а также многие соответствующие соединения остальных редких земель и актинидов: EuO , UO , PuO и AmO .
8. AgF , AgCl , AgBr , CdO , а также AgI при давлениях выше 33 кбар [3].
9. PbS , PbSe , PbTe , SnTe , SnAs , а также GeTe в высокотемпературной форме.
10. RbAu и CsAu [6].
11. При высоких давлениях: AlP , AlAs , GaP , InP (133 кбар), InAs (102 кбар) [7, 8], ZnO (100 кбар), CdS (33 кбар), CdSe (32 кбар), CdTe (36 кбар), InTe (28 кбар при 150° и 13 кбар при 670°), CuI (16 кбар) [9—12].
12. Высокотемпературные формы соединений: CaNH , KSH , KSeH , RbNH_2 , KCN .

10.3. Производные структуры поваренной соли

Требование, чтобы позиции атомов натрия в структуре типа NaCl всегда были заняты одинаковыми атомами, не является слишком существенным. Смешанные окислы одно- и трехвалентных металлов, подобно окислам двухвалентных металлов, также часто кристаллизуются в структуре NaCl. При этом следует различать следующие способы замещения позиций атомов металла:

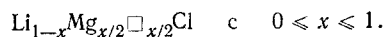
1. Атомы обоих металлов распределяются статистически, так что симметрия структуры поваренной соли в среднем остается неизменной (рис. 25.1, а, справа). В качестве примеров следует назвать: $\gamma\text{-LiTiO}_2$, $\alpha\text{-NaTiO}_2$ [13], NaEuO_2 , Na_2CeO_3 , Na_3UO_4 , Na_4MeO_6 , где $\text{Me} = \text{U}$, Np , Pu , Am [13а], LiBiS_2 [14], NaBiS_2 , KBiS_2 [15], LiYS_2 , NaLaS [13] и высокотемпературные формы AgBiS_2 , AgBiSe_2 [16] и AgSbTe_2 [17].

2. Атомы обоих металлов чередуются, образуя слои ABCABC... гранцентрированной подрешетки металла, следующие один за другим в направлении пространственной диагонали ячейки (рис. 9.4). В этом случае кристалл принимает ромбоэдрическую форму, растягиваясь или сжимаясь в направлении [111]. Примерами здесь могут служить LiNiO_2 [18], AgBiS_2 и AgBiSe_2 [16] при невысоких температурах, TlSbTe_2 и TlBiTe_2 [19].

3. Атомы обоих металлов попеременно образуют слои, перпендикулярные одному из ребер ячейки. В этом случае кристалл приобретает тетрагональную симметрию (например, $\text{LiMe}^{\text{III}}\text{O}_2$, где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{In}, \text{Tl}$, и редкие земли [14] (рис. 25.1, а, слева).

Возможны, конечно, и более сложные способы распределения. Так, Li_3SbO_4 и Li_3NbO_4 с тремя одновалентными и одним пятивалентным атомами можно рассматривать как производные структуры поваренной соли, однако распределение атомов Li, Sb или Nb по позициям натрия настолько сложно [20], что здесь подробно обсуждаться не будет.

Структура поваренной соли часто остается устойчивой в том случае, когда число атомов металла меньше числа атомов неметалла. Часть позиций металла в этом случае не занята и остается вакантной. Такие пустоты или вакансии обозначаются обычно квадратом \square . В качестве примера соединений с вакансиями в позициях натрия можно назвать соединение Mg_6MnO_3 , которое записывают в виде $\text{Mg}_6\text{Mn}\square\text{O}_3$ * [21]. Другим примером является образование непрерывных и гетеротипных твердых растворов между LiCl и MgCl_2 , которые можно описать общей формулой

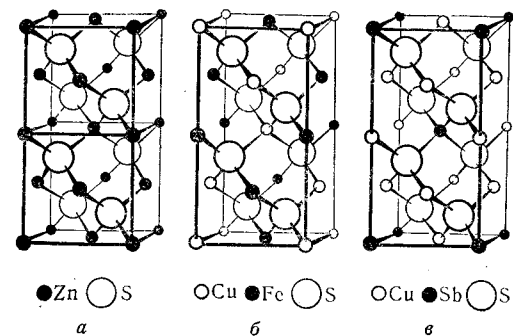


В частности, структуру MgCl_2 также можно рассматривать в качестве производной структуры поваренной соли с формулой $\text{Mg}\square\text{Cl}_2$, хотя это соединение и кристаллизуется в структуре типа CdCl_2 (см. ниже).

10.4. Структура цинковой обманки ZnS (тип B3)

Если в структуре алмаза одну половину атомов углерода заменить атомами цинка, а другую — атомами серы, то возникнет структура цинковой обманки. Каждый атом цинка в этой структуре окружен по тетраэдру четырьмя атомами серы и соответственно каждый атом серы — четырьмя атомами цинка (рис. 10.2, а).

* Наличие в такой замещенной структуре MgO вакансий, а также атомов Mn приводит к небольшому смещению атомов O из их идеальных позиций.



Р и с. 10.2. а — структура цинковой обманки ZnS ; б — структура халькопирита CuFeS_2 ; в — структура фаматинита Cu_3SbS_4 .

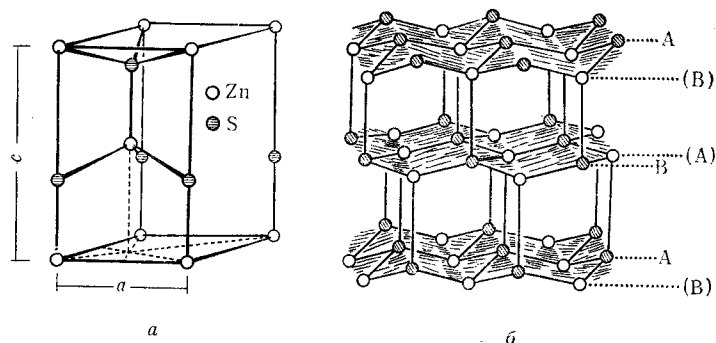
Рассматривая подрешетки цинка и серы, нетрудно заметить, что слои из атомов Zn или S в направлении [111] образуют последовательность ABCABC... (рис. 10.2, б), как это и должно быть в кубической гранцентрированной решетке.

10.5. Структура вюртцита ZnS (тип B4)

Структуру вюртцита можно получить из структуры цинковой обманки путем поворота всех S- или всех Zn-тетраэдров на 60° вокруг их осей [111]. При этом образуется решетка, в которой каждый атом окружен по тетраэдру четырьмя атомами другого сорта. Однако в этом случае расположение атомов в подрешетках цинка или серы такое же, как в гексагональной плотнейшей упаковке, и слои из атомов Zn (или S) чередуются в направлении [111] в последовательности ABAB... (рис. 10.3, а и б).

Отметим, что в структуре цинковой обманки шестичленные кольца из чередующихся атомов Zn и S встречаются лишь в конформации кресло, в то время как в структуре вюртцита такие кольца могут встречаться как в конформации кресло (внутри заштрихованных слоев на рис. 10.3), так и в конформации ванна. Тем не менее обе эти структуры очень близки одна другой и являются *гомотипными**.

* Под гомотипными понимают, вообще говоря, структуры, построенные по одному и тому же принципу. Точнее это понятие можно определить в случае двойных соединений A_mB_n . При этом требуется, чтобы в гомотипных структурах атом А имел всегда одно и то же число ближайших А- и одно и то же число ближайших В-соседей, так же как и атом В должен обладать одинаковыми числами ближайших А- и ближайших В-соседей. Гомотипны, например: а) кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки шаров, б) структуры цинковой обманки и вюртцита, в) все слоистые структуры типа галогенидов кадмия, г) фазы Лавеса (см. ниже).



Р и с. 10.3. *a* — гексагональная элементарная ячейка структуры вюрцита; *b* — слои, перпендикулярные оси *c* в структуре вюрцита.

Таблица 10.1

Межатомные расстояния в структурах цинковой обманки и вюрцита

Соединение	Межатомное расстояние, А	Соединение	Межатомное расстояние, А
AgI	2,815	CuI	2,620
CdTe	2,807	ZnTe	2,642
InSb	2,805	GaSb	2,640
SnSn	2,810	$\frac{1}{2}(\text{Ge} + \text{Sn})$	2,630
CuBr	2,460	MgTe	2,76
ZnSe	2,447	AlSb	2,657
GaAs	2,448	$\frac{1}{2}(\text{Si} + \text{Sn})$	2,581
GeGe	2,450	CuCl	2,346
AlP	2,360	ZnS	2,345
SiSi	2,352	GaP	2,360
		$\frac{1}{2}(\text{Ge} + \text{Si})$	2,401
BeO	1,645	AlN	1,87
BN	1,565	β -SiC	1,887
CC	1,54		

В табл. 10.1 приведены соединения, кристаллизующиеся в структурах цинковой обманки или вюрцита. Легко заметить, что для всех этих соединений на каждую пару атомов (AB) приходится восемь валентных электронов, как в решетке алмаза. При этом катионная и анионная компоненты этих соединений располагаются в периодической системе симметрично относительно подгруппы углерода (правило Гримма — Зоммерфельда). От этого правила отклоняются соединения MnS , MnSe , MnTe , NH_4F ,

CuH , которые также кристаллизуются в обоих упомянутых типах структуры, в то время как AgF , AgCl , AgBr (структуры типа NaCl) и галогениды золота вообще не относятся к тетраэдрическим структурам.

Большинство соединений, приведенных в табл. 10.1, кристаллизуется в структуре цинковой обманки. Структура вюрцита реализуется, когда атом неметалла имеет небольшие размеры и большое значение электроотрицательности, как, например, в соединениях BeO , ZnO , AlN и GaN .

Отметим, наконец, одно характерное общее свойство тетраэдрических структур, указанных в табл. 10.1, которое заключается в том, что в любой изоэлектронной последовательности соединений (например, Sn—InSb—CdTe—AgI) межатомные расстояния А—В являются почти постоянными.

10.6. Производные структуры ZnS

Поскольку вещества с алмазоподобной структурой имеют большое значение в полупроводниковой технике, в последние годы они были обстоятельно изучены. Здесь будет рассмотрено еще несколько примеров подобных структур, а подробности читатель может найти в монографиях Парте [22] и Горюновой [23].

Структуру цинковой обманки со статистическим распределением атомов металла по позициям цинка имеют соединения CuSi_2P_3 , CuGe_2P_3 [24], $\text{Cu}_2\text{Me}^{\text{IV}}\text{X}_3$, где $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}$, Sn и $\text{X} = \text{S}$, Se , Te [25].

При упорядоченном распределении по позициям цинка равных количеств атомов одно- и трехвалентного элемента так, как это показано на рис. 10.2, б, можно получить структуру халькопирита, где роль атомов Cu могут играть также атомы Ag , а роль атомов Fe — атомы Al , Ga , In и иногда Tl [26]. Возможны также и другие комбинации, такие, как $\text{Me}^{\text{II}}\text{GeP}_2$ с $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Zn , Cd или $\text{ZnMe}^{\text{IV}}\text{As}_2$ с $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Si}$, Ge , Sn [24].

Заменяя в халькопирите атомы Fe атомами Cu^{I} и Sb^{IV} , получим структуру фаматинита Cu_3SbS_4 (рис. 10.2, в), в которой тоже кристаллизуется ряд соединений. Известны также производные структуры вюрцита как со статистическим (например, AgInS_2), так и с упорядоченным (например, Cu_3AsS_4) распределением атомов металла по позициям цинка. Так как подобные соединения способны к образованию твердых растворов, состав возникающих при этом кристаллов может меняться в очень широких пределах.

В тетраэдрических структурах возможно образование вакансий, если это вызывается требованиями стехиометрии. Так, $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{Ga}_2\Box\text{S}_3$ со статистическим распределением атомов Ga по позициям Zn кристаллизуется в структуре цинковой обманки,

а β -Ga₂S₃ с таким же статистическим распределением атомов металла — в структуре вюртцита [27]. Упорядоченное распределение атомов Ga осуществляется в α -Ga₂S₃ [28], где каждый атом S окружен четырьмя электронными парами, которые либо участвуют в связях с соседними атомами Ga, либо являются неподеленными парами электронов, принадлежащими атомам S.

Это же установлено и для таких соединений, как HgGa₂Te₄ [29] (структура цинковой обманки, статистическое распределение); ZnAl₂S₄ [28] (структура вюртцита) или высокотемпературные формы Cu₂HgI₄ и Ag₂HgI₄ [30].

Структурой цинковой обманки с вакансиями в подрешетке металла обладают также селениды и теллуриды редких земель, такие, как Sc₂Se₃, Er₂Se₃, Lu₂Se₃, Er₂Te₃ и Y₂Te₃, в то время как Yb₂S₃ имеет дефектную структуру, которая может быть выведена из структуры вюртцита [2, 31].

11

Химическая связь в кристаллах АВ

11.1. Ионная модель структуры кристаллов

Многие свойства ряда неорганических соединений можно объяснить, предположив, что они состоят из ионов, т. е. из положительно и отрицательно заряженных атомов или групп атомов. В кристаллохимии такая модель была использована с большим успехом, особенно Гольдшмидтом [1] и Полингом [2], которые на этой основе смогли дать объяснение структурным особенностям ряда кристаллов.

11.2. Ионные радиусы

Поскольку рентгеноструктурный анализ позволяет найти межатомные расстояния в кристаллах, можно использовать соответствующие данные для апробирования ионной модели. Если считать, что ионы в решетке являются шарами определенного радиуса, то разность расстояний катион — анион для данной пары анионов и при меняющемся катионе (или наоборот) должна быть постоянна. Как показывает рассмотрение простейших примеров:

NaF	2,315 А	KF	2,673 А	NaF	2,315 А	NaCl	2,8199 А
NaCl	2,8199 А	KCl	3,1464 А	KF	2,673 А	KCl	3,1464 А
Разность 0,505 А		Разность 0,473 А		Разность 0,358 А		Разность 0,3265 А	

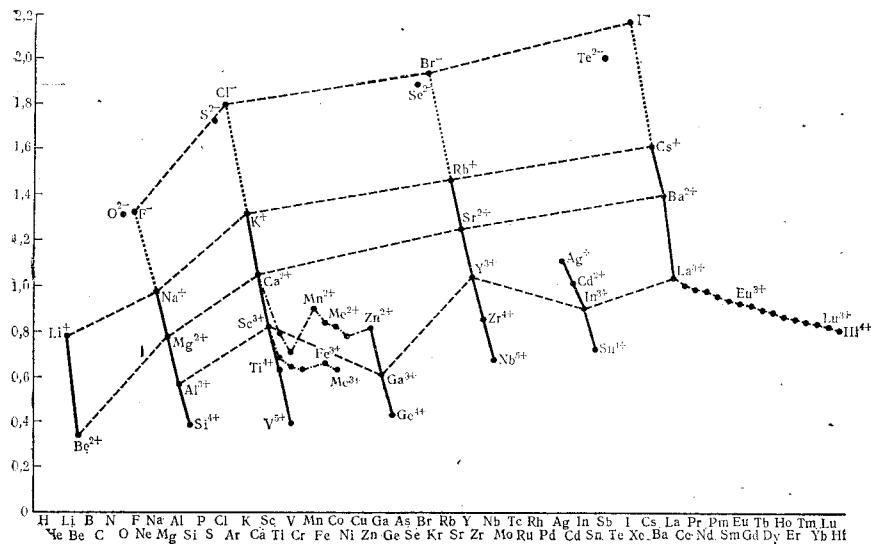
такое следствие ионной модели действительно выполняется на опыте. Способ определения ионных радиусов был впервые предложен в 1920 г. Ланде, который сопоставил расстояния

MgO	2,1056 А	MnO	2,2224 А	Разность	0,12 А
MgS	2,6017 А	MnS	2,6118 А	} Анионы соприкасаются	
MgSe	2,726 А	MnSe	2,724 А		

в халькогенидах Mg и Mn, кристаллизующихся в структуре NaCl. Сравнивая данные для окислов, можно заметить, что радиус иона Mn на 0,12 А больше иона Mg, однако расстояния Mn—X

и Mg—X в сульфидах и селенидах практически совпадают. Ланде объяснил это совпадение тем, что в случае сульфидов и селенидов анионы соприкасаются. Отсюда он рассчитал радиусы ионов S^{2-} и Se^{2-} как половину расстояния между двумя соответствующими анионами.

Дальнейшая информация о ионных радиусах была получена в 1923 г. Вазастьерной, который определил размеры ионов в ряде фторидов щелочных и окислов щелочноземельных металлов из



Р и с. 11.1. Ионные радиусы по Гольдшмидту.

межатомных расстояний и из оптических данных, хотя теоретическое обоснование этого метода в настоящее время и не представляется вполне убедительным. Однако для радиусов иона F^- и иона O^{2-} Вазастьерна получил значения (1,33 и 1,32 А), которые были настолько близки к их истинным радиусам, что Гольдшмидт [1] смог использовать их для расчета других ионных радиусов из межатомных расстояний в кристаллах и показать, что сумма этих радиусов с хорошим приближением воспроизводит многие межатомные расстояния. Дополненные новыми данными значения ионных радиусов по Гольдшмидту приведены на рис. 11.1 и в табл. 11.1. Эти данные вычислены для координационного числа 6 и октаэдрического окружения. Для других координационных чисел, например 8, в решетке CsCl следует использовать дру-

гие ионные радиусы. Зависимость ионных радиусов от координационного числа дается кривой на рис. 11.2 (где за единицу принято значение ионного радиуса при координационном числе 12), хотя при использовании этой кривой следует иметь в виду, что (как показывают данные опыта) радиусы Гольдшмидта не имеют точных значений и даже при постоянном координационном числе варьируются при изменении типа структуры [3].

Из рис. 11.1 и данных табл. 11.1 можно сделать следующие заключения относительно закономерностей в системе ионных радиусов:

1. В пределах одной группы элементов периодической системы, такой, как группа щелочных или щелочноземельных металлов, ионные радиусы растут с увеличением порядкового номера элемента (поскольку при увеличении заряда ядра число электронов в атоме возрастает).

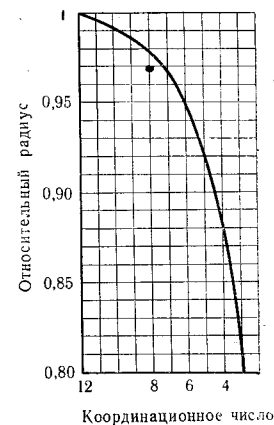
2. В пределах одного периода системы элементов ионные радиусы с ростом порядкового номера элемента убывают. Это объясняется тем, что, с одной стороны, при увеличении эффективного заряда ядра притяжение к нему электронов становится сильнее, с другой стороны, при увеличении заряда ионов возрастают и силы притяжения между противоположно заряженными ионами, которые по закону Кулона растут как квадрат заряда ионов, так что, например, в MgO ионы вчетверо сильнее связаны между собой, чем в LiF. Исключением из этого

правила является лишь переход от одновалентных анионов галогенов к двухвалентным анионам. В этом случае наблюдается лишь незначительное изменение ионных радиусов, поскольку увеличение размеров анионов вследствие уменьшения порядкового номера в значительной степени компенсируется сжатием этих анионов под воздействием возросших кулоновских сил.

3. Для одного и того же элемента ионный радиус уменьшается с увеличением положительного заряда, например:

$$Ti^{2+} 0,80; \quad Ti^{3+} 0,69; \quad Ti^{4+} 0,64.$$

4. У переходных элементов ионный радиус меньше, чем у соответствующих элементов главных подгрупп, поскольку d -электроны переходного металла принадлежат самой внешней оболочке и поэтому не могут в достаточной степени скомпенсировать уве-



Р и с. 11.2. Зависимость атомных и ионных радиусов от координационного числа.

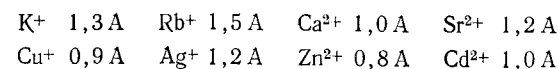
Ионные радиусы для координационного числа 6

1+	2+	3+	4+	5+		1+	2+	3+	4+		2-	1-	
Li 0,78 0,60 0,60	Be 0,34 0,31 0,44										O 1,32 1,40 1,76	F 1,33 1,36 1,36	
Na 0,98 0,95 0,95	Mg 0,78 0,65 0,82							Al 0,57 0,50 0,72	Si 0,39 0,41 0,65		S 1,74 1,84 2,19	Cl 1,81 1,81 1,81	
K 1,33 1,33 1,33	Ca 1,06 0,99 1,18	Sc 0,83 0,81 1,06	Ti 0,64 0,68 0,96	V 0,4 0,59 0,88		Cu 0,96 0,96	Zn 0,83 0,74 0,88	Ga 0,62 0,62 0,81	Ge 0,44 0,53 0,76		Se 1,91 1,98 2,32	Br 1,96 1,95 1,95	
Rb 1,49 1,48 1,48	Sr 1,27 1,13 1,32	Y 1,06 0,93 1,20	Zr 0,87 0,80 1,09	Nb 0,69 0,70 1,00		Ag 1,13 1,26 1,26	Cd 1,03 0,97 1,14	In 0,92 0,81 1,04	Sn 0,74 0,71 0,96		Te 2,11 2,21 2,50	I 2,20 2,16 2,16	
Cs 1,65 1,69 1,69	Ba 1,43 1,35 1,53	Lu 0,84 0,93	Hf 0,82 0,81	Ta 0,68 0,73		Au 1,37 1,37	Hg 1,12 1,10 1,25	Tl 1,05 0,95 1,15	Pb 0,84 0,84 1,06				
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
La 1,06	Ce 1,03	Pr 1,01	Nd 1,00	Pm 0,98	Sm 0,96	Eu 0,95	Gd 0,94	Tb 0,92	Dy 0,91	Ho 0,89	Er 0,88	Tm 0,87	Y 0,86
2+		2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+			
Ca 1,06	Sc	Ti 0,80	V 0,72	Cr	Mn 0,91	Fe 0,85	Co 0,83	Ni 0,79	Cu 0,83	Zn			

Примечания:

Первая строка—радиусы по Гольдшмидту [1]; вторая—радиусы по Полингу [2]; третья—одновалентные радиусы по Полингу [2]; радиусы редких земель даны по Темпльтоу и Даубену [76]; радиусы переходных металлов—по Сантену и Вирингену [77] и частично по Хушу и Прайсу [7д].

личение заряда ядра (на $10e$)



5. По тем же причинам радиусы ионов редких земель и актиноидов уменьшаются с ростом порядкового номера. Это так называемое *лантанидное сжатие* так велико, что следующие за редкими землями элементы — гафний, тантал и вольфрам — имеют почти те же значения ионных радиусов, что и их более легкие аналоги — цирконий, ниобий и молибден.

6. Из правил 1 и 2 следует, что катионы, которые лежат на прямой, параллельной главной диагонали периодической системы, имеют почти одинаковые ионные радиусы. Это «правило диагонали» особенно ярко выражено в двух первых периодах. Так, ионы Li^+ и Mg^{2+} обладают одинаковыми значениями ионного радиуса 0,78 А, хотя уже у Na^+ и Ca^{2+} ионные радиусы немного различаются (Na^+ 0,98 А, Ca^{2+} 1,06 А).

Поэтому в ионных кристаллах литий и натрий часто замещают магний и кальций. Этим же «правилом диагонали» в известной мере определяется сходство в химическом поведении Be и Al или V и Si. Однако применение радиусов Гольдшмидта или аналогичных радиусов Полинга [2] к соединениям АВ со структурой сфалерита или вюртцита ведет к расхождению с экспериментальными значениями межатомных расстояний. Поэтому Полинг [2] для подобных структур ввел отдельную систему радиусов, которые называются *тетраэдрическими* или *ковалентными тетраэдрическими радиусами* (табл. 11.2).

Таблица 11.2

Ковалентные тетраэдрические радиусы (по Полингу)

	Be 1,06	B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64
	Mg 1,40	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
Cu 1,35	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14	Br 1,11
Ag 1,52	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32	I 1,28
	Hg 1,48	Tl 1,45				

11.3. Координационные числа

Допущение о почти постоянных значениях ионных радиусов может быть использовано для предсказания типа ионной решетки, поскольку последний определяется (с точки зрения ионной теории) соотношением размеров катионов и анионов. Структура ионного кристалла устойчива, если каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. При уменьшении размеров центрального иона (см. рис. 11.3) последний начинает свободно «болтаться» в пространстве между крупными соседними ионами, что создает неустойчивость структуры и может привести к ее перестройке с изменением координационного числа центрального иона. Поэтому случай касания ионов, образующих ближайшее окружение центрального иона, определяет нижний предел устойчивости для отношения радиусов: R (центрального иона)/ R (окружающих ионов). Поскольку в качестве центрального иона обычно фигурируют относительно малые катионы, а в качестве окружающих ионов более крупные анионы, то нижний предел устойчивости ионной структуры определяется отношением R_K/R_A .

Рис. 11.3. Координационные полиэдры для координационных чисел 3, 4, 6 и 8.

Отсюда нижний предел устойчивости ионной структуры типа каменной соли равен

$$R_K/R_A = 0,414,$$

так что с точки зрения ионной теории такая структура будет устойчива при $R_K/R_A \geq 0,414$. Аналогично для кубического расположения анионов вокруг катиона, например в структуре типа CsCl, имеем (11.4, б)

$$(R_A + R_K)^2 = 3 \cdot R_A^2$$

$$R_K/R_A = 0,732$$

так что структура типа CsCl устойчива при $R_K/R_A \geq 0,732$. Подобные пределы устойчивости для наиболее часто встречающихся

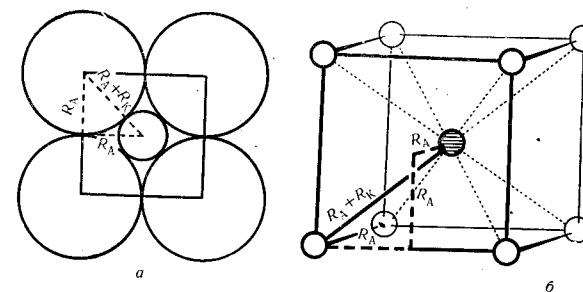


Рис. 11.4. Отношение R_K/R_A в случае контакта анионов для октаэдрического (а) и кубического (б) окружения.

координационных чисел приведены в табл. 11.3, хотя в действительности эти пределы устойчивости соблюдаются отнюдь не всегда.

Таблица 11.3

Отношение радиусов и координационное число

Координационное число	Конфигурация	Отношение радиусов	Примеры
3		0,15	Тип BN BN (0,15)
4		0,22	Тип ZnS MgTe (0,37) BeO (0,26)
6		0,41	Тип NaCl LiI (0,35) CaS (0,61) SrS (0,73)
8		0,73	Тип CsCl CsCl (0,91) CsI (0,75)
(12)		1,0	Плотнейшая упаковка шаров

Как следует, например, из табл. 11.4, при отношении радиусов более 0,732 структура типа NaCl снова становится предпочтительнее структуры CsCl. Поэтому отношение ионных радиусов не яв-

Таблица 11.4

Отношение радиусов в кристаллах некоторых соединений со структурой поваренной соли

LiF	0,59	NaF	0,73	KF	1,00	RbF	1,11	CsF	1,25
LiCl	0,43	NaCl	0,54	KCl	0,74	RbCl	0,82		
MgO	0,59	CaO	0,80	SrO	0,96	BaO	1,10		

ляется единственным фактором, определяющим координационное число даже в случае галогенидов щелочных металлов. Так, для кристалла LiI значение $R_K/R_A = 0,35 < 0,41$, и это показывает, что электростатическая модель не является строгой. Рис. 11.5 дает наглядное представление об относительных размерах ионов в кристаллах галогенидов щелочных металлов.

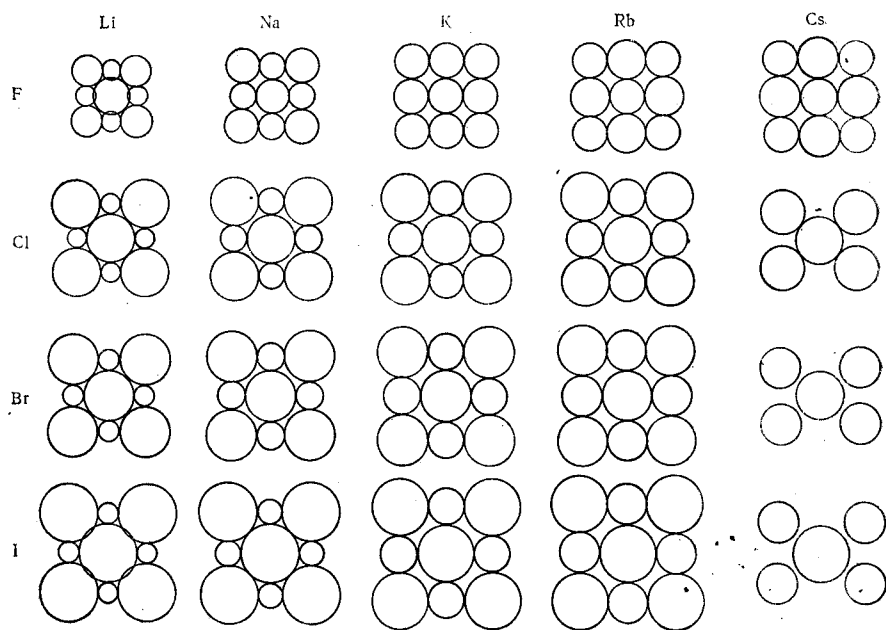


Рис. 11.5. Величина ионов в галогенидах щелочных металлов. Для структуры типа NaCl показана плоскость (100), для структуры CsCl — плоскость (110). Величины радиусов даны по Гольдшмидту [1].

11.4. Энергия решетки

Ионная модель позволяет вычислить энергию, которая выделяется, когда грамм-атом катионов (например, Na^+) и грамм-атом анионов (например, Cl^-), находящихся в газообразном состоянии, соединяются и образуют кристалл. Поскольку потенциальная энергия системы из двух ионов с зарядами $+ze$ и $-ze$ равна $-\frac{z^2e^2}{r_{12}}$, эти ионы будут сближаться до тех пор, пока между ними не начнут действовать силы отталкивания, которые на достаточно малых расстояниях уравновешивают силы притяжения.

Из сжимаемости кристаллов можно найти, что эти силы приблизительно пропорциональны $1/r^{n+1}$, где $n \sim 9$. Преодоление этой силы отталкивания требует затраты энергии $+b_{12}e^2/r_{12}^n$ (b_{12} — константа), и, следовательно, при сближении двух ионов 1 и 2 из бесконечности на расстояние r_{12} выделяется энергия

$$V_{12} = +\frac{z^2e^2}{r_{12}} - \frac{b_{12}e^2}{r_{12}^n}$$

Аналогично, при сближении третьего иона с ионами 1 и 2 выделяется энергия $V_{13} + V_{23}$ и т. д., так что энергия, выделяющаяся при образовании всего кристалла, равна сумме всех V_{mn} . Такая сумма для ряда структур впервые была найдена Маделунгом [4], который получил для энергии решетки U (в расчете на 1 моль формульных единиц) выражение

$$U = \sum_{m,n} V_{mn} = +\frac{Ae^2z^2N_L}{R} - \frac{Be^2N_L}{R^n}$$

где R — кратчайшее расстояние между анионом и катионом в кристалле; A — константа Маделунга (указывающая, во сколько раз энергия притяжения ионов в кристалле больше энергии притяжения ионов в одном моле изолированных ионных молекул с таким же межатомным расстоянием R), а B и $n \sim 9$ — константы, значения которых можно найти из опыта. Для ряда простейших типов решетки значения констант Маделунга приведены в табл. 11.5.

Для более сложных решеток, как было показано Наором [5], константы Маделунга можно вычислить как линейные комбинации констант Маделунга простых структур. Так, например, для плавикового шпата (см. ниже)

$$A_{\text{CaF}_2} = A_{\text{CsCl}} + 2A_{\text{сфалерит}}$$

$$5,0388 = 1,7627 + 2 \cdot 1,6380$$

Таблица 11.5

Константы Маделунга, отнесенные к кратчайшему расстоянию катион—анион

Тип структуры	Расстояние катион—анион	A
NaCl	Na—Cl	1,747565
CsCl	Cs—Cl	1,762675
ZnS (сфалерит)	Zn—S	1,638055
ZnS (вюртцит)	Zn—S	1,641322
CaF ₂	Ca—F	5,038785
Cu ₂ O	Cu—O	4,442475
CaTiO ₃	Ti—O	24,774936

Энергию решетки можно определить также экспериментальным путем при помощи цикла Габера — Борна [6] (рис. 11.6). Предположим, что находящиеся в газообразном состоянии ионы переводятся сначала в нейтральные атомы. При этом освобождается

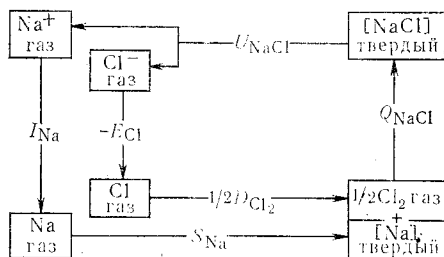


Рис. 11.6. Схема цикла Борна — Габера.

энергия ионизации I атома металла и затрачивается энергия E сродства к электрону (или к нескольким электронам) атома неметалла. Затем при конденсации металлических паров в твердую фазу выделяется теплота сублимации S , а при переходе одноатомного газа неметалла в двухатомные молекулы выделяется половина энергии диссоциации $1/2 D$. Если, наконец, металл и неметалл реагируют между собой, то образуется кристалл и выделяется теплота реакции Q . Поскольку сумма теплот для всех стадий этого цикла должна быть равна энергии образования кристалла непосредственно из ионов, то получается соотношение

$$U = I - E + S + 1/2 D + Q,$$

где все величины в правой части известны из опыта, хотя энергию E экспериментальным путем можно определить только для ионов галогенов. Сопоставление теоретической и экспериментальной энергии решетки для галогенидов щелочных металлов показывает достаточно хорошее совпадение (до 1%). Однако уже для галогенидов щелочноземельных металлов $U_{\text{теор}}$ и $U_{\text{эксп}}$ заметно расходятся, в то время как величина расхождения для соединений тяжелых металлов (AgCl, PbSe) нередко превышает 10%. Поэтому ионная модель дает удовлетворительное описание характера связи лишь в случае галогенидов щелочных металлов.

11.5. Радиусы Полинга

Использование приведенной выше формулы для энергии решетки позволяет, как было показано Полингом [2], теоретически вывести значения ионных радиусов. Из предыдущего следует (гл. 5), что значение радиальной части для внешних атомных орбиталей определяется величиной

$$\frac{Z_{\text{эфф}} \cdot r}{a_0 \cdot n}$$

Поэтому для постоянного n (т. е. в изоэлектронном ряду, таком, как ряд O^{2-} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{2+}) соответствующие радиальные функции принимают одинаковые значения при всех r , удовлетворяющих соотношению $Z_{\text{эфф}} \cdot r = C_n$, где C_n — некоторая константа. Поскольку эффективный заряд $Z_{\text{эфф}}$ равен при этом истинному заряду ядра Z , уменьшенному на константу экранирования S , которая в изоэлектронном ряду не изменяется ($Z_{\text{эфф}} = Z - S$), то радиусы R_I ионов в изоэлектронном ряду выражаются в виде $R_I = C_n / (Z - S)$. Для определения константы C_n можно воспользоваться известными значениями расстояния анион — катион, откуда, например, для случая NaF получаем систему

$$R_{Na^+} = C_n / (11 - 4,52), \quad R_{F^-} = C_n / (9 - 4,52), \quad R_{Na^+} + R_{F^-} = 2,315,$$

решение которой дает

$$C_n = 6,11; \quad R_{Na^+} = 0,95; \quad R_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}.$$

Аналогичным образом можно найти C_n и значения радиусов для других галогенидов щелочных металлов. Используя полученные таким путем значения C_n , можно теперь по формуле $R_I = C_n / (Z - S)$ найти радиусы R_I многовалентных ионов, например ионов O^{2-} или Mg^{2+} . Эти радиусы, называемые (по Полингу)

одновалентными, отвечают гипотетической решетке кристалла (с координационным числом 6), в которой многозарядные ионы притягивались бы как однозарядные.

Сжатие ионов, которое обусловлено увеличением их заряда, можно рассчитать исходя из выражения для энергии решетки. Истинное равновесное расстояние между ионами характеризуется тем условием, что первая производная энергии решетки по расстоянию обращается в нуль

$$\frac{dU}{dR} = \frac{Ae^2 \cdot z^2 N_L}{R^2} - \frac{nB \cdot e^2 N_L}{R^{n+1}} = 0$$

откуда

$$\frac{Az^2}{R^2} = \frac{nB}{R^{n+1}}$$

Последнее соотношение можно использовать для определения B при известном R

$$B = \frac{Az^2 R^{n-1}}{n}$$

что необходимо для расчета энергии решетки. Однако здесь следует применить это соотношение, чтобы определить R в зависимости от заряда z . Для этого запишем его, во-первых, для $z = 1$ и, во-вторых, для любого z и разделим оба соотношения друг на друга:

$$\frac{Az^2 R^2}{A1^2 R_1^2} = \frac{nBR_1^{n+1}}{nBR_z^{n+1}}$$

Отсюда

$$R_z = R_1 \cdot z^{-2/n-1}$$

так что истинные расстояния и истинные радиусы ионов легко находятся из одновалентных расстояний R_1 . Значения одновалентных и найденных по ним истинных радиусов для координационного числа 6 приведены в табл. 11.6 и на рис. 11.7, которые

Таблица 11.6

Твердость, температура плавления и растворимость кристаллов в зависимости от заряда ионов и расстояния между ними

	MgO	CaO	SrO	BaO	MgS	CaS	BaS
Расстояние Ме—X, А	2,106	2,405	2,580	2,762	2,602	2,845	3,194
Твердость по Моосу	6,5	4,5	3,5	3,3	5,0	4,0	3,0
Температура плавления, °С	2800	2580	2430	923			

Продолжение табл. 11.6

	CaO	CaS	CaSe	CaTe
Расстояние Ме—X, А	2,405	2,845	2,96	3,173
Твердость по Моосу	4,5	4,0	3,2	2,9

	NaF	MgO	ScN	TiC
Расстояние Ме—X, А	2,310	2,106	2,22	2,159
Твердость по Моосу	3,2	6,5	7—8	8—9
Температура плавления, °С	990	2800		3140
Растворимость, г/100 см ³	4,0	0,0006	Нерастворим	Нерастворим

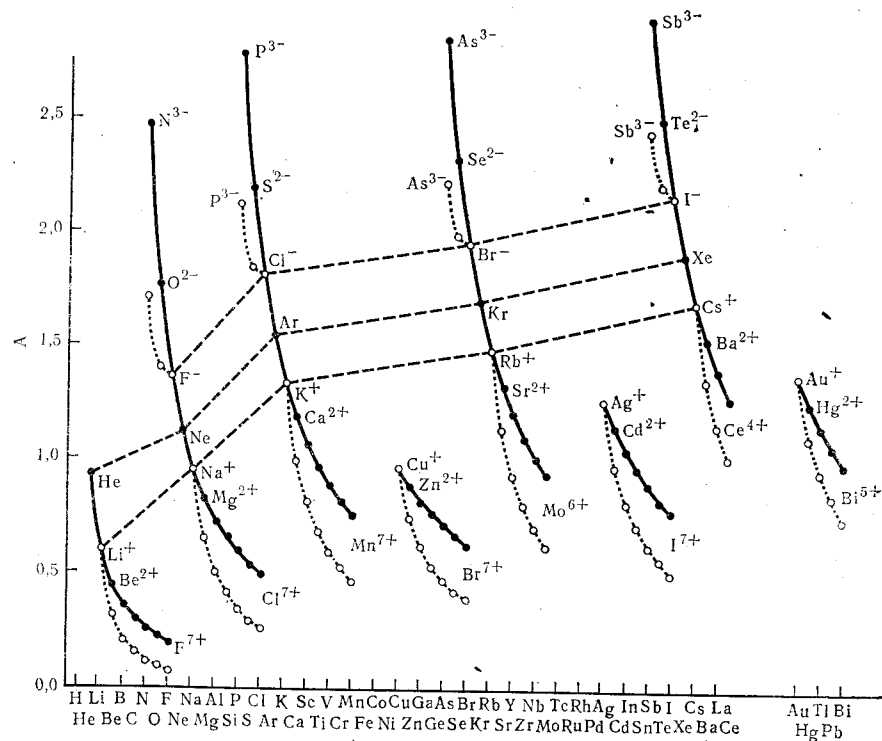


Рис. 11.7. Одновалентные (●) и истинные (○) радиусы ионов для координационного числа 6, по Полингу [2].

показывают, что полученные таким путем ионные радиусы Полинга лишь незначительно отличаются от радиусов Гольдшмидта.

Позднее система ионных радиусов была уточнена, Захаряевым [7], который также получил соответствующие формулы для случая, когда кристалл состоит из ионов с различной валентностью.

11.6. Объяснение физических свойств по ионной модели

Ионная модель позволяет понять некоторые физические свойства кристаллов. Если в уравнение для энергии решетки U подставить значение B

$$B = \frac{A|z|^2 R^{n-1}}{n}$$

то мы получим

$$U = - \frac{Ae^2 |z|^2 N_L}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

откуда видно, что энергия решетки обратно пропорциональна межатомному расстоянию R и прямо пропорциональна z^2 , как это видно, например, из сопоставления LiF с CsI и LiF с MgO:

$$\text{LiF } R = 2,01 \text{ \AA}, \quad U = 240 \text{ ккал/моль}$$

$$\text{CsI } R = 3,95 \text{ \AA}, \quad U = 126 \text{ ккал/моль}$$

$$\text{LiF } R = 2,01 \text{ \AA} \text{ и } z = 1, \quad U = 240 \text{ ккал/моль}$$

$$\text{MgO } R = 2,10 \text{ \AA} \text{ и } z = 2, \quad U = 940 \text{ ккал/моль.}$$

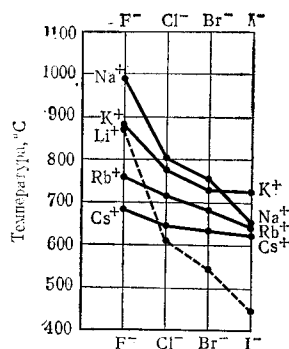


Рис. 11.8. Температуры плавления галогенидов щелочных металлов.

Поэтому при небольших расстояниях и больших зарядах ионов кристаллы должны быть более твердыми и иметь более высокую температуру плавления. Наличие такой закономерности подтверждается опытом (табл. 11.6 и рис. 11.8).

При растворении ионного кристалла в воде затрачивается энергия, равная U (при переходе ионов в раствор), и выделяется теплота гидратации L . Несмотря на то что из-за сильного различия теплот гидратации разных ионов довольно трудно оценить разность $U-L$, все же можно ожидать, что большие значения энергии решетки приводят к слабой растворимости кристалла. Наличие подобной связи подтверждается данными, приведенными

в нижней строке табл. 11.6. В связи с этим можно также отметить, что нитраты ($z = 1$) растворяются всегда хорошо, сульфаты ($z = 2$) — обычно труднее, в то время как все фосфаты, за исключением фосфатов щелочных металлов, вообще плохо растворимы в воде*.

11.7. Распределение электронной плотности и химическая связь в гетерополярных кристаллах со структурой цинковой обманки и каменной соли

Как уже было отмечено выше, ионная модель (несмотря на ее простоту и полезность) является лишь более или менее удовлетворительным приближением и не описывает истинного распределения электронной плотности в неорганических ионных кристаллах. Чтобы получить представление о фактическом распределении заряда, рассмотрим рис. 11.9. На этом рисунке сопоставлены кривые распределения электронной плотности $4\pi r^2 \chi^2(r)$ валентных электронов нейтральных атомов в решетках алмаза, кубического BN, BeO и LiF вдоль линии, соединяющей соседние атомы А и В. При этом для случаев С, BN и BeO величина $\chi(r)$ соответствует гибридным sp^3 -орбиталям, а в случае кристалла LiF «чистой» s -орбитали (нейтрального) атома Li и «чистой» p -орбитали (нейтрального) атома F (атомные волновые функции взяты из расчетов по методу Хартри — Фока).

Как видно из рис. 11.9, электронное облако, описывающее пространственное распределение валентных электронов в

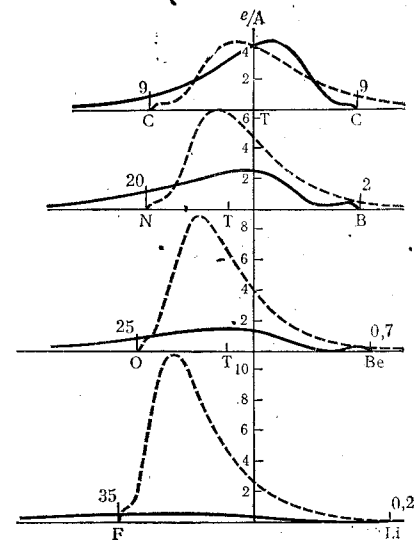


Рис. 11.9. Распределение электронной плотности $4\pi r^2 \chi^2(r)$ в $e/\text{\AA}$ для нейтральных атомов в решетке С, BN, BeO и LiF.

— — — — — электронная плотность правого атома; — — — — — электронная плотность левого атома; Т — тетраэдрические радиусы по Полингу.

* Кроме заряда, существенное влияние на растворимость оказывает симметрия ионов. Так, хлораты, вообще говоря, растворяются лучше, чем перхлораты, поскольку пирамидальное строение иона ClO_3^- препятствует симметричному расположению ионов, благоприятному для высоких значений энергии решетки.

нейтральных атомах бора, бериллия и лития, обладает чрезвычайно большой протяженностью (от 20 до 35% соответствующего ему заряду сконцентрировано вообще за пределами сферы с радиусом, равным расстоянию до аниона), в то время как эффективные размеры аналогичного электронного облака для атомов азота, кислорода и фтора значительно меньше. Таким образом, даже в случае строго электронейтральной структуры заметная часть электронов, принадлежащих атомам В, Ве и Li, фактически находится в объеме, занимаемом атомами N, O и F. Поэтому частичный перенос заряда с катионов на анионы в гетерополярных кристаллах совсем не обязательно связывать с реальной ионизацией соответствующих атомов. Последний вывод подтверждается исследованием распределения электронной плотности в кристаллах рентгенографическим методом (рис. 11.10, а, б).

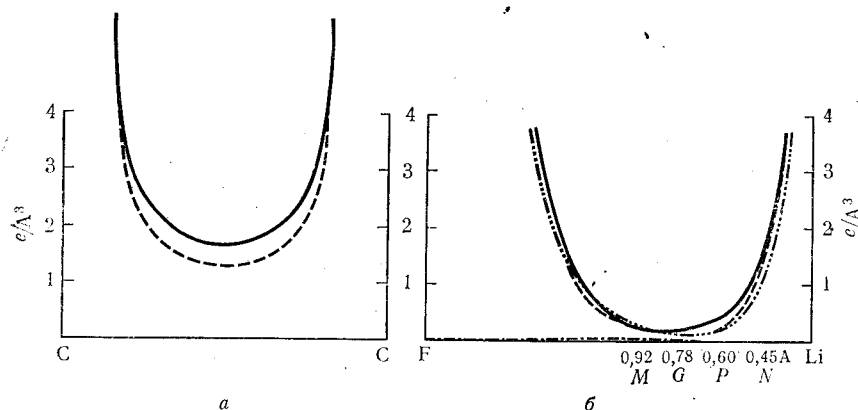


Рис. 11.10. Распределение электронной плотности (e/A^3) вдоль линии, соединяющей: а — два атома углерода в структуре алмаза; б — атом лития и атом фтора в структуре LiF.

— экспериментальное значение электронной плотности [6]; — — — — суперпозиция электронных плотностей двух атомов углерода или атомов Li и F; — — — — суперпозиция электронной плотности для ионов Li^+ и F^- ; — — — — электронная плотность для 2s-электронов атомов Li; N — узловая поверхность 2s-орбитали атома Li; M — минимум экспериментальной электронной плотности; G, P — ионный радиус иона Li^+ по Гольдшмидту и Полингу соответственно.

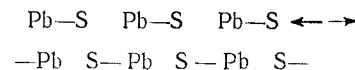
Как следует из рис. 11.10, б, экспериментальное распределение электронной плотности даже в таком кристалле, как LiF [8], одинаково хорошо согласуется с суперпозицией электронных плотностей как ионов Li^+ и F^- , так и нейтральных атомов Li и F. При этом вдобавок положение минимума кривой распределения электронной плотности в кристалле LiF не согласуется с ионными радиусами Li и F [9].

Другой вывод, который можно сделать при рассмотрении рис. 11.8, касается характера химической связи в гетерополярных кристаллах: заметное перекрытие волновых функций электроположительных (В, Ве) и электроотрицательных (N, O) атомов означает, что связь в гетерополярных кристаллах отнюдь не чисто электростатическая, а обусловлена в значительной мере обменным взаимодействием между атомами А и атомами В.

В тетраэдрических кристаллах со структурой цинковой обманки или вюрцита такая ковалентная составляющая связи обязана взаимодействию гибридных sp^3 -функций анионов и катионов. Поскольку в этих кристаллах число валентных электронов на формульную единицу АВ равно 8 (как и в кристаллах типа алмаза), то каждая из σ -связей А—В осуществляется парой электронов и весь кристалл в целом описывается единственной валентной структурой с локализованными двухцентровыми связями.

В частично ковалентных кристаллах со структурой поваренной соли связь уже не является локализованными, так что такой кристалл должен описываться некоторым набором валентных структур. Одним из наиболее типичных примеров подобных кристаллов являются кристаллы халькогенидов свинца (PbS , $PbSe$ и $PbTe$; см. разд. 9.2) [10].

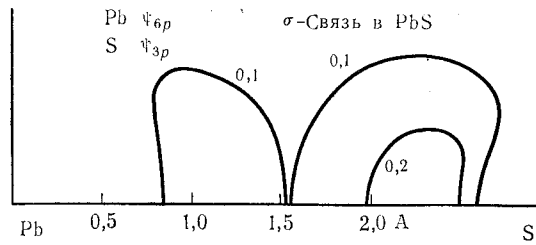
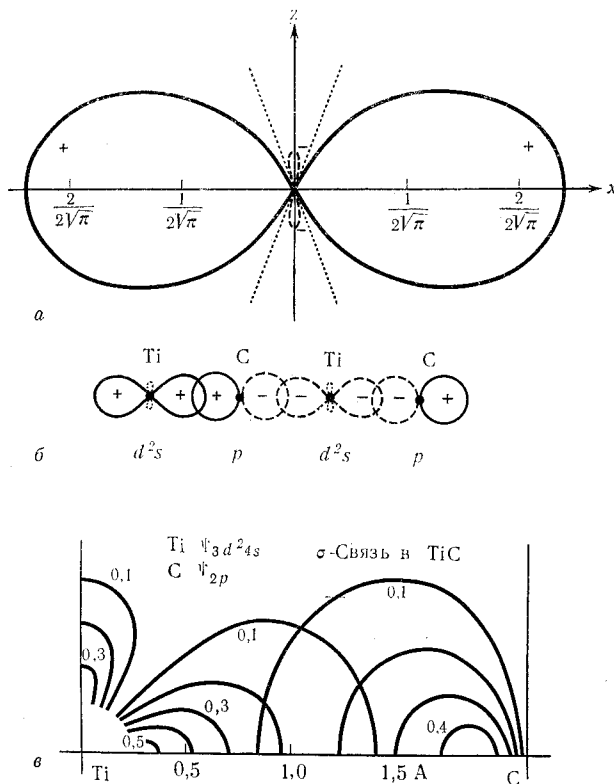
Если считать, что 6s-электроны свинца не участвуют в связи так же, как и 3s-электроны атома серы, то связь в PbS осуществляется за счет 6p-электронов атома Pb и 3p-электронов атома S — всего шести электронов на пару атомов А, В. Возьмем теперь какую-нибудь цепь из чередующихся атомов Pb и S вдоль любого из направлений [100], [010] или [001] в решетке кристалла и будем для простоты рассматривать только связи типа $p\sigma-p\sigma$. Тогда связь в такой атомной цепи будет описываться как суперпозиция двух валентных структур вида



где каждая связь $Pb-S$ осуществляется за счет $p\sigma-p\sigma$ -взаимодействия 6p-орбитали атома Pb и 3p-орбитали атома S (рис. 11.11).

Влияние «ковалентной составляющей» связи в PbS проявляется в некотором укорочении расстояния $Pb-S$ по сравнению с суммой ионных радиусов (по Гольдшмидту), а также в чрезвычайно низкой растворимости.

Другими примерами частично ионных кристаллов с нелокализованными связями могут служить ряд соединений со структурой поваренной соли (такие, как окислы переходных металлов,

Р и с. 11.11. Перекрывание p -орбиталей атомов Pb и S в структуре PbS [96].Р и с. 11.12. σ -Связи в TiC [96].

a — угловая зависимость для гибридной (d^2s)-орбитали; b — система делокализованных σ -связей вдоль направления $[100]$; c — перекрывание (d^2s)-орбитали атома Ti и p -орбитали атома C.

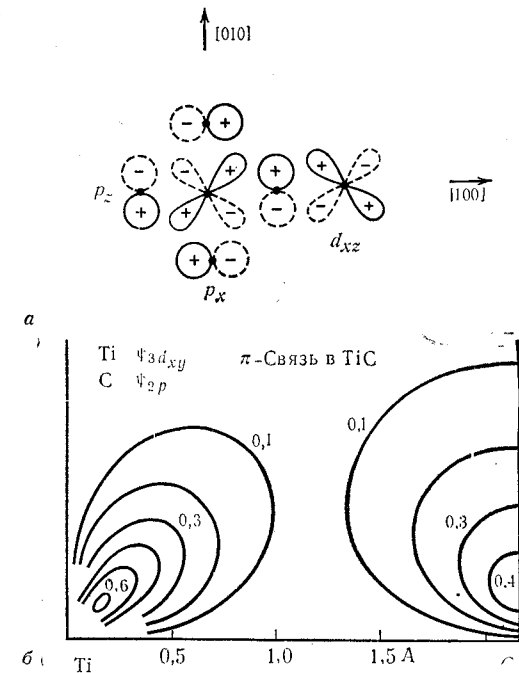
карбиды и нитриды Ti, V и Cr или соединения редких земель с элементами подгрупп N или O), из которых детально рассмотрим структуру карбида титана TiC. В соответствии с электронной конфигурацией атомов титана $3d^24s^2$ и углерода $2s^22p^2$ связь в кристалле TiC осуществляется за счет $2p$ -орбиталей атомов C и $3d$ -, $4s$ -орбиталей атомов Ti, часть из которых ($3d_{3z^2-1}$ -, $3d_{x^2-y^2}$ - и $4s$ -орбитали) для удобства заменим их комбинациями

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ s + \sqrt{2} d_{3z^2-1} \right\},$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{3z^2-1} - \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right\},$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{3z^2-1} + \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} \right\},$$

направленными вдоль осей x , y , z прямоугольной системы координат (d^2s -гибридизация, рис. 11.12, a).

Р и с. 11.13. π -Связи в TiC [7].

a — система делокализованных π -связей вдоль направления $[100]$; b — перекрывание d_z -орбитали атома Ti и p -орбитали атома углерода.

Тогда систему делокализованных σ -связей в цепи $Ti-C-Ti-C...$ можно описать при помощи валентных структур (аналогичных валентным структурам в кристалле PbS), в которых каждая связь $Ti-C$ осуществляется за счет взаимодействия p -орбиталей атомов C и ϕ -орбиталей атомов Ti (рис. 11.12, б, в). Рассматривая кроме σ - также и π -связи в кристалле TiC , получим дополнительный набор валентных структур, в которых связи $Ti-C$ осуществляются за счет $p\pi-d\pi$ -взаимодействия p -орбиталей атомов C и d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей атомов Ti (рис. 11.13). Заметная роль ковалентной составляющей связи в кристалле TiC вполне согласуется с его исключительной твердостью (8—9 по шкале Мооса) и высокой температурой плавления (3137°).

Аналоги структуры $NaCl$

12.1. Структура теллурида германия $GeTe$

Если в структуре ромбоэдрического мышьяка атомы As заменить чередующимися во всех трех измерениях атомами Ge и Te , то получим структуру $GeTe$ [1], состоящую из двойных слоев состава $GeTe$, в которых верхняя половина каждого двойного слоя занята атомами Ge , а нижняя — атомами Te .

При нагревании ромбоэдрический угол в этой структуре постепенно приближается к 90° и достигает этой величины при 400° , так что при этой температуре слоистая структура $GeTe$ превращается в координационную структуру типа поваренной соли, аналогичную структуре халькогенидов свинца. Структурная аналогия между $GeTe$ и тяжелыми элементами V группы, такими, как As , Sb и Bi , подтверждается тем фактом, что при плавлении ромбоэдрической модификации этих элементов расположение атомов в ней приобретает ближний порядок, такой, как в структуре каменной соли [2]. При этом межатомные расстояния в расплаве $Sb-Sb$ (3,12 А) соответствуют среднему межатомному расстоянию в кристалле $(2,908 + 3,355) \cdot \frac{1}{2} = 3,132$.

Заметим, что ближний порядок подобного типа встречается также в расплавах других элементов и соединений.

Так, $InSb$, кристаллизующийся в обычных условиях в структуре цинковой обманки, приобретает в расплаве ближний порядок структуры каменной соли, приводящий к более плотной упаковке атомов In и Sb , хотя при этом межатомные расстояния $In-Sb$ увеличиваются от 2,80 А в кристалле до 3,17 А в расплаве [3]. Аналогичный ближний порядок осуществляется в расплаве германия при 1270° [4] (на 300° выше температуры плавления). При этом, как видно из соответствующей кривой радиального распределения (рис. 12.1), кратчайшее межатомное расстояние в расплаве равно 2,83 А вместо 2,45 в кристалле германия. Однако уже при 980° (на 30° выше точки плавления) ближний порядок в расплаве германия приобретает характер искаженной структуры поваренной соли (в которой каждый атом имеет четыре ближайших соседа на расстоянии 2,70 А и двух более дальних соседей на расстоянии 3,05 А) и приближается к расположению атомов в кристаллах германия.

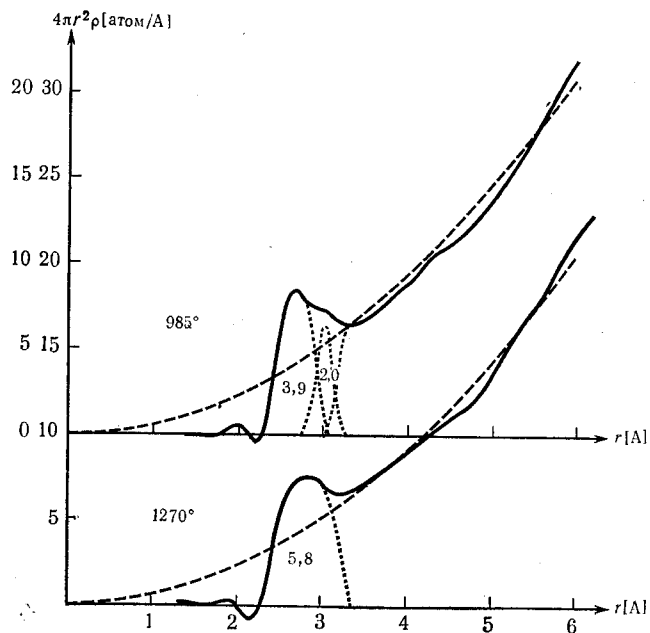


Рис. 12.1. Кривые радиального распределения в жидком германии при 960 и 1270° по данным исследования [4].

Изменение структуры в процессе плавления с переходом от «тетраэдрического» расположения атомов к «октаэдрическому» проявляется в повышенном значении энтропии плавления; так, у Ge она составляет 6,74 кал/град·моль, в то время как ее обычное значение колеблется в пределах 1,6—3,4 кал/град·моль.

12.2. Структура сульфида олова SnS (тип B16).

GeS, GeSe, SnS, SnSe, а также SnTe при давлении около 20 кбар [5] кристаллизуются в ромбической решетке и принадлежат к одному и тому же структурному типу, для которого характерны двойные слои, аналогичные встречающимся в структуре черного фосфора (рис. 9.16, а, б). На рис. 12.2 дана проекция подобной структуры на плоскость (001). Однако упаковка двойных слоев в структуре типа SnS происходит иначе, чем в структуре черного фосфора. В то время как в последней структуре двойные слои расположены так, что атомы фосфора верхнего слоя ложатся в углубления между атомами фосфора нижнего слоя, в

структурах рассматриваемых халькогенидов атомы металла и неметалла расположены один над другим. При этом каждый атом А обладает тремя ближайшими и (в противоположных направлениях) тремя более удаленными соседями В, и наоборот.

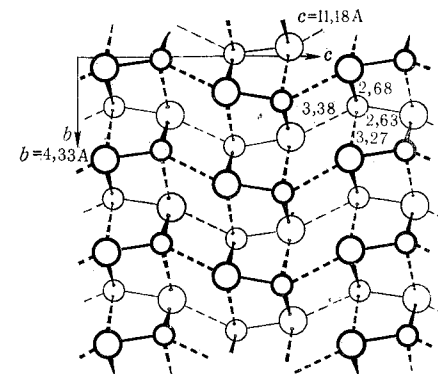
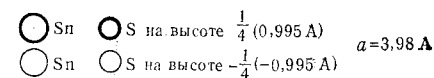


Рис. 12.2. Структура SnS в проекции, параллельной плоскости слоя (параллельно оси a).



Сходство структуры ромбических (тип SnS), ромбоэдрических (тип GeTe) и кубических (тип PbS) халькогенидов подтверждается и тем обстоятельством, что все они образуют между собой значительные области гетеротипных твердых растворов.

12.3. Структура типа иодида таллия TlI

В структуре желтого иодида таллия TlI (рис. 12.3) кристаллизуются также InBr и InI. Молекулы TlI образуют двойные слои с расположением атомов, напоминающим структуру каменной соли. Эти слои параллельны плоскостям (001), причем каждый следующий слой смещен по отношению к предыдущему на $a/2$ так, что нижние атомы верхнего слоя располагаются в углублениях между верхними атомами нижнего слоя. В итоге каждый атом имеет одного ближайшего соседа и четырех более удален-

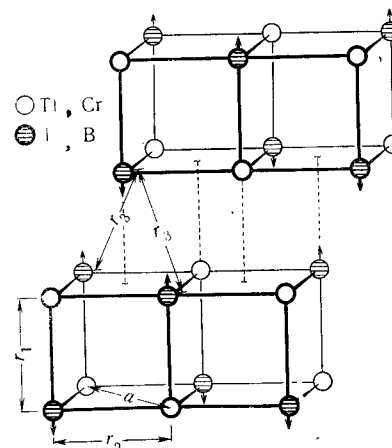


Рис. 12.3. Строение и расположение двойных слоев в структуре TlI.

ных соседей, так что координационное число как атома Tl, так и атома I, равно пяти, а координационный полиэдр — октаэдр, у которого отсутствует шестая вершина. Такую структуру легко объяснить, если учесть, что молекулу TII можно рассматривать как некий аналог молекулы I—Hg—I, где роль второго атома иода играет неподеленная электронная пара. Эта неподеленная пара находится на одной из двух *sp*-орбиталей атома Tl, направленной к вакантной вершине октаэдра, в то время как другая *sp*-орбиталь используется для связи с ближайшими атомами иода. В таком случае пустые *p*-орбитали атомов Tl (которые удобно направить вдоль прямых [110] и [1 $\bar{1}$ 0]) вместе с занятыми неподеленными парами *p*-орбиталями атомов иода образуют вдоль этих направлений систему делокализованных связей (подобную системе связей вдоль направлений [100], [010] и [001] в решетке PbS). Межатомные расстояния в структурах InBr, InI и TII приведены в табл. 12.1, которая показывает, что отношения расстояний

Таблица 12.1

Межатомные расстояния в структурах InBr, InI и TII

	r_1 , А	r_2 , А	r_2/r_1	r_3 , А	r_3/r_1
InBr	2,80	3,29	1,17		
InI	3,23	3,46	1,07	3,95	1,22
TII	3,35	3,49	1,04	3,87	1,15

r_2/r_1 и r_3/r_1 в ряду InBr, InI, TII в общем уменьшаются с увеличением атомного номера.

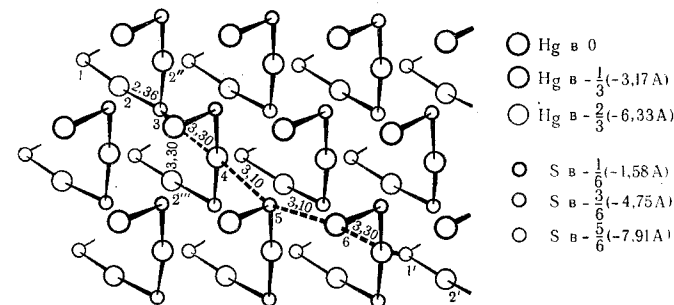
В красном TII со структурой CsCl межатомное расстояние равно 3,64 А, а в изолированной молекуле TII (в газовой фазе) 2,87 А.

Структура TII близка к структуре CгВ с той разницей, что расстояние r_3 в CгВ значительно меньше (приблизительно на 1,72 А). В этом случае атомы бора, как указано стрелками на рис. 12.3, настолько сближаются, что образуют цепь из атомов В с валентным углом В-В-В 119°, и тетрагональная симметрия решетки снижается до ромбической. В структуре CгВ кристаллизуются многие соединения типа АВ [6], где:

- I. А = щелочноземельный, редкоземельный или переходный элемент, такой, как Ca, Ce, Zr, V, Ni;
В = В, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Pb.
- II. А = щелочноземельный, редкоземельный или элемент подгруппы Ti;
В = элемент подгруппы Fe или Cu, например Co, Ni, Rh, Pt, Ag.

12.4. Структура киновари HgS (тип В9)

В то время как черная модификация HgS (метациннабарит) обладает структурой цинковой обманки, красный кристаллизующийся в гексагональной решетке сульфид ртути состоит из спиральных цепей, тянущихся вдоль оси *c* подобно цепям в структуре селена. Каждый атом ртути в цепи имеет в качестве ближайшего соседа (на расстоянии 2,36 А) атом серы (рис. 12.4), который

Рис. 12.4. Структура киновари в проекции, параллельной направлению цепей (оси *c*).

в свою очередь связывает между собой атомы ртути, причем валентный угол Hg-S-Hg составляет 105°. Подобное строение цепи объясняется обычной тенденцией атома S к образованию двух связей за счет своих *3p*-орбиталей (с определенной примесью *3s*-состояния) и аналогичной тенденцией атома Hg к образованию двух гибридных *sp*-связей.

Отдельные цепи в структуре киновари располагаются так, что каждый атом одного сорта окружен по искаженному октаэдру шестью атомами другого сорта. При этом вся структура в целом напоминает искаженную структуру каменной соли, в которой роль прямых [100], [010], [001] играет направление [211] вместе с другими направлениями, связанными с [211] операциями гексагональной симметрии. Вдоль каждой из подобных прямых соответствующие расстояния Hg—S укорочены, что свидетельствует о наличии связи между цепями. Для группировки типа Hg₄—3,10—S₅—3,10—Hg₆ такая связь возникает за счет неподеленных пар электронов атомов серы и свободных *p*-орбиталей атомов Hg₄ и Hg₆. Для группировок Hg₂—2,36—S₃—3,30—Hg₄ возникновение связи S₃—Hg₄ связано с разрывом прочной связи Hg₂—S₃ (и с образованием иона S₃⁻). Поэтому расстояние

$S_3-3,30-Hg_4$ относительно велико. Углы $Hg-S-Hg$ и $S-Hg-S$ в структуре киновари, рассматриваемой как искаженная структура $NaCl$, близки к 90° . Заметные отклонения имеют место только для угла $Hg_2-2,36-S_3-2,36-Hg_2$ 105° (внутри цепи) и угла $Hg_2''-3,30-S_3-3,30-Hg_4$ 69° .

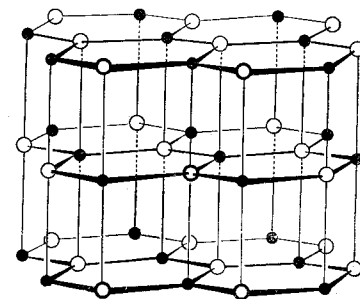
$HgSe$ [7, 8] и $HgTe$ [8, 9], которые при нормальном давлении обладают структурой цинковой обманки, при давлениях 8 и 15 *кбар* переходят в структуру киновари. Гексагональная форма HgO также кристаллизуется в структуре киновари [10].

13

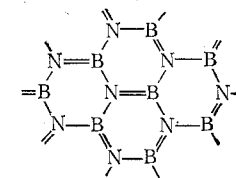
Другие структуры соединений АВ

13.1. Структура нитрида бора BN

Поскольку среднее число электронов в расчете на атом в BN такое же, как и для атома углерода, не удивительно, что при высоком давлении (60 *кбар*) BN можно получить, подобно углероду,



Р и с. 13.1. Структура гексагонального нитрида бора.



Р и с. 13.2. Система π -связей для слоя в структуре BN.

в кубической алмазоподобной модификации [1]. В обычных условиях BN образует кристаллы, состоящие из плоских графитоподобных слоев (рис. 13.1), в которых чередуются атомы B и N. Однако в отличие от структуры графита в графитоподобном BN слои расположены так, что атомы B и N соседних слоев лежат друг над другом, что, вероятно, обусловлено наличием слабых сил связи между этими атомами. Строение слоя BN объясняется наличием делокализованной системы π -связей, как и в графите (рис. 13.2). Однако в силу гетероатомности слоя BN в противоположность графиту является изолятором и не окрашен.

13.2. Структура окиси свинца PbO

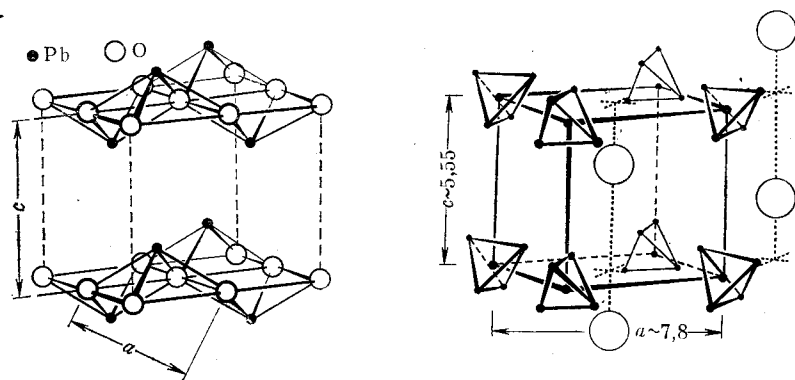
Красная окись свинца имеет слоистую структуру тетрагональной симметрии (тип B10) (рис. 13.3). Атомы кислорода каждого слоя образуют квадраты, над и под центрами которых поочередно

располагаются атомы Pb. Взаимное расположение возникающих таким образом трехслойных пакетов показано на рис. 13.3.

В структуре PbO кристаллизуются красная окись свинца, SnO и антиизотипная им гидрокись лития LiOH.

Атомы кислорода в PbO и SnO и атомы лития в LiOH имеют координационные многогранники в виде несколько искаженных тетраэдров, отвечающих sp^3 -гибридизации орбиталей атомов O. Атом свинца в структуре PbO с четырьмя ближайшими атомами кислорода образует тетрагональную пирамиду, что можно объяснить частичным участием в связи d -орбиталей атомов Pb.

В приведенных выше соединениях отношение осей c/a примерно составляет 1,2. Подобной структурой, но со значительно меньшим отношением $c/a \approx 0,7$ обладают соединения $N(CH_3)_4Cl$, $N(CH_3)_4Br$, $N(CH_3)_4I$, PH_4I и NH_4SH , которые относятся к структурному типу PH_4I и состоят из тетраэдрических ионов $[N(CH_3)_4]^+$, PH_4^+ или NH_4^+ и ионов Cl^- , Br^- или I^- (рис. 13.4).



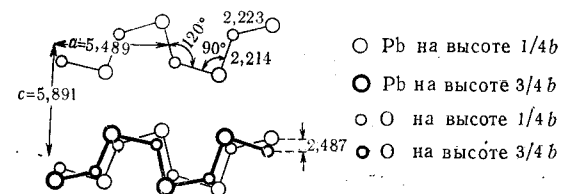
Р и с. 13.3. Структура тетрагональной (красной) окиси свинца PbO.

Р и с. 13.4. Структура $[PH_4]I$.

Последние находятся в позициях Pb так, что каждый атом азота и фосфора окружен как тетраэдром из четырех групп CH_3 , так и вторым тетраэдром из четырех атомов галогена или водорода. Аналогичный структурный мотив встречается также в молекулярном кристалле SiF_4 . Атомы Si в этой структуре занимают узлы кубической объемноцентрированной решетки. При этом тетраэдр SiF_4 в центре ячейки располагается так, что его атомы F повернуты к четырем вершинам элементарной ячейки, а молекулы SiF_4 в вершинах элементарной ячейки развернуты так, что их атомы F

располагаются на свободных участках пространственных диагоналей ячейки [2].

Желтая окись свинца образует цепную структуру [3] (рис. 13.5) с валентным углом при атоме Pb 90° , что говорит об участии в связи его двух $6p$ -орбиталей, в то время как валентный угол Pb-O-Pb 120° при атоме O отвечает sp^2 -гибридизации валентных

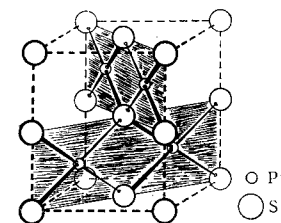


Р и с. 13.5. Структура цепей в кристалле PbO и их упаковка в ромбической решетке (желтой) окиси свинца.

орбиталей этого атома. В плоскостях ac такие цепи располагаются параллельно одна другой на вандерваальсовых расстояниях. В направлении b их упаковка плотнее и цепи не параллельны одна другой, так что в направлении этой оси ряды атомов Pb—O... Pb...O образуют зигзагообразные линии. Расстояние Pb...O для этих атомов равно 2,487 Å, а углы Pb-O-Pb и O-Pb-O = $147^\circ,5$.

13.3. Структура сульфида платины PtS (тип B17)

Другим примером, в котором ярко обнаруживается влияние направленности химических сил, является PtS. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке. Каждый атом серы в структуре PtS окружен по тетраэдру четырьмя атомами платины, каждый атом Pt расположен в квадрате из четырех атомов серы (рис. 13.6). Тетраэдрическая координация атома серы, как и в структуре цинковой обманки, обусловлена sp^3 -гибридизацией. Квадратная координация атома Pt, как и в комплексах двухвалентной платины, таких, как $K_2[PtCl_4]$, возникает за счет dsp^2 -гибридизации валентных орбиталей этого атома. Соединения PdS, PtO и PdO изотипны PtS, в то время как CuO и AgO образуют искаженную структуру типа PtS (вследствие эффекта Яна — Теллера).



Р и с. 13.6. Структура PtS.

13.4. Структура арсенида никеля NiAs (тип (B8) [4])

В структуре NiAs атомы никеля занимают вершины гексагональной ячейки. Каждый атом As в этой структуре (например, атом As-1 на рис. 13.7) находится в центре трехгранной призмы из шести атомов никеля (атомы 7—12), а каждый атом Ni (например, N:-7) окружен по искаженному октаэдру шестью атомами As (As-1—As-6). Этот тип структуры отличается тем, что позиции As всегда заняты, в то время как в подрешетке Ni могут появляться вакансии вплоть до состава $Me_{0,5}X_1$. При этом вакансии появляются только в каждом втором слое из атомов металла (A*), так что при составе $Me_{0,5}X_1$ последний вообще не заполнен. В

Рис. 13.7. Структура NiAs.

этом случае возникает структура типа CdI_2 , которая будет рассмотрена позже [5]. С другой стороны, в каждой элементарной ячейке структуры NiAs может разместиться до двух лишних атомов металла (соответствующие позиции на рис. 13.7 помечены крестиками). В такой позиции каждый атом металла окружен по тригональной бипирамиде пятью атомами неметалла (например, атомами 1, 2, 3', 4 и 4'). Если все эти позиции заняты, то достигается

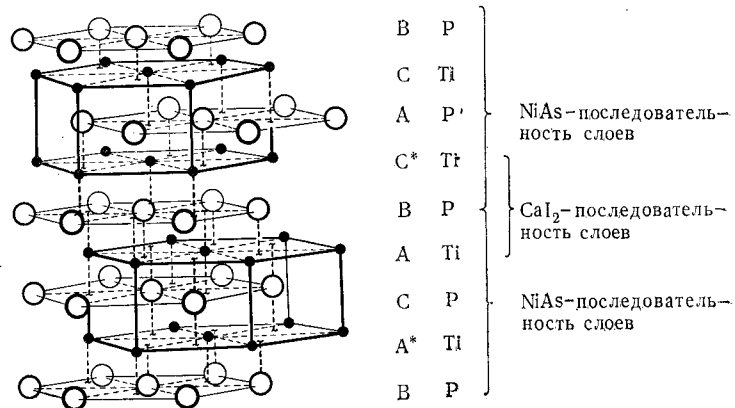


Рис. 13.8. Структура TiP.

состав Me_2X_1 (например, Ni_2In). Наряду с вакансиями и лишними атомами в структурах типа NiAs встречается также искажение решетки (например, в MnP) или те или иные изменения в последо-

вательности слоев. Так, в структуре TiP (рис. 13.8) в средней плоскости элементарной ячейки лежит слой из атомов P, каждый из которых окружен по октаэдру шестью атомами Ti. При этом в слоях, обозначенных звездочкой, снова может не хватать атомов металла, как, например, в Ti_3S_4 [6].

В структуре NiAs и в описанных выше ее вариантах кристаллизуется большое число соединений, состав которых находится в пределах от $Me_{0,5}X_1$ до Me_2X_1 . В качестве атомов металла при этом могут фигурировать переходные элементы от подгруппы титана до подгруппы никеля, а в качестве неметаллов — Ga, Si, P, S, а также их аналоги с большими атомными номерами. К таким соединениям относятся: Ti_2Ga , TiS , $TiSe_{1,2}$ — $TiSe_2$, $Fe_{0,90}S$ — $Fe_{0,99}S$, Fe_1S_1 (искаженная структура), Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 , $Co_{0,55}Te$ — $Co_{0,8}Te$, $Co_{1,30}Sb$ — $Co_{1,03}Sb$, $Ni_{0,51}Te$ — Ni_1Te , Ni_2In — $Ni_{1,5}In$, Cu_2In — $Cu_{1,5}In$, $Ni_{0,95}As$ — Ni_1As , а также аналогичные соединения с более тяжелыми атомами. Золото также образует соединение $AuSn$ со структурой NiAs и соединение $AuGa$ со структурой MnP.

Указанные выше соединения S, Se и Te отличаются наличием вакансий в подрешетке металла в области составов от $Me_{0,5}X$ до Me_1X . С другой стороны, лишние атомы в подрешетке металла характерны для арсенидов, антимонидов и висмутидов (в области от $Me_{1,5}X$ до Me_1X), для соединений Si, Ge, Sn и Pb (в пределах Me_2X — Me_1X) и для соединений Ga, In и Tl (в области от Me_2X до $Me_{1,5}X$).

NiSb, по-видимому, является единственным соединением, область гомогенности которого ($Ni_{1,18}Sb$ — $Ni_{0,85}Sb$) простирается по обе стороны от стехиометрического состава. Область гомогенности других соединений этого типа ограничивается составом 1 : 1.

При увеличении числа валентных электронов атома неметалла число вакансий в подрешетке металла растет, подобно тому как это имеет место в решетках цинковой обманки и плавикового шпата.

При повышении температуры области гомогенности соединений типа NiAs расширяются. При медленном охлаждении эти области часто распадаются на более узкие участки, которые различаются не только составом, но и характером распределения вакансий, что является причиной частого несовпадения литературных данных по отдельным фазам в этих системах.

Никельарсенидные фазы могут иметь как полупроводниковый, так и металлический характер. Отдельные представители этого класса соединений, например PdTe и PtSb, ниже $2^\circ K$ являются

сверхпроводниками. Магнитные свойства таких соединений весьма разнообразны, и среди них встречаются пара-, диа-, ферро-, ферри- и антиферромагнитные вещества.

О природе химической связи в соединениях типа $NiAs$, к сожалению, можно сказать очень мало. Большую роль, вероятно, здесь играют d -функции атома металла, на что много лет назад указывал Клемм [5]. Действительно, соединения элементов IV и V побочных подгрупп приблизительного состава Me_1X_1 обладают большим значением отношения c/a (1,64—1,97), в то время как соответствующие соединения никеля (и расположенных рядом с ним элементов) характеризуются значением $c/a \approx 1,3$.

По всей вероятности, никель обладает достаточным числом d -электронов для связи как с атомами неметалла, так и с соседними атомами Ni в направлении гексагональной оси, что ведет к уменьшению периода c [7].

Координационные структуры соединений AB_2 (типы С)

При изучении соединений AB рассматривались главным образом координационные и лишь отдельные слоистые ($GeTe$, SnS) и цепные структуры (киноварь). Молекулярные структуры при этом вообще не затрагивались. Однако для соединений AB_2 слоистые, цепные и молекулярные структуры являются уже столь характерными, что в дальнейшем их необходимо обсудить более подробно.

14.1. Структура плавикового шпата CaF_2 (тип С1) и ее производные

В структуре CaF_2 атомы фтора образуют простую кубическую решетку, элементарные ячейки которой через одну центрируются атомами кальция так, что элементарная ячейка CaF_2 состоит из 8 ячеек — подрешетки, из которых четыре заполнены и четыре вакантны (рис. 14.1).

Каждый атом F в структуре CaF_2 окружен по тетраэдру четырьмя атомами Ca, а каждый атом Ca находится в центре куба из атомов F. В структуре флюорита (плавикового шпата) кристаллизуются фториды и окислы элементов с большими значениями ионных радиусов, такими, что восемь атомов фтора или соответственно кислорода могут разместиться вокруг иона металла. (Отношение ионных радиусов Гольдшмидта R_K/R_A в этом случае $>0,73$.)

Важнейшими представителями этого класса соединений являются CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , HgF_2 , CeO_2 , ThO_2 , ряд соединений от UO_2 до AmO_2 , UN_2 , а также соединения $KLaF_4$ [1], $\alpha-K_2UF_6$ [1], $NaCaCdYF_8$, $NaTlF_4$ [2], $Me^{III}PaVO_4$ [2a] со статистическим распределением атомов металла (Me^{III} = редкоземельный или актинидный элемент), соединение $AsOF$ со статистическим распределением неметаллических атомов и соединения YOF , $PuOF$, $LaOF$ [3] с упорядоченным распределением этих же атомов.

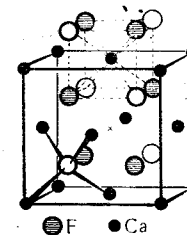


Рис. 14.1.
Структура CaF_2 .

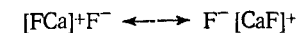
Меняя в структуре флюорита положения атомов металла и неметалла, получим «антиизотипичную» структуру антифлюорита. Эту структуру имеют окислы и халькогениды щелочных металлов Li_2O , ..., Rb_2O , Li_2S , ..., Rb_2S , Li_2Se , ..., K_2Se и Li_2Te , ..., K_2Te ; а также Be_2C [4], BeAl(B) [5], Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb , Ir_2P , Rh_2P , PtAl_2 , PtGa_2 , PtIn_2 [6], AuAl_2 [7], AuGa_2 [8], AuIn_2 [9], Na_2Pt . Кроме двойных, в структуре антифлюорита кристаллизуется большое число тройных соединений как с упорядоченным, так и со статистическим расположением атомов. Так, в LiMg(N) [10] атомы Li и Mg распределяются статистически по позициям атомов фтора, в то время как в LiZn(N) [10], AgMg(As) , MgSb(Cu) , MgBi(Cu) [11], CdSb(Cu) [12] элементы, которые в формуле стоят вне скобок, занимают позиции фтора вполне упорядоченно, а элементы, стоящие в скобках, занимают позиции кальция. Аналогичными соединениями с частично упорядоченным или частично неупорядоченным распределением атомов по позициям фтора являются: $\text{Li}_3\text{Al(N}_2)$, $\text{Li}_3\text{Ga(N}_2)$ [13], $\text{Li}_5\text{X(Y}_3)$ [14, 15] с $\text{X} = \text{Si, Ge, Ti}$; $\text{Y} = \text{N, P, As}^*$. Отметим, наконец, гидриды LaH_2 , CeH_2 , PrH_2 , NdH_2 , SmH_2 [16], кристаллизующиеся в структуре флюорита. Они могут присоединять водород почти до состава MeH_3 [16, 17] (см. далее Li_3Bi); соединения переменного состава от $\text{TiH}_{1,50}$ до $\text{TiH}_{1,99}$ [18, 19], имеющие ту же структуру, и соединения TiH_2 и ThH_2 [20], кристаллизующиеся в искаженной флюоритной структуре.

Приведенный выше перечень содержит большое число соединений, для которых ионная модель является уже недостаточной, в связи с чем возникает вопрос об описании электронного строения этих кристаллов. В случае кристалла CaF_2 атомы F тетраэдрически окружены четырьмя атомами Ca. Поэтому логично считать, что в этом кристалле в связи участвуют тетраэдрические sp^3 -орбитали атомов F. Поскольку каждый атом Ca в CaF_2 находится в центре куба, образованного восемью атомами F, то наиболее сильно в заимодействовать с sp^3 -орбиталями атомов F будут такие орбитали атомов Ca, которые направлены вдоль телесных диагоналей этого куба. Такими свойствами обладают гибридные d^3s -орбитали (рис. 9.10) в виде линейных комбинаций $3d_{x,y^-}$, $3d_{x,z^-}$, $3d_{y,z^-}$ и $4s$ -функций атомов Ca^{2+} . Тогда на языке метода ВС связь

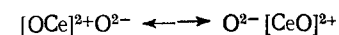
* Нитриды Li_3XN_2 и Li_5XN_3 легко образуют твердые растворы с соответствующими окислами, причем растворы между Li_5SiN_3 или Li_5TiN_3 и Li_2O образуют непрерывный ряд твердых растворов [17].

** Несмотря на то что в нейтральном атоме кальция $3d$ -орбитали расположены по энергии выше $4p$ -орбиталей, при появлении на атоме Ca положительного заряда относительное положение $4p$ - и $3d$ -уровней меняется. Так, для однозарядного иона Ca^+ энергия возбуждения $4s \rightarrow 4p$ равна $25\ 000\ \text{см}^{-1}$, а возбуждения $4s \rightarrow 3d = 13\ 700\ \text{см}^{-1}$. — Прим. ред.

в кристалле CaF_2 или в изоструктурном ему CeO_2 можно схематически представить в виде

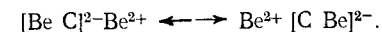


и



где в квадратных скобках стоят атомы металла вместе с атомами неметалла, с которыми они образуют ковалентные связи, в то время как вторая половина атомов неметалла в каждой из подобных валентных структур находится в состоянии отрицательных ионов.

Согласно Велькеру [21], связь в кристаллах типа Be_2C или Mg_2Si можно описать примерно аналогичным образом, с той разницей, что вместо d^3s -орбиталей здесь в связи участвуют sp^3 -орбитали атомов C и Si так, что эту связь можно описать суперпозицией валентных структур вида



Еще проще химическую связь в кристалле типа Be_2C можно описать в одноэлектронном приближении. В этом случае связь в Be_2C описывается при помощи линейных комбинаций типа (рис. 14.2)

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[N_C \psi_{C_s} + N_{Be} \frac{1}{\sqrt{8}} (+\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6 + \psi_7 + \psi_8) \right],$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[N_C \psi_{C_{p_x}} + N_{Be} \frac{1}{\sqrt{8}} (+\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots + \psi_4 - \psi_5 - \psi_6 - \psi_7 - \psi_8) \right],$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[N_C \psi_{C_{p_y}} + N_{Be} \frac{1}{\sqrt{8}} (-\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 - \dots - \psi_4 - \psi_5 + \psi_6 + \psi_7 - \psi_8) \right],$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[N_C \psi_{C_{p_z}} + N_{Be} \frac{1}{\sqrt{8}} (+\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \dots - \psi_4 + \psi_5 + \psi_6 - \psi_7 - \psi_8) \right],$$

где $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_8$ — гибридные sp^3 -орбитали восьми атомов Be, направленные к данному атому C.

Значительная роль ковалентной составляющей связи в кристаллах типа CaF_2 подтверждается образованием гетеротипных твердых растворов между CaF_2 и YF_3 , SrF_2 и LaF_3 [22] или CeO_2 и UO_2 , [23]. При этом атомы Y, La или U замещают атомы Ca, Sr или Ce, в то время как избыточные атомы F или O размещаются в позициях, которые на рис. 14.1 обозначены крестиками. Конечно, с точки зрения ионной модели было бы трудно понять, как ионы F^- размещаются там, где они оказываются окруженными

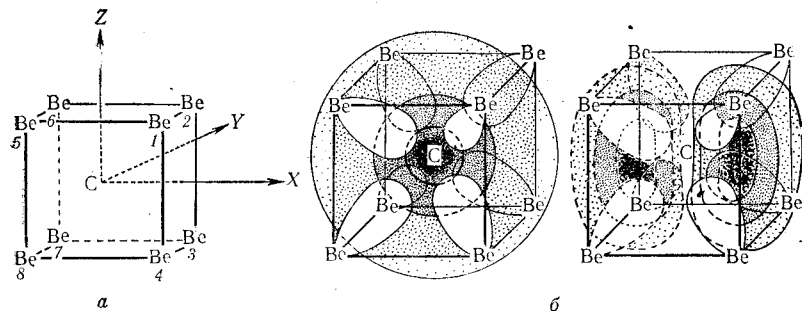


Рис. 14.2. Одноэлектронные функции в структуре Be_2C . а — нумерация атомов и выбор системы координат; б — схематическое изображение функций Σ - (слева) и π -типов (справа).

другими ионами F^- [24]. Аналогично в кристалле $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$, где атомы Na и Y занимают позиции Ca флюоритной структуры, избыточные атомы F располагаются в центрах кубов из атомов фтора (\times). Другим примером подобного ряда являются соединения UO_2 и PaO_2 , которые могут присоединять кислород вплоть до состава $\text{UO}_{2,35}$ и $\text{PaO}_{2,5}$ [2а]. Укажем, наконец, что изложенные выше соображения о характере химической связи в кристаллах типа CaF_2 и Be_2C можно подкрепить и другими кристаллохимическими данными. Понятно, что кристалл с симметрией CaF_2 может образоваться только тогда, когда все три d - или три p -орбитали атома металла наряду с его s -орбиталью могут принимать участие в связи. Это условие нарушается, например, в соединении Bi_2OF_4 [25], где избыточные атомы F находятся в позициях, отмеченных крестиком. (Ранее это соединение ошибочно рассматривали как BiF_3 .) Поэтому атомы Bi в кристалле Bi_2OF_4 не остаются в центрах кубов из атомов F, а несколько сдвинуты вдоль их телесных диагоналей [26]. Точно так же «лишняя» неподеленная пара электронов атома Pb мешает соединению PbF_2 кристаллизоваться в структуре типа CaF_2 (при высокой температуре PbF_2 все же приобретает кубическую симметрию вследствие статистического

смещения атомов Pb вдоль диагоналей кубов). По этой же причине соединение $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в искаженной ромбоэдрической структуре [27], тогда как $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в структуре флюорита с вакансиями в подрешетке из атомов O. В тех случаях, однако, когда подходящий состав дает возможность центральному атому избавиться от мешающих ему лишних электронов, это может привести к образованию структуры, близкой к CaF_2 . Такая ситуация, по-видимому, имеет место в случае кристаллов Li_3Bi и $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ [28], где атомы Bi и Sb занимают позиции Ca, а атомы Li — позиции F плюс позиции (\times) в центрах кубов. В этом случае кристалл Li_3Bi можно рассматривать как отрицательно заряженный остов Li_2Bi с положительными ионами Li^+ в позициях, отмеченных крестиками.

В структурном типе Li_3Bi кристаллизуются также соединения Li_3Pb , Li_2MgPb , $\beta\text{-Cu}_3\text{Sb}$ и сплав Fe_3Al (низкотемпературная форма). Однако, в то время как Li_3Bi и Li_2MgPb являются полупроводниками, так как все связывающие орбитали в этих кристаллах заняты электронными парами, соединение Li_3Pb , содержащее в расчете на формульную единицу на один электрон меньше [29], представляет собой вещество с металлической проводимостью.

К группе Li_3Bi также принадлежат недавно найденные соединения серого цвета $\text{Li}_2\text{MeMe}^{\text{IV}}$, где $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ и $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Sn}$, а к группе Li_3Pb — интенсивно окрашенные соединения с $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ и Me^{IV} теми же, что и приведенные выше, а также $\text{LiCu}_2\text{Me}^{\text{IV}}$ с $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ [30].

14.2. Структура рутила TiO_2 (тип C4)

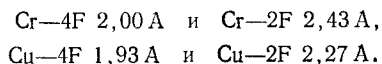
В структуре рутила атомы Ti образуют объемноцентрированную тетрагональную решетку. При этом атомы O расположены так, что каждый атом титана окружен по искаженному октаэдру шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода имеет соседями три атома титана, образующие вокруг атома кислорода равнобедренный треугольник, близкий к равностороннему (рис. 14.3).

В структурном типе TiO_2 кристаллизуются дифториды и двуокиси ряда двух- и четырехвалентных элементов в том случае, когда отношение ионных радиусов R_K/R_A для координационного числа 6 составляет 0,41—0,73, хотя MnO_2 и GeO_2 с отношением радиусов 0,39 и 0,36 соответственно противоречат этому правилу. Типичными представителями этого класса соединений являются: MgF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , TiO_2 , OsO_2 , IrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , ферромагнитная двуокись хрома CrO_2 [31—33], а

также MgH_2 [34] и SiO_2 со структурой рутила (стишовит), который образуется при высоких давлениях (160 кбар, 1300°) [35, 36]. По-видимому, в структуре рутила со статистическим распределением атомов металла кристаллизуются соединения $Me^{III}Me^V O_4$, где $Me^{III} = Cr, Fe, Rh$ и $Me^V = Sb, Nb$ и Ta , а также $AlSbO_4, GaSbO_4$ и $RhVO_4$.

$CaCl_2, CaBr_2, SnCl_2$, а также некоторые двуокиси со связями металл — металл, которые будут рассмотрены в разд. 24.3, кристаллизуются в искаженной структуре рутила.

Из геометрии структуры рутила следует, что в связях участвуют гибридные sp^2 -орбитали атомов неметаллов (фтора и кислорода), хотя судить о степени участия в связи различных их орбиталей трудно. Наблюдающееся в структурах типа рутила искажение координационного многогранника атома металла в ряде случаев можно объяснить с точки зрения теории кристаллического поля (эффект Яна — Теллера), как, например, у Cr^{II} и Cu^{II} . Фториды CrF_2 [37] и CuF_2 [38] кристаллизуются в сильно искаженной структуре рутила, при этом найдены расстояния:



Дифториды $Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}$ и Ni^{II} при комнатной температуре парамагнитны, а при низких температурах у них появляется антиферромагнетизм. Так как в FeF_2 t_{2g} -состояния заняты дважды, то имеются два ближних соседа $Fe-2F$ на расстоянии 1,99 и четыре $Fe-4F$ на расстоянии

2,12 Å [39].

Кроме структуры рутила, TiO_2 кристаллизуется в двух других модификациях — анатазе и брусите. Каждый атом Ti^{IV} в этих структурах по-прежнему окружен по искаженному октаэдру шестью атомами кислорода, однако все три структуры различаются характером связи TiO_6 -октаэдров между собой.

Соединения $Me^{II}Me^V O_6$, где $Me^{II} = Mg, Fe, Co, Ni$ и $Me^V = Sb, Ta$, а также WCr_2O_6 и $TeCr_2O_6$ [40] кристаллизуются в так называемой структуре трирутила, в которой атомы Me^{II} и Me^V занимают вершины и центр элементарной ячейки, увеличенной втрое в направлении оси c (по сравнению с ячейкой рутила), в то время как атомы Me^V и Me^{II} занимают остающиеся позиции атомов металла структуры рутила (рис. 14.3).

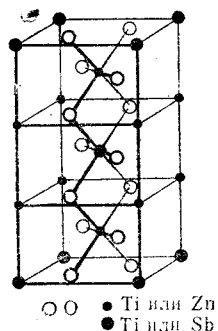


Рис. 14.3. Структура рутила и трирутила.

14.3. Модификации SiO_2

При нормальном давлении имеются три термодинамически устойчивые модификации SiO_2 , в которых тетраэдрическая координация кремния ведет к образованию координационных структур: кристобалит, тридимит и кварц.

14.3.1. Структура кристобалита SiO_2 (тип C9)

В структуре кристобалита атомы Si образуют решетку алмаза, в которую вставлена решетка из атомов O таким образом, что каждая пара атомов Si связана мостиковым атомом O

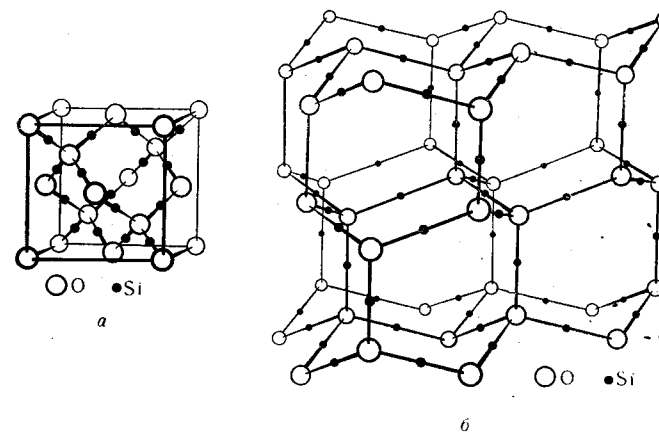


Рис. 14.4. *a* — структура кристобалита; *b* — структура тридимита.

(рис. 14.4, *a*). Кроме SiO_2 , в этой структуре кристаллизуются BeF_2 и так называемая кристобалитная модификация льда, которая образуется при конденсации водяного пара при низких температурах.

В кристобалитной модификации льда атомы кислорода занимают позиции атомов кремния, а атомы водорода находятся приблизительно на линиях, соединяющих соседние атомы кислорода, однако несколько ближе к одному из двух атомов O . В итоге каждый атом кислорода в этой структуре имеет в качестве соседей два атома водорода на расстоянии 0,97 и два на расстоянии 1,78 Å [41]. Такие мостиковые водородные связи связывают молекулы воды между собой, стабилизируя тетраэдрическое расположение атомов O , несмотря на весьма рыхлый характер получающейся при этом структуры.

14.3.2. Структура тридимита SiO_2 (тип C10)

В структуре тридимита (рис. 14.4, б) атомы Si занимают позиции атомов Zn и S структуры вюртцита, причем связь между атомами подрешетки кремния осуществляется опять же через атомы кислорода. Обычный лед (H_2O) также кристаллизуется в структуре тридимита, хотя детальнее исследована структура D_2O . При -50° в этой структуре расстояние O—O равно 2,76 Å, расстояния O—D 1,01 и 1,75 Å, а угол D—O—D составляет $109,5 \pm 0,5^\circ$ [42].

14.3.3. Структура кварца SiO_2 (тип C8)

В кварце атомы Si также окружены по тетраэдру четырьмя атомами O, и каждый атом O одновременно является вершиной двух тетраэдров, так что он связывает два атома Si между собой. Однако расположение тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в кварце гораздо сложнее и только с трудом может быть изображено на рисунке. Атомы кремния в этой структуре образуют спиральные цепи, так что в зависимости от знака винта имеется право- и левовращающий кварц. В структуре кварца кристаллизуется также BeF_2 .

14.3.4. Структура коэзита SiO_2

Под давлением образуются еще две модификации SiO_2 , в которых тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ связаны между собой в трехмерный каркас, — это кеатит [43, 44], который можно получить гидротермальным методом при температуре $380\text{—}585^\circ$ и давлении 0,5—1,5 кбар, и коэзит [45], который образуется при температуре

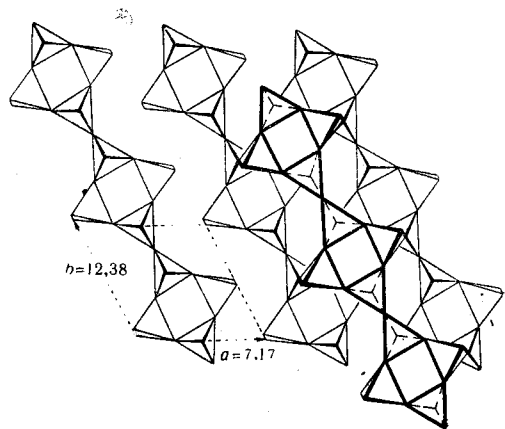
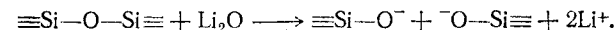


Рис. 14.5. Структура коэзита.

$500\text{—}800^\circ$ и давлении 35 кбар. В последней модификации из четырех тетраэдров сначала образуются кольца (рис. 14.5), которые затем объединяются в цепи, параллельные направлению $[010]$, а цепи в свою очередь образуют слои, параллельные плоскостям (001) [46]. BeF_2 при давлении также образует структуру коэзита [47].

14.3.5. Общие свойства модификаций SiO_2

При нормальном давлении термодинамически устойчивыми областями модификаций SiO_2 являются: кварц до 870° , тридимит до 1470° , кристобалит до температуры плавления 1710° . Превращение одной модификации в другую идет очень медленно, но каталитически ускоряется примесями, особенно окисью лития. Каталитическое действие последней сводится к расщеплению связи Si—O—Si по механизму



Все модификации SiO_2 при определенных температурах обнаруживают незначительные изменения оптических свойств, что объясняется обратимым искажением решетки. В соответствии с этим говорят о α - и β -модификации кварца, тридимита и кристобалита, причем α -кварц переходит в β -кварц при температуре 573° , α -тридимит в β -тридимит при $120\text{—}160^\circ$, а α -кристобалит в β -кристобалит при $200\text{—}275^\circ$.

При этом валентные углы Si—O—Si в α -кварце и α -кристобалите равны соответственно 143 и 150° , в β -кристобалите 152° , так что группировка Si—O—Si нелинейна [48].

Связь во всех модификациях SiO_2 осуществляется за счет гибридных sp^3 -орбиталей атома Si и гибридных орбиталей атома O, являющихся промежуточными между sp - и sp^2 -орбиталями.

14.4. Производные структуры модификаций SiO_2

В модификациях SiO_2 — кварце, кристобалите и тридимите — атомы кремния могут замещаться атомами Ca, B, Al, Fe, P и As (табл. 14.1), причем симметрия решетки в результате такого замещения часто понижается. Если замещение кремния этими атомами уменьшает число валентных электронов, то это компенсируется присоединением щелочного металла, атомы которого внедряются в пустоты в структуре силиката. В структуре кварца эти пустоты настолько малы, что в них помещаются лишь атомы лития, в то время как в структуру тридимита с самыми большими пустотами могут внедриться и ионы K^+ . Однако если атомы кремния замещаются большими по размерам атомами Al или Fe, то

Таблица 14.1

Производные структуры модификаций SiO₂ [58]

Структура кварца	Структура кристобалита	Структура тридимита
Размеры пустот увеличиваются		
AlPO ₄ AlAsO ₄ GaAsO ₄ [50] FePO ₄ [50] BPO ₄ VAsO ₄ при ~ 36 кбар и < 500° [49]	AlPO ₄ BPO ₄ [48] VAsO ₄ [48] MnPO ₄ [50]	K(AlSiO ₄) Кальсилит KNa ₃ (AlSiO ₄) ₄ Нефелин
Li(AlSiO ₄) [51] Эвкрипит Al замещен на Ga, Si на Ge	Na(AlSiO ₄) [52] Карнегит Na ₂ (CaSiO ₄) [52]	В ромбоэдрических искажен- ных структурах: β-Na(Me ^{III} O ₂), Me ^{III} =Al, Ga, Fe [51a] Li(Me ^{III} S ₂), Me ^{III} =Al, Ca, In [51a]
BaZnO ₂ [53]	Me ^I (Me ^{III} O ₂), где Me ^I =K, Rb, Cs; Me ^{III} =Al, Ga [53, 51a] K(FeO ₂) [52] Li(PN ₂) [52]	В ромбоэдрических искажен- ных структурах: β-Na(Me ^{III} O ₂), Me ^{III} =Al, Ga, Fe [51a] Li(Me ^{III} S ₂), Me ^{III} =Al, Ca, In [51a]
	(NHg ₂)NO ₃ ·xH ₂ O [55, 56] (NHg ₂)Br·xH ₂ O [55, 56] (NHg ₂)F·H ₂ O [57] (NHg ₂)F·NH ₄ F [57]	(NHg ₂)OH·I или 2H ₂ O [55] (NHg ₂) ⁺ ·xH ₂ O [55] (NHg ₂)Br·xH ₂ O [55] (NHg ₂)F·NH ₄ F [57]

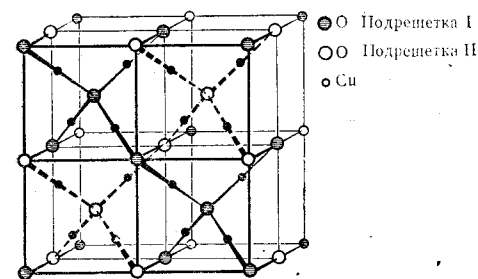
и в структуре кристобалита пустоты становятся достаточно большими, чтобы вместить атомы калия.

Отметим еще основание Миллона [NHg₂]OH и его соли, структуру которых можно рассматривать как производную структуры окиси кремния, где атомы кремния замещены атомами азота, а атомы кислорода — атомами ртути. Поскольку ртуть обладает сильной склонностью к образованию двух связей под углом 180° (*sp*-гибридизация), то атомы ртути располагаются на середине линии, соединяющей два атома азота. Так как при этом атомы ртути имеют большие размеры (радиус ≈ 1,4 Å), то они раздвигают решетку так, что образуются большие пустоты, в которые могут внедряться крупные анионы. Структуру кристобалита имеет нитрат основания Миллона [NHg₂]NO₃, из которого путем анионного обмена можно получить другие аналогичные соединения с той же структурой. Галогениды [NHg₂]Hal большей частью обладают структурой тридимита, поскольку она имеет большие пустоты, необходимые для внедрения ионов галогенов.

Отношение радиусов в основании Миллона $R_N : R_{Hg} \approx 0,5$ и имеет тот же порядок, что и в соединениях $M[FeO_2]$. Это отчетливо показывает, что тетраэдрическая структура всех этих соединений обусловлена не отношением радиусов, а направленным характером связей.

14.5 Структура куприта Cu₂O (тип С3)

Структура куприта очень близка к структуре кристобалита и состоит из двух эквивалентных подрешеток, каждая из которых имеет структуру кристобалита, где позиции атомов Si заняты

Рис. 14.6. Структура куприта Cu₂O.

атомами O, а позиции атомов O — атомами Cu. Одна подрешетка переходит в другую при трансляции на $(00\frac{1}{2})$. Структура куприта приведена на рис. 14.6, где атомы кислорода одной подрешетки изображены черными, а другой — белыми кружками. Кроме Cu₂O, в этом структурном типе кристаллизуется Ag₂O.

14.6. Структура пирита FeS₂ (тип С2)

Для структуры пирита характерны дисульфидные группы S₂, центры которых занимают позиции C1, в то время как атомы Fe занимают позиции Na в решетке поваренной соли (рис. 14.7). Каждый атом серы окружен, таким образом, искаженным тетраэдром из одного атома S и трех атомов Fe. Окружение атомов Fe состоит из шести атомов S (принадлежащих шести различным группам S₂), образующих октаэдр вокруг атома Fe.

В структурном типе FeS₂ кристаллизуются: RuS₂, RuSe₂, RuTe₂, OsS₂, OsSe₂, OsTe₂, PdAs₂, PdSb₂, PtP₂, PtAs₂, PtSb₂, а также CoPS, CoAsS и MeXY, где Me=Rh и Ir; X=P, As, Sb и Bi, Y=S, Se и Te, причем Te встречается только в соединениях с As, Sb и Bi.

В таких веществах атомы двух- и трехвалентных неметаллов очень часто статистически распределены по позициям серы. Для всех перечисленных соединений спиновый магнитный момент атомов металлов равен нулю. Эти соединения являются полупроводниками, для которых зависимость ширины запрещенной зоны от состава видна из табл. 14.2 [59].

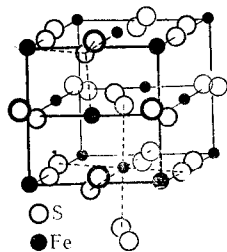


Рис. 14.7. Структура пирита FeS_2 .

Сверхпроводящее ниже $1,25^\circ\text{K}$ соединение PdSb_2 не образует твердых растворов с полупроводником PtSb_2 , но, вероятно, образует их со сверхпроводящим AuSb_2 .

В соединениях типа CoS_2 , NiAsS , NiSbS , NiAsSe , NiSbSe и в аналогичных соединениях палладия и платины с легкими атомами неметаллов спиновый магнитный момент атома металла отвечает одному неспаренному электрону, а в соединениях с тяжелыми атомами неметалла наблюдается диамагнетизм. Однако все эти вещества обладают металлической проводимостью порядка $10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которую, очевидно, можно объяснить избыточным электроном [60], хотя соединение NiS_2 с двумя избыточными электронами (на формульную единицу) является полупроводником (в то время как NiSe_2 также имеет металлическую проводимость).

Таблица 14.2

Ширина запрещенной зоны соединений со структурой пирита

Вещество	ΔE , ккал/моль	Вещество	ΔE , ккал/моль
RuSe_2	14—23	PtP_2	14
RuTe_2	4,5	PtAs_2	11
PuAs_2	0 (металл)	PtSb_2	0,1
PdSb_2	0 (металл)	PtBi_2	0 (металл)

К структуре пирита близка структура Ir_3Te_8 , где четверть всех позиций металла структуры пирита свободна, так что на формульную единицу приходится избыток всего в $1/3$ электрона вместо одного электрона, как это было бы в гипотетическом соединении IrTe_2 [61].

Многие дихалькогениды тяжелых металлов, такие, как FeSe_2 и FeTe_2 , кристаллизуются в структуре марказита (тип С 18). Атомы металла в этой структуре образуют объемноцентрированную ромбическую решетку так, что каждый атом металла окружен по октаэдру шестью атомами серы, которые принадлежат шести различным дихалькогенидным группам. В структуре марказита кристаллизуется также NaO_2 (ниже -77°), приобретающий между -77 и -50° структуру пирита, в которой также кристаллизуются ZnO_2 и CdO_2 [62].

Слоистые структуры соединений AB_2

15.1. Структура иодида свинца PbI_2 (тип С6)

В структуре PbI_2 (структурный тип CdI_2 , рис. 15.1) атомы иода образуют слои, подобные слоям в гексагональной упаковке шаров. Между парами слоев AB из атомов иода располагаются слои С из атомов свинца (ср. с кубической плотнейшей упаковкой на рис. 9.4, а, б и 9.6). Каждый атом Pb окружен, таким образом, тремя атомами иода из слоя А и тремя из слоя В, так что образуется искаженный октаэдр. Каждый атом иода в свою очередь окружен также по искаженному октаэдру тремя атомами Pb и — на несколько большем расстоянии — еще тремя атомами иода.

В структуре типа PbI_2 кристаллизуются:

1. Диiodиды переходных элементов Ti , V , Mn , Fe , Zn , Co , а также Mg , Ca , Cd , Ge и Pb .
2. Дибромиды Mg , Mn , Fe и Co .
3. Ряд дихалькогенидов четырехвалентных элементов, таких, как TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , ZrS_2 , ZrSe_2 , PtS_2 , PtSe_2 , PtTe_2 , SnS_2 .
4. BiTeBr и BiTeI [1], а также AsSI (вероятно, со статистическим распределением атомов неметалла).
5. Металлическая модификация Ag_2F [2].

К структуре PbI_2 близка структура брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в которой атомы O и Mg занимают позиции атомов I и Pb . Атомы водорода при этом находятся вблизи вершин пирамид, образованных атомами кислорода и тремя соседними атомами Mg , так что атомы кислорода в брусите имеют искаженную тетраэдрическую координацию, а атомы водорода смещены по направлению к пустотам, которые образованы тремя OH -группами вышележащего слоя.

В структуре брусита кристаллизуются $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и ряд гидроокисей двухвалентных переходных металлов, таких, как $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

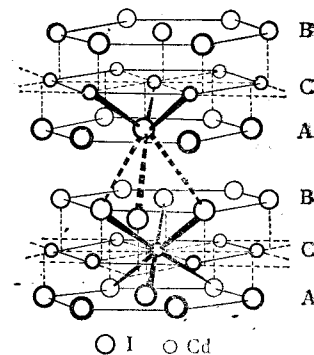


Рис. 15.1. Структура PbI_2 .

В соединениях $K_2[Me(OH)_6]$, где $Me=Sn, Pb$ и Pt , позиции атомов Mg заняты атомами K и Me таким образом, что атом Me обладает в качестве соседа только атомом K . Группы OH при этом располагаются ближе к атомам Mg , чем к атомам K , так что слоистая структура брусита переходит в такую, в которой структурными элементами являются ионы $[Me(OH)_6]^{2-}$ и K^+ .

15.2. Структура хлорида кадмия $CdCl_2$ (тип $C19$)

В структуре $CdCl_2$ строение каждого слоя из атомов металла и обоих соседних слоев из атомов галогенов такое же, как в PbI_2 ; однако взаимное расположение этих трехслойных пакетов несколько отличается от их расположения в структуре PbI_2 .

В структуре $CdCl_2$ последовательность слоев из атомов галогенов такая же, как в плотнейшей кубической упаковке ABCABC (рис. 15.2). Слои из атомов металла (отмеченные на рисунке круглыми скобками) расположены так, что слои из атомов галогенов, являющиеся «вторыми соседями» по отношению к слою из атомов металлов, имеют тот же тип (A, B или C), что и металлический слой. В этом структурном типе кристаллизуются дихлориды $Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, NiI_2, ZnBr_2, \beta-TaSe_2$ [3], а также Cs_2O . Аналогичное строение имеют $NaCrS_2$ и $NaCrSe_2$, где атомы Cr и S , или Cr и Se образуют структуру типа $CdCl_2$, а атомы Na располагаются между слоями из атомов неметаллов так, как это показано прямыми скобками

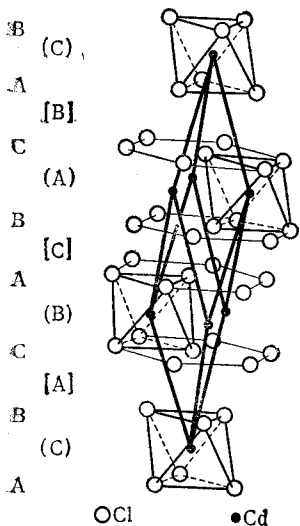
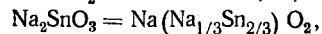
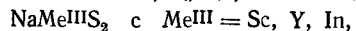


Рис. 15.2. Структура $CdCl_2$.

на рис. 15.2. Поскольку слои из атомов Cr и Na в этих кристаллах чередуются в порядке ABCABC..., их можно рассматривать как искаженную структуру $NaCl$ с атомами S на позициях хлора и атомами Na и Cr , попеременно занимающими позиции Na (см. разд. 10.3). Структуру $NaCrS_2$ имеет ряд полученных в последнее время соединений такого состава:



где атомы Sn и часть атомов Na занимают позиции атомов Cr [3а]. Соединения подобной структуры с атомами Li или Ag в позициях атомов тяжелых щелочных элементов уже упоминались в разд. 10.3 в связи с обсуждением производных структуры $NaCl$.

Особо следует отметить недавно найденные соединения $NaVS_2, NaVSe_2, Na_{0,95}TiS_2$ и $Na_{0,95}TiSe_2$ [4]. Они имеют черный цвет и обнаруживают высокую электропроводность, причем соединения титана обладают металлическим характером и сильно пониженным парамагнетизмом (при $293^\circ K$ $\mu_{эфф} = 0,61$ вместо $1,73 \mu_B$).

15.3. Связь в структурах типа PbI_2 и $CdCl_2$

Соединения типа PbI_2 или $CdCl_2$ интересны в том отношении, что ионная модель не может объяснить ни слоистой структуры этих соединений (с тесным контактом одноименно заряженных ионов), ни интересных закономерностей, проявляющихся в зависимости констант решетки [4а, 5] (рис. 15.3) и отношения c/a (табл. 15.1) от химического состава. Важное значение в подобных структурах имеет «ковалентная составляющая» химической связи, которую для случая PbI_2 методом ВС можно описать следующим образом.

Рассмотрим в структуре PbI_2 линии, идущие вдоль связей $Pb-I$, показанных на рис. 15.1. Эти линии распадаются на три семейства, причем линии разных семейств приблизительно ортогональны одна другой так, что вдоль этих линий можно ориентировать валентные p -орбитали атомов Pb и I . Обозначим теперь двукратно занятые p -орбитали символом ∞ , однократно заня-

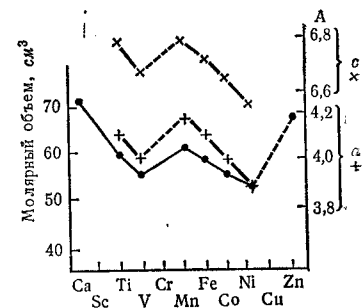
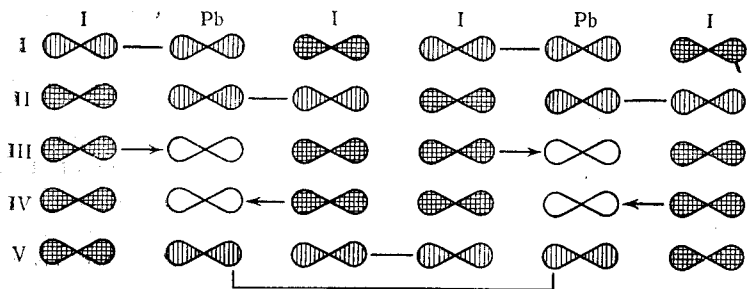


Рис. 15.3. Постоянные решетки и молярные объемы для дихлоридов переходных металлов [5].
● — молярный объем.

тые — символом ∞ , а пустые — символом ∞ . Тогда

связь между атомами Pb и I , чередующимися вдоль каждой подобной прямой, можно представить при помощи суперпозиции ряда валентных структур типа



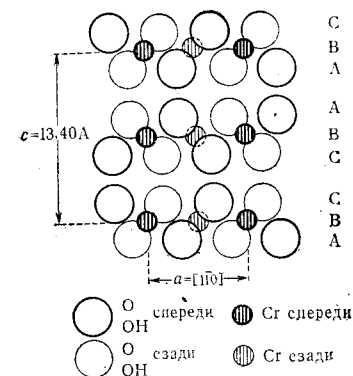
из которых структуры I—IV отвечают ковалентным (I, II) и донорно-акцепторным (III, IV) связям Pb—I, а структура V слабой связи между слоями из атомов I. Наличие такой связи подтверждается укорочением расстояния I—I (4,22 А) в PbI_2 на 0,13 А по сравнению с аналогичным расстоянием между слоями в кристалле элементарного иода (4,35 А). Подобная суперпозиция не может быть реализована в структуре $CdCl_2$, так как атомы Cd и Cl в этой структуре не находятся на упомянутых выше линиях. Поэтому структура типа PbI_2 встречается чаще, во время как в структуре $CdCl_2$ кристаллизуются только хлориды.

Таблица 15.1

Отношение осей c/a для некоторых соединений со структурой PbI_2

c/a		c/a	
PtS_2	1,419	TiS_2	1,675
$PtSe_2$	1,359	$TiSe_2$	1,697
$PtTe_2$	1,297	$TiTe_2$	1,734
PbI_2	1,52	SnS_2	1,623
$BiTeBr$	1,53	$SnSe$	1,63

В структуре брусита каждый атом О находится в искаженном тетраэдре из трех атомов металла и одного атома Н, причем валентный угол Me—О—Ме обычно несколько меньше 100° . В этом случае связи атома О образуются за счет гибридных орбиталей, близких к sp^3 -орбиталям, так, что эти атомы не имеют неподеленных пар электронов, которые могли бы принимать участие в мостиковых водородных связях. Напротив, в соединении $CrOОН$ [6], состоящем из слоев типа встречающихся в структуре брусита, имеется вдвое меньше атомов Н, чем в $Mg(OH)_2$, так что все атомы О могут принимать участие в водородных связях. Поэтому слои в $CrOОН$ упакованы так, что все атомы О располагаются один над другим на расстоянии 2,55 А (рис. 15.4).

Рис. 15.4. Расположение слоев в структуре $CrOОН$.

15.4. Структура молибденита MoS_2 (тип C7)

Структура молибденита похожа на структуру CdI_2 в том отношении, что слои из атомов Мо в этой структуре чередуются с парами слоев из атомов серы. Однако шесть атомов серы, которые окружают один атом Мо в структуре MoS_2 , образуют не октаэдр, а тригональную призму, и последовательность слоев в этом случае имеет вид АВАВ АВ... (рис. 15.5). В структуре типа MoS_2 кристаллизуются MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$ ниже 900° , WS_2 , WSe_2 , $\alpha-NbSe_2$ и $\alpha-TaSe_2$ [3]. $NbTe_2$ и $TaTe_2$, высокотемпературная форма $MoTe_2$ и WTe_2 [7] кристаллизуются в искаженной структуре типа PbI_2 со связями между атомами металла. Поскольку атом Мо имеет электронную конфигурацию $4d^55s$, то в связях этого атома могут принимать участие функции

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_s + \sqrt{2}\psi_{d_{x^2-y^2}} + \psi_{p_z} + \sqrt{2}\psi_{d_{zx}}),$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_s + \sqrt{2}\psi_{d_{x^2-y^2}} - \psi_{p_z} - \sqrt{2}\psi_{d_{zx}}),$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{x^2-y^2}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{xy}} + \psi_{p_z} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{zx}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{yz}} \right),$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{x^2-y^2}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{xy}} - \psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{zx}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{yz}} \right),$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dx^2-y^2} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{xy}} + \psi_{p_z} - \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{zx}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{yz}} \right),$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{dx^2-y^2} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{xy}} - \psi_{p_z} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{d_{zx}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{d_{yz}} \right),$$

направленные к вершинам тригональной призмы (рис. 15.6) (d^4sp -гибридизация). Заметим, что подобное «призматическое» расположение атомов S вокруг Mo трудно объяснить с точки зрения ионной теории, так как отталкивание анионов было бы меньше

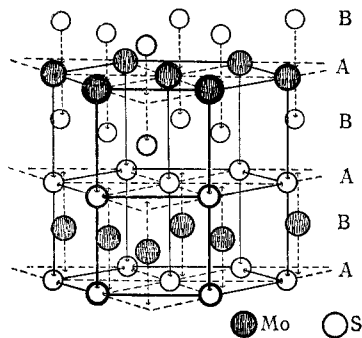


Рис. 15.5. Структура молибдита MoS_2 .

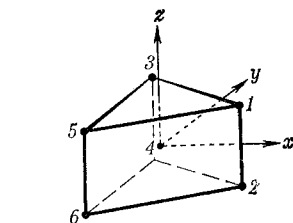


Рис. 15.6. Нумерация атомов и выбор системы координат в случае гибридных d^4sp -орбиталей.

при более симметричном «октаэдрическом» их расположении. Из перечисленных соединений WSe_2 диамагнитен и является полупроводником с $\Delta E = 1,4 \text{ эВ}$, в то время как $\alpha\text{-TaSe}_2$ парамагнитен и обладает металлической проводимостью, так же как CoS_2 и другие аналогичные соединения, кристаллизующиеся в структуре пирита (ср. далее металлические свойства IrO_2 и VO_2 ; разд. 24.3).

Как и в слоистых структурах типа PbI_2 или CdCl_2 , в структурах типа MoS_2 между слоями могут внедряться атомы щелочного металла. Так возникают соединения $\text{Me}_{0,5}^I \text{Me}'\text{X}_2$ с $\text{Me}^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Me}' = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, а также $\text{K}_{0,5} \text{ReS}_2$ и $\text{Rb}_{0,8} \text{ReS}_2$. Эти соединения окрашены в разные оттенки от черного до черно-голубого цвета и диамагнитны, вероятно вследствие образования связей между атомами металла (гл. 24) [4, 8].

15.5. Структура иодида ртути HgI_2 (тип C13)

В красной форме HgI_2 как атомы металла, так и атомы иода образуют слои, в которых атомы располагаются по узлам квадратной решетки. Каждый атом ртути в структуре HgI_2 окружен по тетраэдру двумя атомами иода верхнего и двумя атомами иода нижнего слоя, а каждый атом иода имеет соседями два атома ртути. Последовательность слоев из атомов иода имеет вид АВАВ..., так что нижние атомы иода верхнего двойного слоя всегда ложатся в углубления, образуемые четырьмя верхними атомами иода нижнего двойного слоя (рис. 15.7). Заметим, что ионная мо-

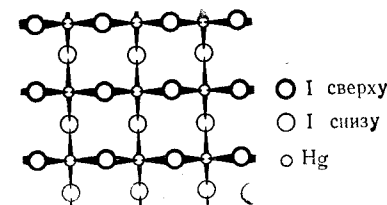
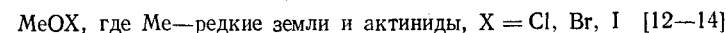
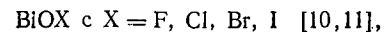


Рис. 15.7. Структура HgI_2 в проекции, перпендикулярной слоям.

дель не может объяснить структуру HgI_2 , так как, судя по величине отношения ионных радиусов, атомы ртути должны были бы иметь координационное число 6. Так как двухвалентная ртуть гораздо более склонна к тетраэдрической координации, то здесь возникает описанная выше тетрагональная слоистая структура. В структуре HgI_2 кристаллизуются также $\gamma\text{-ZnCl}_2$ и ZnBr_2 [9].

15.6. Производные структуры PbO

Из производных структуры PbO одной из наиболее распространенных является структура BiOCl . Ее легко можно получить из структуры PbO , помещая атомы хлора над и под квадратами из атомов кислорода, если только соответствующие позиции не заняты атомами висмута (ср. рис. 15.8, а). Последние располагаются в позициях свинца так, что каждый атом Bi, с одной стороны, имеет соседями четыре атома кислорода, а с другой — четыре атома хлора. Упаковка пакетов из пяти слоев ClBiOCl такова, что все атомы Cl как в верхнем, так и в нижнем слое пакета располагаются в углублениях между атомами Cl соседних пакетов. В структурном типе BiOCl кристаллизуются:



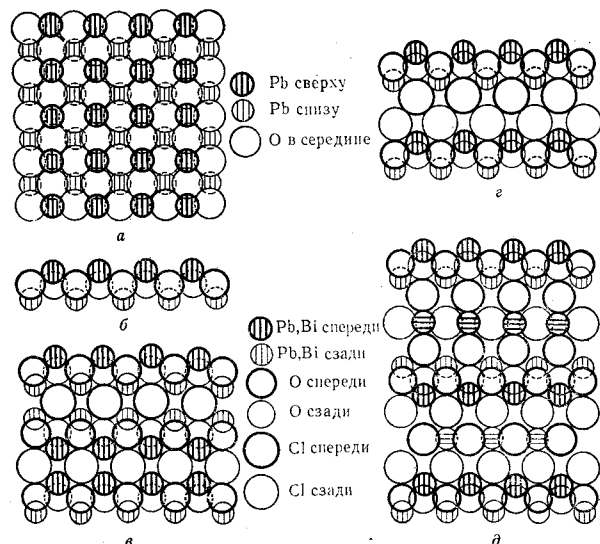
MeOX с Me = Th, U; X = S, Se, Te [14a, 15]

UNX с X = Cl, Br, I и ThNCl [16]

MeHX с Me = Ca, Sr, Ba, X = Cl, Br, I [17]

MeSF с Me = La, Ce, Eu [18]

Следует отметить, что соединения редких земель и актинидов имеют в этом случае ту же структуру, что и соединения трехвалентного висмута. Подобное сходство структуры соединений редких земель и актинидов со структурой соединений As, Sb и Bi



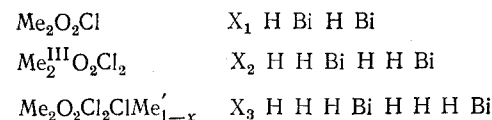
Р и с. 15.8. Производные тетрагональной структуры PbO [22].

a — слой PbO в проекции параллельно *c* (перпендикулярно плоскости слоя); *b* — *d* — упаковка слоев (вид сбоку в проекции параллельно *a*); *b* — в PbO; *c* — в $Me_2O_2Cl(X_1)$; *d* — в $Me_2O_2Cl_2CMe_{1-x}(X_3)$.

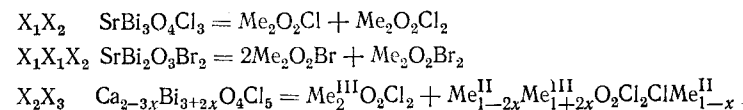
наблюдается довольно часто (см. структуру Sb_2S_3 ; разд. 18.4). Если в $BiOCl$ часть атомов висмута заменить элементами более низкой валентности, такими, как Cd, Ba или Li, то образуются соединения типа $Me^{II}BiO_2Cl$ или $LiBi_3O_4Cl_2$ соответственно общей формуле Me_2O_2Cl . Атомы металла в этом классе веществ в большинстве случаев распределены статистически. Вместе с атомами кислорода они образуют слои, как в структуре PbO, однако в этих слоях на каждый атом металла приходится только один атом хлора. Эти атомы Cl занимают те же позиции, что и в $BiOCl$, но каждый атом хлора одновременно принадлежит двум BiO -слоям (рис. 15.8, *в*).

Дальнейшие производные структуры $BiOCl$ можно получить совместным сплавлением $BiOCl$ с галогенидами Li, Na, Ca, Sr, Ba, Cd и Pb [19]. Между слоистыми пакетами $BiOCl$ располагаются слои состава Me — галоген, как это показано на рис. 15.8, *д*, где приведены пакеты из двух галогенных слоев и одного слоя галоген — металл. В последнем слое расположение атомов такое же, как в плоскостях (100) структуры NaCl, однако позиции атомов металла заняты здесь лишь в той мере, насколько это соответствует требованиям стехиометрии. Примерами подобных соединений являются $(Cd_{0,5}Bi_{1,5})O_2Cl_2ClCd_{0,75}$ или вообще $Cd_{1-2x}Bi_{1+2x}O_2Cl_2ClCd_{1-x}$.

Если пакет из трех слоев структуры PbO обозначить через Vi , а слои из галогенных атомов через H , то для рассмотренных трех типов структур получаются три следующих типа последовательности слоев, которые Силлен обозначает через X_1 , X_2 и X_3 :



Последовательность слоев может варьироваться в широких пределах, так что имеется большое число оксигалогенидов переменного состава. Для некоторых простейших последовательностей, например, получим

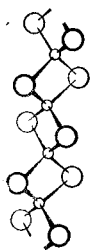


Оксигалогениды трехвалентной сурьмы построены большей частью иначе и указанные выше структурные типы встречаются в этом случае редко. (Последовательность слоев типа X_1 встречается, например, в $PbSbO_2Cl$.)

Цепные и ленточные структуры соединений AB_2

16.1. Структура дисульфида кремния SiS_2 (тип C42)

Структура дисульфида кремния построена из параллельных цепей (рис. 16.1), в которых каждый атом кремния окружен тетраэдру четырьмя атомами серы, а каждый атом серы связывает два атома кремния. В таком структурном типе кристаллизуются $SiSe_2$, $BeCl_2$, неустойчивая модификация SiO_2 [1] и $Be(CH_3)_2$ (если рассматривать лишь подрешетку из атомов Be и C [2]).

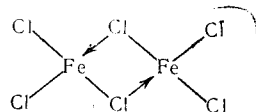


○ S ○ Si

Рис. 16.1.
Цепь SiS_2
в структуре
 SiS_2 .

Нетрудно заметить, что подобный характер структуры SiS_2 непосредственно следует из тенденции атомов Si к образованию тетраэдрических связей и из склонности атомов S к образованию двух связей за счет своих неспаренных $3p$ -электронов.

Аналогичного вида цепи из атомов Fe и S имеются в кристалле $K[FeS_2]$, что связано со склонностью трехвалентного железа к тетраэдрической координации, как, например, в молекуле Fe_2Cl_6



При этом ионы калия в структуре $K[FeS_2]$ находятся в пространстве между цепями. В кристаллах TlS , $TlSe$ и $InTe$ также присутствуют цепи типа SiS_2 , однако здесь они имеют состав $[Me^{III}X_2]^-$, а между цепями находятся атомы металла в одновалентном состоянии.

16.2. Структура хлорида палладия $PdCl_2$ (тип C50)

Двухвалентные Ni, Pd и Pt, а также частично Cu^{II} стремятся, как уже было указано при рассмотрении структуры типа PtS , к плоскостной координации. В $PdCl_2$, $CuCl_2$ и $CuBr_2$ это приводит к образованию лент типа показанных на рис. 16.2, а [3]. При этом в $CuCl_2$ расположение цепей таково, что два атома хлора

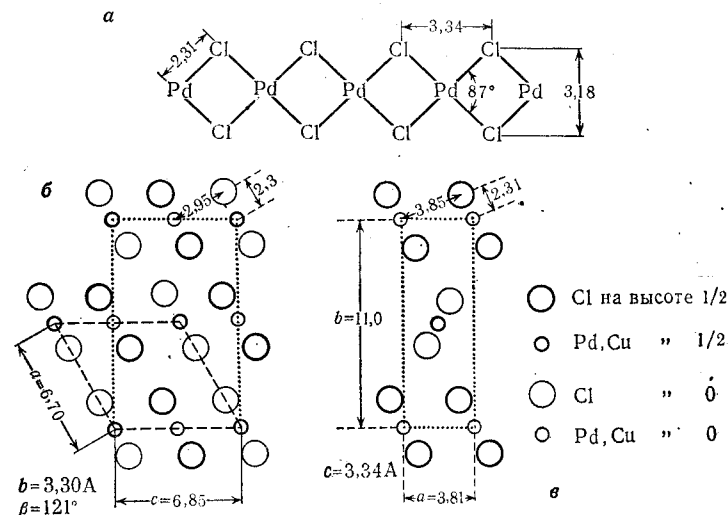


Рис. 16.2. а — строение ленты $PdCl_2$; б и в — расположение лент в структурах $PdCl_2$ и $CuCl_2$ соответственно (в проекции параллельно направлению ленты).

соседних цепей также принадлежат координационной сфере атома Cu, так что вокруг этого атома возникает искаженный октаэдр из атомов Cl. В $PdCl_2$ атомы хлора соседних цепей находятся на значительном расстоянии от атомов Pd и располагаются в пустотах между атомами хлора данной цепи.

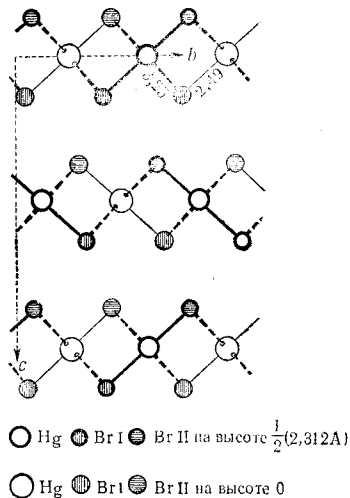
17

Молекулярные структуры
соединений AB_2

Характер упаковки простых молекул AB_2 , таких, как CO_2 , не представляет особого интереса с точки зрения теории химической связи. Поэтому здесь будут рассмотрены те случаи, когда упаковка свидетельствует о наличии связи между молекулами.

17.1. Структура дибромиды ртути $HgBr_2$ (тип $C24$)

В соединении $HgBr_2$, кристаллизующемся в ромбической структуре, линейные молекулы $HgBr_2$ образуют слои параллельно плоскостям (001) (рис. 17.1), напоминающие слои в структурах типа



Р и с. 17.1. Структура $HgBr_2$ в проекции на плоскость (100) [1].

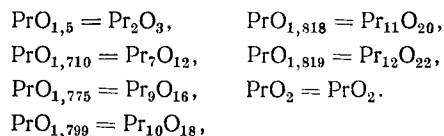
PbI_2 или $CdCl_2$. При этом каждый атом ртути имеет соседями не только два атома брома на расстоянии 2,49 Å, но и еще четыре атома брома (принадлежащих другим молекулам $HgBr_2$) на расстоянии 3,25 Å. В результате вокруг атома Hg возникает сжатый

октаэдр из атомов Br, в котором все углы Br-Hg-Br находятся в пределах $89-91^\circ$ (углы Hg-Br-Hg составляют $90,6$ и $90,9^\circ$). Такую структуру легко можно объяснить, учитывая, что у атома Hg в молекуле $HgBr_2$ имеются две пустые $6p$ -орбитали, в то время как у каждого атома Br имеются две неподеленные пары $4p$ -электронов. Соответствующие валентные структуры в кристалле $HgBr_2$ показаны на рис. 17.1.

Заметим, что в структуре $HgCl_2$, также с линейными молекулами Cl-Hg-Cl, упаковка молекул имеет менее плотный характер и кратчайшее межмолекулярное расстояние $Hg...Cl$ 3,37 Å даже больше, чем в $HgBr_2$ (3,25 Å). Углы Cl-Hg-Cl в структуре $HgCl_2$ в ряде случаев заметно отклоняются от 90° , что вполне согласуется с уже неоднократно отмеченным уменьшением склонности более легких атомов к образованию выравненной системы рσ-связей.

Структуры соединений A_2B_3 18.1. Структуры соединений A_2B_3 в качестве производных других структурных типов

Структура Y_2O_3 (так называемый тип С окислов редкоземельных элементов*) выводится из структуры CaF_2 путем замены атомов Ca и F на атомы Y и O, причем последние занимают лишь часть позиций атомов F. В этой структуре кристаллизуются также $\alpha-Mn_2O_3$, In_2O_3 и U_2N_3 . Отметим, что путем изменения числа вакансий в подрешетке из атомов кислорода можно получить целый ряд различных окислов редкоземельных элементов, структура которых является производной структуры флюорита. К таким соединениям относятся [1]:



В такой же структуре кристаллизуются соединения $\alpha-Be_3N_2$, Be_3P_2 , Mg_3N_2 , Mg_3P_2 , Mg_3As_2 , Ca_3N_2 , Zn_3N_2 и Cd_3N_2 , где атомы металла и неметалла меняются ролями. Напротив, структура Ga_2S_3 является производной от структуры сфалерита и возникает за счет образования вакансий в подрешетке металла (разд. 10.6). Соединение In_2S_3 , кристаллизующееся в структуре, возникающей из структуры шпинели путем образования вакансий, будет рассмотрено в дальнейшем.

18.2. Структура корунда Al_2O_3 (тип D5₁)

В структуре корунда атомы кислорода образуют слои, которые следуют один за другим, как в плотнейшей гексагональной упаковке (АВАВА..., рис. 18.1). Между каждыми двумя слоями из атомов кислорода находится слой из атомов алюминия (С). Если бы все позиции в слое С были заняты, то соотношение атомов Al и O составляло бы 1 : 1. Однако треть позиций в слоях С вакантна так, что атомы Al каждого слоя образуют гексагональ-

* Другой тип окислов (А), который наряду с типом С характерен для соединений более легких редкоземельных элементов, построен сложнее; здесь он рассматриваться не будет [2].

ные кольца с центрами в местах вакансий. В каждом трех последовательных алюминиевых слоях эти вакансии поочередно занимают три возможные позиции (показаны крестиками на рис. 18.1).

Такая структура с плоскими слоями Al приводила бы для атомов кислорода к призматической координации, в которой две вершины координационного полиэдра атома O были бы вакантны.

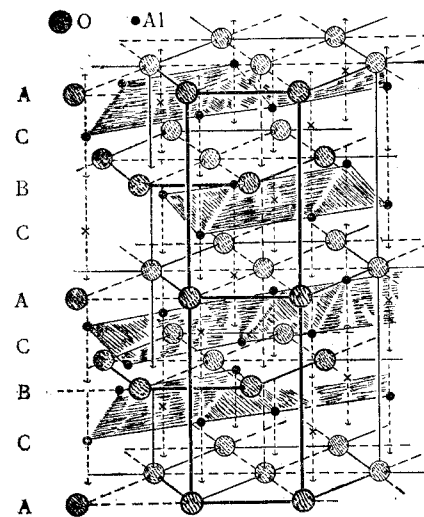


Рис. 18.1. Структура корунда Al_2O_3 .

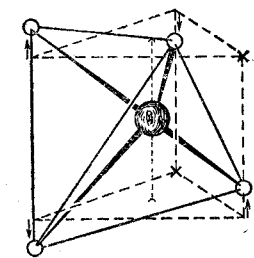


Рис. 18.2. Возникновение искаженного $[OAl_4]$ -тетраэдра в структуре корунда.

Чтобы хотя бы приближенно достигнуть тетраэдрической координации для атомов O, атомы Al смещаются из своих идеальных позиций по направлению к С (рис. 18.2) так, что гексагональные кольца становятся слегка гофрированными. В результате в координационном полиэдре O два расстояния Al — O укорочены, а два удлинены и каждый атом алюминия оказывается несколько ближе к трем атомам O одного «кислородного» слоя, чем к трем атомам O другого такого же слоя, при отношении расстояний $r_2/r_1 = 1,06$.

Координационный полиэдр атома Al в структуре корунда напоминает полиэдр атома мышьяка в ромбоэдрической модификации.

В структурном типе корунда кристаллизуются $\alpha-Al_2O_3$ (корунд), $\gamma-Al_2S_3$, Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 [3], $\alpha-Fe_2O_3$, Rh_2O_3 , $\alpha-Ga_2O_3$.

и Co_2As_3 [4]. Производной структуры корунда является структура ильменита FeTiO_3 , где следующие друг за другом слои из «металлических» атомов поочередно заняты атомами Fe и Ti. Атомы Fe в ильмените могут замещаться атомами Mg, Mn, Co, Ni и Cd. Другими представителями структурного типа ильменита являются: FeVO_3 , LiNbO_3 , CrRhO_3 , FeRhO_3 , ферромагнитные соединения NiMnO_3 и CoMnO_3 [5, 6], а также MgGeO_3 при высоком давлении [7].

18.3. Структура теллурида висмута Bi_2Te_3 (тип C33)

На примере соединений в ряду Bi_2Te_3 — Sb_2S_3 — As_2S_3 — As_2O_3 легко можно показать, как тип структуры определяется стремлением к локализации связей, которое выражено тем ярче, чем легче атомы.

C	Te	_____
B	Bi	_____
A	S	_____
C	Bi	_____
B	Te	_____
A	Te	_____
C	Bi	_____
B	S	_____
A	Bi	_____
C	Te	_____
B	Te	_____
A	Bi	_____
C	S	_____
B	Bi	_____
A	Te	_____

Рис. 18.3. Последовательность слоев в структуре $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ с указанием длин связей и валентных углов [9a].

... Te—Bi—S—Bi—Te—S... Te—Bi—... Выбирая p -орбитали атомов Bi, Te и S в направлении этих прямых, можно описать связь между соответствующими атомами при помощи суперпозиции ряда валентных структур типа показанных на рис. 18.4*.

* Пустые «восьмерки» — однократно занятые, заштрихованные — двукратно занятые p -орбитали.

Bi_2Te_3 [8] имеет структуру $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ [9], приведенную на рис. 18.3. Атомы Bi, Te и S в этой структуре образуют слои, как в кубической гранецентрированной решетке. При этом последовательность слоев формально имеет вид ABCABC..., однако заполнение этих слоев атомами Bi, Te и S таково, что приводит к образованию пятислойных пакетов [Te—Bi—S—Bi—Te]. Расстояния внутри такого пакета равны 3,05 и 3,12 Å (для Bi_2Te_3 3,22 и 3,12 Å), в то время как для соседних пакетов кратчайшее межатомное расстояние равно 3,69 Å (в Bi_2Te_3 3,57 Å). Валентные углы внутри пакета составляют при этом 90,0 и 89,7° (для Bi_2Te_3 85,5 и 89,3°). Как и в структуре PbI_2 , в структуре $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ можно провести три семейства взаимно ортогональных прямых, вдоль которых атомы Bi, Te и S чередуются в порядке

должны приводить к связи между атомами Te соседних пакетов, что отвечает действительности, поскольку расстояние Te...Te между последними атомами меньше суммы их вандерваальсовых радиусов.

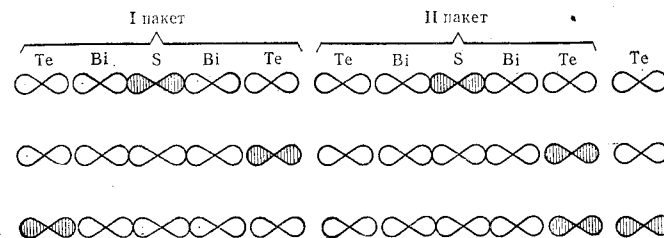


Рис. 18.4. Три валентные структуры для цепи атомов —Te—Bi—S—Bi—Te.....Te—Bi— в кристалле $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ [9a].

Заметим еще, что 45% всех атомов Sb в Sb_2Te_3 и 25% в Bi_2Te_3 могут быть замещены атомами In без существенного изменения электрических свойств (соединения типа Bi_2Te_3 являются полупроводниками). Это, вероятно, показывает, что в таком случае $5s$ -орбитали атома In не участвуют в связи и остаются пустыми [10].

18.4. Структура антимонита Sb_2S_3 (тип D5₈)

В структуре Sb_2S_3 атомы Sb и S образуют волнистые ленты (состоящие из неплоских гексагональных колец), характер связи в которых схематически показан на рис. 18,5, *в* и соответствует обычным валентным возможностям атомов Sb и S. Однако расстояния между валентно не связанными атомами при этом заметно укорочены по сравнению с вандерваальсовыми, тогда как соответствующие углы близки к 90°. Такое укорочение межатомных расстояний нетрудно понять, учитывая возможность также и других валентных структур. Как видно из рис. 18.5, атом SI (образующий в структуре 18.5, *в* связь с атомом SbII) может за счет своих $p\sigma$ -орбиталей образовывать также связи с четырьмя другими атомами Sb. Эти связи показаны пунктиром на рис. 18.5, *а*, причем две из них связывают атом SI с атомами SbII этой же ленты, стабилизируя волнистый характер последней. Две другие связи связывают ленты в слои, параллельные плоскостям (010) с кратчайшим расстоянием между лентами 3,15 Å. В направлении оси *b* эти слои укладываются один на другой так, что возможна структура со связями SbII...SII, хотя отвечающее им расстояние 3,38 Å довольно велико, что (наряду с относительно малым числом таких связей) приводит к совершенной спайности кристалла по плоскостям (010).

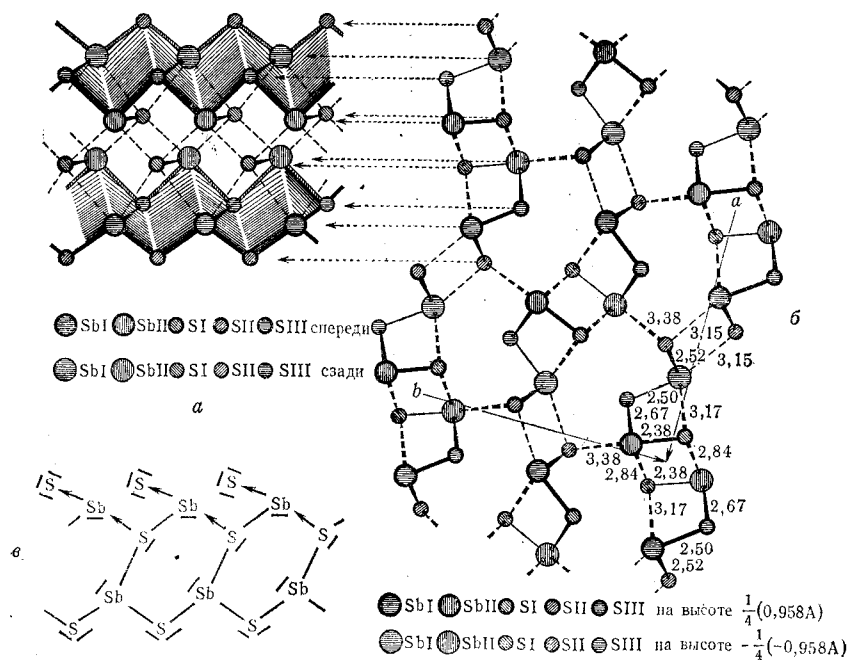


Рис. 18.5. Структура стибнита Sb_2S_3 [9a].

a — перспективное изображение двойной ленты; *b* — проекция структуры на плоскость (100); *c* — связь между атомами ленты.

Поскольку в «основной» валентной структуре атом SI образует лишь одну связь с атомом Sb, его связи в «дополнительных» валентных структурах должны быть сильнее, тогда как атом SII с двумя связями SII—Sb участвует в дополнительных связях не так активно, образуя одну такую связь длиной 3,15 и две длиной 3,38 А. Что касается атома SIII, образующего три связи S—Sb в основной структуре, то он в других структурах вообще не участвует. В соответствии с *p*-характером связей атома SI его координационный многогранник представляет собой несколько искаженный октаэдр с одной вакантной вершиной и с углами Sb-SI-Sb, близкими к 90°. Аналогичный вид имеет координационный полиэдр атома SII, в то время как атом SIII находится в вершине тригональной пирамиды, в основании которой находятся атомы Sb, причем валентные углы Sb-SIII-Sb равны 92 и 101°.

Отметим, наконец, что отличие связи в кристалле Sb_2S_3 от связи в структуре черного фосфора, в частности, заключается в том, что делокализация связей в Sb_2S_3 не охватывает всей решетки

кристалла, а имеет место лишь в пределах последовательностей SII—3,15—SbI—2,50—SIII и SIII—2,67—SbII—2,84—SI—3,17—SbI—2,52—SII—3,38—SbII—2,38—SI (цифры соответствуют межатомным расстояниям).

Другие соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Sb_2S_3 , указаны в табл. 18.1, которая еще раз показывает, что

Таблица 18.1

Примеры структурных типов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и Sb_2S_3

Тип $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	Тип Sb_2S_3	
Bi_2Te_3	Bi_2S_3	Gd_2Se_3 [11]
Bi_2Se_3	Sb_2Se_3	Gd_2Te_3 [11]
Sb_2Te_3	Sb_2S_3	Th_2S_3 [12]
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	$\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$	Th_2Se_3 [13]
$\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$		U_2Se_3 [12]
		Np_2Se_3 [12]

соединения элементов с большим атомным номером обнаруживают более отчетливую тенденцию к образованию системы выравненных делокализованных связей.

18.5. Структура аурипигмента As_2S_3

Соединение As_2S_3 , встречающееся в природе в виде минерала, называемого аурипигментом вследствие его интенсивного золотистого цвета, кристаллизуется в моноклинной структуре, состоящей из сеток, перпендикулярных оси *b* [14]. Такая сетка показана на рис. 18.6. Атомы мышьяка в этой сетке образуют гек-

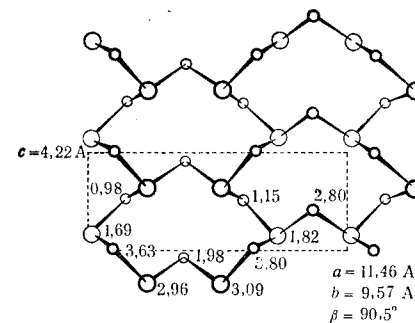


Рис. 18.6. Проекция структуры аурипигмента As_2S_3 на плоскость (010).

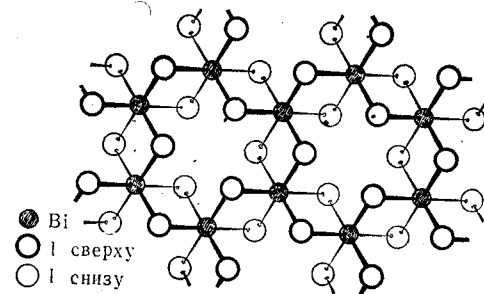
сагональные кольца конформации ванна, причем каждый атом As расположен в вершине трехгранной пирамиды, основание которой образовано тремя атомами S, связывающими между собой пары соседних атомов As. Угол между связями как атома As, так и атома S равен 99° , а межатомное расстояние As—S колеблется в пределах 2,21—2,28 Å, в то время как расстояния между атомами соседних слоев так велики, что электронное строение слоя практически исчерпывается единственной валентной структурой.

As₂O₃ существует в двух модификациях — моноклинной, в которой кристаллизуется клаудетит, состоящий из сеток, подобных встречающимся в аурипигменте [15], и в кубической (именуемой арсенолитом), состоящей из молекул As₄O₆ [16]. Последние обладают той же структурой, что и молекулы трехоксида фосфора P₄O₆. Атомы As каждой молекулы образуют тетраэдр, над ребрами которого находятся атомы кислорода, связывающие атомы мышьяка между собой. Различные молекулы связаны между собой вандерваальсовыми силами.

19

Соединения АВ₃19.1. Слоистые структуры CrBr₃ (тип DO₅) и Al(OH)₃

Соединения AsI₃, SbI₃, BiI₃, ScCl₃, α-TiCl₃ [1], VCl₃, FeCl₃ и низкотемпературные модификации CrCl₃ и CrBr₃ [2] кристаллизуются в форме, аналогичной структуре иодида свинца, где каждая третья позиция в слое металла вакантна. Один такой слой показан на рис. 19.1. При этом, как и в структуре корунда, в трех следующих один за другим слоях эти вакансии поочередно зани-

Рис. 19.1. Структура BiI₃.

мают все три возможные позиции. Наличие подобных вакансий приводит к некоторому искажению слоев из атомов галогенов. Поскольку исследование структуры этих веществ проводили в основном не на монокристаллах, а на порошках, возможно, что подрешетка из атомов металла действительно обладает и несколько отличной структурой.

AlCl₃ [3], α-IrCl₃ [4] и RhCl₃ [5] также построены из трехслойных пакетов, показанных на рис. 19.1, однако в расположенных один за другим слоях подрешетки металла вакансии занимают только две из трех возможных позиций. В результате этого гексагональная симметрия утрачивается и структура становится моноклинной.

Если в структуре FeCl₃ мысленно заполнить вакансии атомами W, а атомы Fe удалить, то возникнет структура WCl₆ [6].

В галогенных слоях этой структуры атомы Cl смещены по направлению к атомам W так, что структурными элементами трехслойных пакетов теперь становятся октаэдрические молекулы WCl_6 .

К структуре BiI_3 близка также интересная структура $Al(OH)_3$ (гидраргиллит), где атомы Al и O образуют слои, которые, за исключением небольших искажений, аналогичны приведенным на рис. 19.1 [7]. Здесь каждый атом кислорода связан только с тремя атомами: одним атомом водорода и двумя атомами алюминия. Поэтому атомы водорода могут занять любую из двух возможных позиций: позицию атомов водорода в структуре брусита или позицию вблизи вакансий в подрешетке Al. Однако, чтобы в структуре могли возникнуть мостиковые водородные связи между слоями, обе системы позиций должны быть заняты в одинаковой мере. Если написать формулу гидроокиси алюминия в виде $Al_{2/3}NO_3$, то обнаруживается аналогия с CrO_3 . Как и в последней структуре, атомы кислорода соседних трехслойных пакетов располагаются один над другим так, что последовательность слоев из атомов кислорода имеет вид АССААС... Находящиеся внутри слоя атомы водорода, вероятно, принимают участие в слабых мостиковых связях [7], хотя точное положение этих атомов не установлено.

19.2. Структура нитрида лития Li_3N

В нитриде лития [8] $2/3$ атомов лития образуют плоские графитоподобные сетки (рис. 19.2), в центрах шестичленных колец которых находятся атомы азота. Подобные слои упакованы так, что одинаковые атомы располагаются по вертикали один над другим, а посередине между двумя атомами азота соседних слоев размещаются остальные атомы лития.

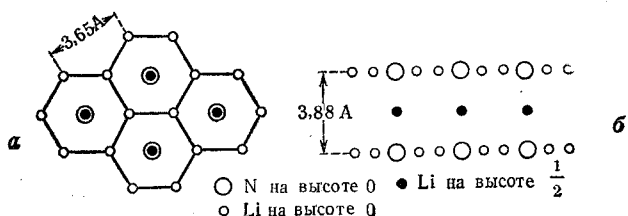


Рис. 19.2. Структура Li_3N [10a].

а — проекция на плоскость слоя (параллельно оси c); б — проекция параллельно оси a .

Поскольку такая структура является довольно рыхлой, ее объяснение с точки зрения ионной теории весьма затруднительно. С точки зрения одноэлектронного приближения электронное

строение слоя $[Li_2N]^-$ в структуре Li_3N легко описать с помощью связывающих комбинаций тригональных гибридных $(sp)^2$ -орбиталей атомов Li и валентных p -орбиталей атомов N (рис. 19.3).

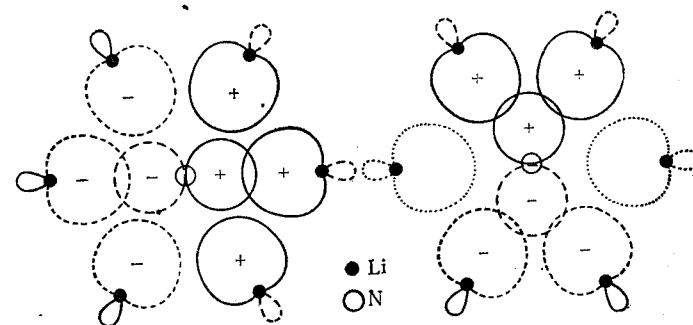


Рис. 19.3. Связывающие одноэлектронные функции в слое $[Li_2N]^-$ структуры Li_3N .

При этом одна из p -орбиталей каждого атома N перпендикулярна слоям и может принимать участие в связи с соответствующей орбиталью атома Li, находящегося между слоями.

19.3. Структура тизонита $(La,Ce)F_3$ (тип DO_6)

Тизонитом называется природный твердый раствор LaF_3 и CeF_3 . В LaF_3 атомы La и одна треть атомов F образуют гексаго-

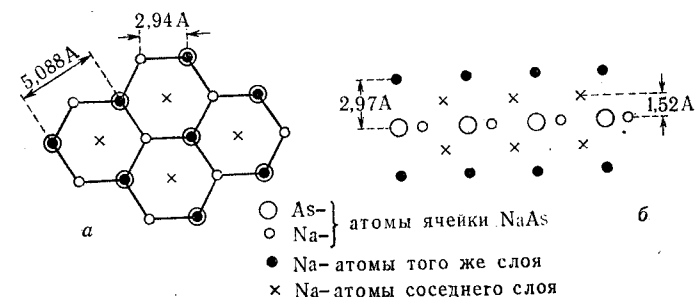
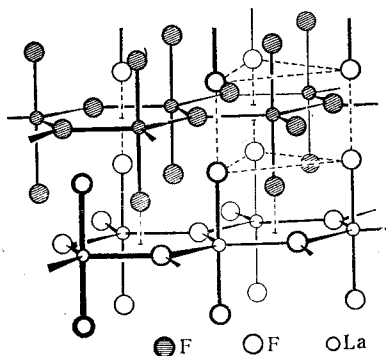


Рис. 19.4. Структура тизонита [10a].

а — проекция на плоскость слоя (параллельно оси c); б — проекция параллельно оси a .

нальные слои, как атомы B и N в гексагональном нитриде бора (рис. 19.4 и 19.5). Остальные атомы фтора располагаются соответственно над и под атомами лантана [9, 10] так, что каждый атом

La окружен на почти одинаковых расстояниях (2,36 А) пятью атомами фтора по тригональной бипирамиде. Трехслойные пакеты, в которых один слой содержит атомы La и F, а два — только атомы F, располагаются так, что атомы F чисто фторных слоев находятся над и под шестичленными кольцами средних слоев двух соседних пакетов. Таким образом, каждый атом La имеет еще шесть более далеких соседей, расположенных в вершинах тригональной призмы на расстоянии 2,70 А. Атомы фтора чисто фторного слоя имеют в качестве ближайших соседей четыре атома La в вершинах искаженного тетраэдра с тремя расстояниями La—F 2,70 и одним 2,36 А.



Р и с. 19.5. Два тройных слоя в структуре тизонита.

В структуре тизонита кристаллизуются трифториды редких земель и актинидов: CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 , HoF_3 , TmF_3 , AcF_3 , $ThOF_2$, UF_3 , NpF_3 , PuF_3 и AmF_3 [10a]. Некоторые из этих трифторидов диморфны и кристаллизуются в часто встречающейся для редких земель структуре YF_3 , которая здесь не будет рассмотрена. Смешанные фториды $BaThF_6$ и $BaUF_6$ также образуют структуру тизонита со статистическим распределением атомов металла [10a].

В структуре тизонита кристаллизуется также SmH_3 и тригидриды более тяжелых редких земель, за исключением гидридов Eu и Yb [106].

Антизотипны тизониту соединения Me_3X щелочных металлов с фосфором и его аналогами, отмеченные знаком + в табл. 19.1. Их относят к типу Na_3As .

В то время как в трифторидах структура несколько искажена и атомы не занимают идеальных позиций в решетке, в соединениях Me_3X таких искажений не обнаружено. Среди последних

Таблица 19.1

Структуры соединений Me_3X , где Me —щелочные металлы и X —фосфор и его гомологи [11]

	Li	Na	K	Rb	Cs
P	+	+	+	—	+
As	+	+	+	+	?
Sb	+ □	+	+	+	□
Bi	□	+	+	□	□

Обозначения:

- + структура Na_3As ;
- структура Li_3Bi ;
- соединение не известно;
- ? структура не известна.

Li_3Sb диморфен и кристаллизуется также в структуре Li_3Bi (производная структуры CaF_2 ; разд. 14.1). Rb_3Bi , Cs_3Sb и Cs_3Bi тоже кристаллизуются в структуре Li_3Bi , хотя точного положения атомов в этих структурах не установлено [11]. В структурах Me_3X типа Na_3As аналогично гексагональной модификации BN связь может осуществляться за счет гибридных sp^2 -орбиталей как атомов щелочного металла, так и атомов X . При этом третья p -орбиталь атомов X (перпендикулярная плоскости слоя) также может принимать участие в связи с атомами щелочного металла, расположенными на одной вертикали с данным атомом X .

В случае структур MeF_3 типа трифторида лантана можно предположить участие в связи d -орбиталей атома Me , что позволяет объяснить призматическое расположение атомов F вокруг атомов Me .

19.4. Структура трехоксида рения ReO_3 (тип DO_9)

В структуре ReO_3 атомы Re располагаются в вершинах кубической элементарной ячейки, на серединах ребер которой располагаются атомы O , связывающие атомы Re так, что каждый атом Re окружен по октаэдру шестью атомами кислорода (рис. 19.6).

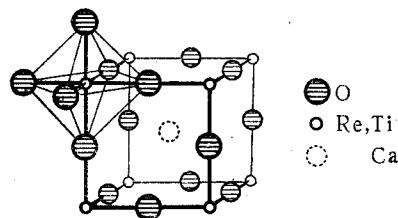
В структурном типе ReO_3 кристаллизуются $TiOF_2$ [12], $TiOOHF$ [12, 13], $MoOF_2$ [14], NbO_2F до $NbO_{1,25}F_{1,75}$ [14], а также $CaPbF_6$ [15].

К тому же структурному типу относятся гидроксиды $Sc(OH)_3$ и $In(OH)_3$, в которых, однако, валентный угол при атоме O составляет не 180° , а 143° [16].

К структуре ReO_3 близка структура трифторидов VF_3 , FeF_3 , CoF_3 и RuF_3 , а также RhF_3 , PdF_3 и IrF_3 , в которых $[MeF_6]$ -ок-

таэдри — также связаны через общие атомы фтора, как и в структуре ReO_3 , но валентный угол при атоме F составляет около 140° для первой и 132° для второй группы соединений, а положение атомов металла уже не соответствует простой кубической решетке [17].

Отношение ионных радиусов для упомянутых фторидов переходных металлов составляет 0,43—0,51, что вполне соответствует октаэдрической координации. Ионные радиусы для лантанидов и актинидов в трехвалентном состоянии приблизительно на 50—80% больше, так что для их трифторидов характерны более высокие координационные числа, например $5 + 6 = 11$ в структуре тизонита.



Р и с. 19.6. Структура ReO_3 и CaTiO_3 (перовскита).

Производной структуры ReO_3 является структура $\text{Fe}(\text{CN})_3$, в которой атомы железа связаны между собой группами CN. Окружение каждого атома Fe здесь имеет тот же характер, что и в $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, однако в структуре $\text{Fe}(\text{CN})_3$ одна половина атомов Fe связана с атомами C групп CN, в то время как остальные атомы Fe связаны с атомами N этих же групп.

Циано-группы удаляют атомы Fe на довольно большие расстояния, так что в центрах ячеек возникают значительные пустоты, которые могут заполняться молекулами воды. В берлинской лазури $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ эти пустоты заполняются попеременно ионами калия и молекулами воды, а в $\text{K}_2[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ все пустоты заняты ионами калия. Структурой берлинской лазури обладают также соединения $\text{K}[\text{MnFe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{CoFe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{NiFe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{RuFe}(\text{CN})_6]$ [18, 19].

20

Тройные соединения

20.1. Структура перовскита CaTiO_3 (тип E_2)

Перовскит CaTiO_3 (ABO_3) имеет структуру, родственную структуре ReO_3 , в которой атомы Ti(B) занимают положение атомов Re, а атомы Ca(A) располагаются в центрах кубических элементарных ячеек (рис. 19.6). Каждый атом титана (B) в CaTiO_3 окружен по октаэдру шестью атомами кислорода, а атом Ca — двенадцатью. Атомы Ca и O образуют кубическую гранецентрированную решетку, которая, очевидно, может быть устойчивой только тогда, когда ионы металла в позициях A и ионы кислорода имеют близкие размеры.

Поскольку расстояние B—O в структуре перовскита равно $a/2$, а расстояние A—O равно половине диагонали грани элементарной ячейки, т. е. $\sqrt{2}(a/2)$, то в этом случае, строго говоря, для атомных радиусов должно было бы выполняться соотношение

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O), \text{ где } t = 1.$$

Однако в ионной модели с обычными ионными радиусами это условие в общем случае выполняется лишь приближенно. Если использовать, скажем, ионные радиусы Гольдшмидта, то *фактор стабильности* t в действительности изменяется в пределах 0,8—1. При еще меньших значениях фактора стабильности (0,8—0,9) наблюдается отклонение структуры перовскита от строгой кубической симметрии, а если фактор стабильности меньше 0,8, то структура перовскита переходит в структуры другого типа, например ильменита, в случае FeTiO_3 . При значениях фактора стабильности порядка 0,9—1 появляются неискаженные структуры перовскита.

В идеальной или искаженной структуре перовскита кристаллизуются:

- 1) окислы ABO_3 с $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ce}, \text{Tc}$ [1], такие, как CaTiO_3 , BaCeO_3 и т. д., а также $\text{SrTiO}_{2,5}$, $\text{SrVO}_{2,5-2,7}$ [2] и $\text{BaFeO}_{2,5}$ [3] с вакансиями в подрешетке из атомов кислорода.

- 2) окислы того же состава, где А = редкоземельный элемент, а В = Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, такие, как LaMnO_3 , $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (с вакансиями в подрешетке из атомов La), а также $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Me}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ru}_{0,5})\text{O}_3$ с $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Zn}$ [4]; $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Ni}_{0,5}\text{Me}_{0,5}^{\text{VI}})\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Ni}_{1/3}\text{Me}_{2/3}^{\text{V}})\text{O}_3$ с $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$; $\text{Me}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta, Sb}$; $\text{Me}^{\text{VI}} = \text{W, U, Te}$ [5] и $\text{BaMe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, где Me^{IV} тяжелые металлы от Th до Am [6].
- 3) фториды KBF_3 , где В = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn [7].
- 4) оксифториды $\text{Me}^{\text{I}}\text{NbO}_2\text{F}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$ [8].
- 5) хлориды и бромиды CsBCl_3 и CsBBr_3 , где В = Cd, Hg [9, 10], CsAuCl_3 [11], CsCaCl_3 [12], KMnCl_3 [13].
- 6) сульфиды ATiS_3 , где А = Sr, Ba [14], и AZrS_3 , где А = Ca, Sr, Ba [15].
- 7) соединение ISAg_3 [16], имеющее, строго говоря, структуру антиперовскита.

Из перечисленных веществ идеальную кубическую решетку имеют:

SrTiO_3	EuTiO_3	KMnF_3
SrZrO_3	BaZrO_3	LaMnO_3
SrHfO_3	BaHfO_3	KCoF_3
SrSnO_3	BaSnO_3	KNiF_3
	BaCeO_3	KZnF_3

в то время как искаженной структурой перовскита обладают [17]: CaTiO_3 , BaTiO_3 (четыре формы и одна гексагональная высокотемпературная форма, которая собственно уже не относится к структуре перовскита вследствие несколько иного способа связи TiO_6 -октаэдров между собой).

PbTiO_3 (3 формы)	
PbZrO_3	KMgF_3
PbHfO_3	KCuF_3
NaNbO_3 (4 формы)	RbCuF_3 [7, 18, 19]
KNbO_3 (4 формы)	KCrF_3

Соединения, обладающие структурой типа перовскита, представляют большой технический интерес вследствие их электрических и магнитных свойств. Так, три формы BaTiO_3 , устойчивые при низких температурах, обладают сегнетоэлектрическими свойствами. NaNbO_3 , PbZrO_3 и PbHfO_3 являются антисегнетоэлектриками. Ферромагнитные свойства проявляют твердые растворы с частично четырехвалентным марганцем, такие, как $\text{LaCo}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$ или $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, в то время как GdFeO_3 и LaFeO_3 — антиферромагнетики.

Искажение структуры перовскита, по-видимому, тесно связано с сегнетоэлектрическими свойствами; причина, однако, столь сильной электрической поляризуемости перовскитов еще неясна, как и причина, а часто даже и вид искажения, хотя непрерывный переход тетрагонального BaTiO_3 (ср. рис. 20.1) в кубический при повышении температуры, возможно, аналогичен непрерывному переходу ромбоэдрического GeTe в кубический [20].

В литературе также имеются данные о виде искажений в тетрагональных формах BaTiO_3 [21] и PbTiO_3 [22], хотя эти результаты не кажутся надежными [23]. Атомы металла в этих структурах смещены из их идеальных позиций в направлении оси с, как это показано на рис. 20.1. В итоге получаются координационные числа и расстояния, приведенные в табл. 20.1, из которой

Таблица 20.1

Координационные числа и расстояния в тетрагональных формах BaTiO_3 и PbTiO_3

BaTiO_3		PbTiO_3	
Ti—O	Ba—O	Ti—O	Pb—O
$1 \times r_1 = 1,86 \text{ \AA}$	$4 \times r_1 = 2,79 \text{ \AA}$	$1 \times r_1 = 1,78 \text{ \AA}$	$4 \times r_1 = 2,53 \text{ \AA}$
$4 \times r_2 = 2,00 \text{ \AA}$	$4 \times r_2 = 2,82 \text{ \AA}$	$4 \times r_2 = 1,98 \text{ \AA}$	$4 \times r_2 = 2,80 \text{ \AA}$
$1 \times r_3 = 2,17 \text{ \AA}$	$4 \times r_3 = 2,88 \text{ \AA}$	$1 \times r_3 = 2,38 \text{ \AA}$	$4 \times r_3 = 3,20 \text{ \AA}$
$r_2/r_1 = 1,08$	$r_2/r_1 = 1,01$	$r_2/r_1 = 1,11$	$r_2/r_1 = 1,10$
$r_3/r_1 = 1,13$	$r_3/r_1 = 1,03$	$r_3/r_1 = 1,32$	$r_3/r_1 = 1,23$

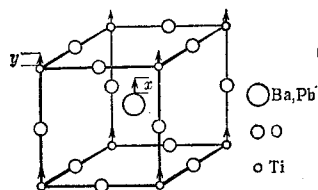
видно, что структура PbTiO_3 искажена значительно сильнее, чем BaTiO_3 , так что атом свинца имеет четыре ближайших соседа, как в тетрагональном PbO , а угол O—Pb—O равен 159° .

В KCuF_3 эффект Яна — Теллера приводит к такому искажению октаэдра $[\text{CuF}_6]$, что четыре соседа атома Cu находятся ближе ($2 \cdot 1,89 \text{ \AA}$ и $2 \cdot 1,96 \text{ \AA}$), чем два других ($2,25 \text{ \AA}$). Искажение такого же рода имеется также в KCrF_3 [7, 18, 19].

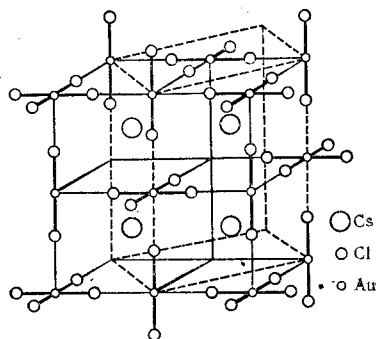
Известны также искажения в CsAuCl_3 [11], где (как можно судить по виду искажения) решетка (рис. 20.2) содержит одно- и трехвалентные атомы золота, причем половина атомов золота имеет соседями два атома хлора, расположенных с ними на одной прямой (ср. Hg в HgBr_2), а другая половина окружена по квадрату четырьмя атомами хлора (ср. структуру PtS). При этом одновалентные атомы Au могут замещаться атомами Ag без изменения структуры решетки.

Интересный тип искажения появляется при сохранении кубической симметрии, если положения В решетки перовскита попеременно замещаются атомами с сильно различающейся валент-

ностью, как, например, в $Ba_2[BaMe^{VI}O_6]$, где $Me^{VI}=U$ [24], Np и Pu [25]. Здесь атомы Q уже не находятся посередине между атомом Ba и атомом Me^{VI} , а расположены ближе к атому Me^{VI} . Если принять группу $[Me^{VI}O_6]^{6-}$ за самостоятельный ион, то получается широко распространенный тип структуры $(NH_4)_3[FeF_6]^{3-}$, который характерен для многих комплексных солей соответствующего состава. Если удалить теперь ионы Ba^{++} или NH_4^+ , находящиеся в положениях B, то образуется структура типа $K_2[PtCl_6]$ (характерная для большого числа комплексных солей аналогичного состава), в которой атомы Pt и K образуют решетку типа CaF_2 .



Р и с. 20.1. Искажение структуры перовскита в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$.



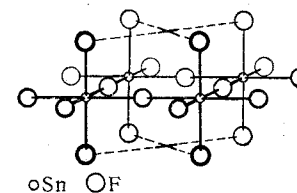
Р и с. 20.2. Структура $CsAuCl_3$. Элементарная ячейка показана пунктиром.

Наконец, в искаженной структуре перовскита кристаллизуются так называемые вольфрамовые бронзы состава Na_xWO_3 , где $x = 0,32-0,93$ [26] с вакансиями в А-подрешетке. Эти вещества имеют металлический блеск и хорошо проводят электрический ток; их окраска изменяется от золотисто-желтой ($x \approx 1$) до красной ($x \approx 0,6$) и темно-фиолетовой ($x \approx 0,3$). Недавно при высоком давлении были получены также молибденовые бронзы с такой же структурой: Na_xMoO_3 с $x = 0,9-0,97$ (при 65 кбар) и K_xMoO_3 с $x = 0,89-0,97$ [27].

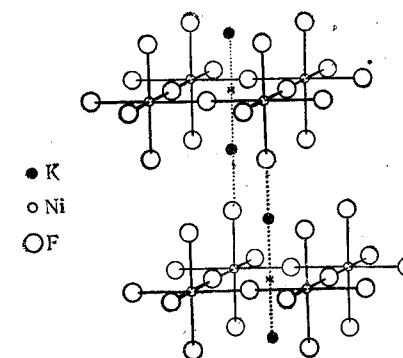
Соответствующие соединения лития в области $x = 0,3-0,6$ имеют кубическую структуру. Соединения K, Rb и Cs известны только для меньших значений x ($\approx 0,3-0,6$). Эти фазы, как и соединения Na и Li с $x \approx 0,3$, кристаллизуются уже не в кубической, а в тетрагонально искаженной структуре или в структурах, в которых связь $[WO_6]^-$ -октаэдров осуществляется другим путем, так что они не относятся к структуре перовскита (ср. гл. 23, сноска 2).

20.2. Производные структуры перовскита

Прочные связи между атомами в позициях Ti и O перовскитной решетки часто приводят к образованию двумерных структур, если стехиометрический состав вещества не позволяет возникнуть трехмерной структуре. Так, в случае SnF_4 сильная тенденция атома четырехвалентного Sn к октаэдрической координации при-



Р и с. 20.3. Слой структуры SnF_4 . X положение вершин SnF_6 -октаэдров соседних слоев.



Р и с. 20.4. Два слоя в структуре K_2NiF_4 .

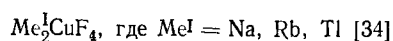
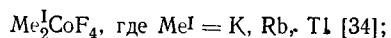
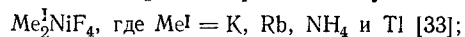
водит к образованию двумерной структуры (рис. 20.3) [28], представляющей собой фрагмент решетки перовскита или ReO_3 . Подобные слои из октаэдров $[SnF_6]$ располагаются таким образом, что свободные вершины октаэдров одного слоя входят в углубления, образованные вершинами октаэдров соседних слоев. Так как при этом расстояние между соседними вершинами $[SnF_6]$ -октаэдров слоя относительно велико, то вершины аналогичных октаэдров соседнего слоя так глубоко входят в эти пустоты, что атомы F соседних слоев имеют приблизительно одинаковые z-координаты.

В структурном типе SnF_4 кристаллизуются SnF_4 [28], PbF_4 [28] и NbF_4 [29, 30].

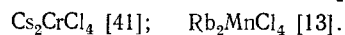
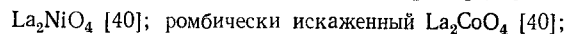
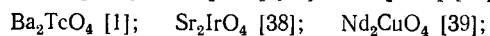
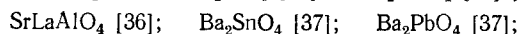
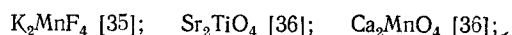
Если SnF_4 -слой уложить так, что вершины октаэдров будут располагаться одна над другой, образуя тетрагонально искаженные кубы, то в образовавшихся полостях смогут поместиться атомы довольно большого размера. В такой структуре кристаллизуются соединения состава MeAlF_4 , где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ [31].

В то время как KNiF_3 кристаллизуется в структуре перовскита, K_2NiF_4 образует структуру, производную от этого типа [32] (рис. 20.4). Если взять фрагмент перовскитной решетки, состоящий из трех следующих один за другим и параллельных (100) слоев атомов, то он будет точно соответствовать стехиометрическому составу K_2NiF_4 . При этом два соседних $\text{K}-\text{F}$ -слоя в структуре K_2NiF_4 расположены один над другим так, что взаимное расположение их атомов K и F такое же, как и в решетке KF (структурный тип NaCl).

В структурном типе K_2NiF_4 кристаллизуются соединения:



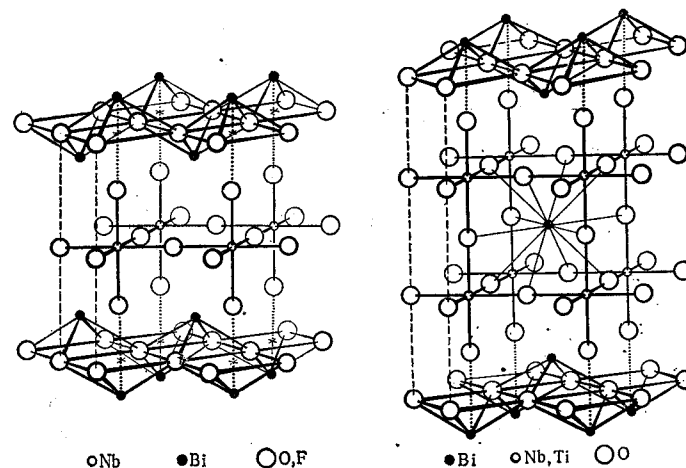
с искажением октаэдров CuF_6 вследствие эффекта Яна — Теллера;



Если фрагменты перовскитной структуры имеют толщину не одной элементарной ячейки решетки перовскита (что равно трем атомным слоям), а n элементарных ячеек, то в результате образуются соединения состава $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Такую структуру с $n = 2$ и 3 имеют $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [42], $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [42] и соответствующие соединения с Zr^{IV} [43], Fe^{IV} и Mn^{IV} [44], $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$ [13].

Другой вариант перовскитной структуры возникает при сочетании слоев, рассмотренных выше, со слоями тетрагональной решетки PbO . Такую структуру имеет $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, приведенный на рис. 20.5. Другими представителями этого класса кристаллов являются $(\text{TaO}_3\text{F})^{2-}(\text{BiO})_2^+$, $(\text{TiO}_2\text{F}_2)^{2-}(\text{BiO})_2^+$ [45] и $\text{Ba}_2\text{MeFe}_6 = =(\text{MeF}_4)^{2-}(\text{BaF})_2^+$, где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ [46] (причем вследствие эффекта Яна — Теллера соединение Cu имеет искаженную структуру).

На рис. 20.6 приведена структура $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9 = =(\text{BiNbTiO}_7)^{2-}(\text{BiO})_2^+$ [45]. Как и в случае $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, здесь фрагменты перовскита толщиной $2a$ (a — постоянная решетки) скombинированы со слоями $(\text{BiO})^+$. При этом две трети атомов Bi принадлежат слоям последнего типа, а одна треть занимает позиции А



Р и с. 20.5. Структура $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$.

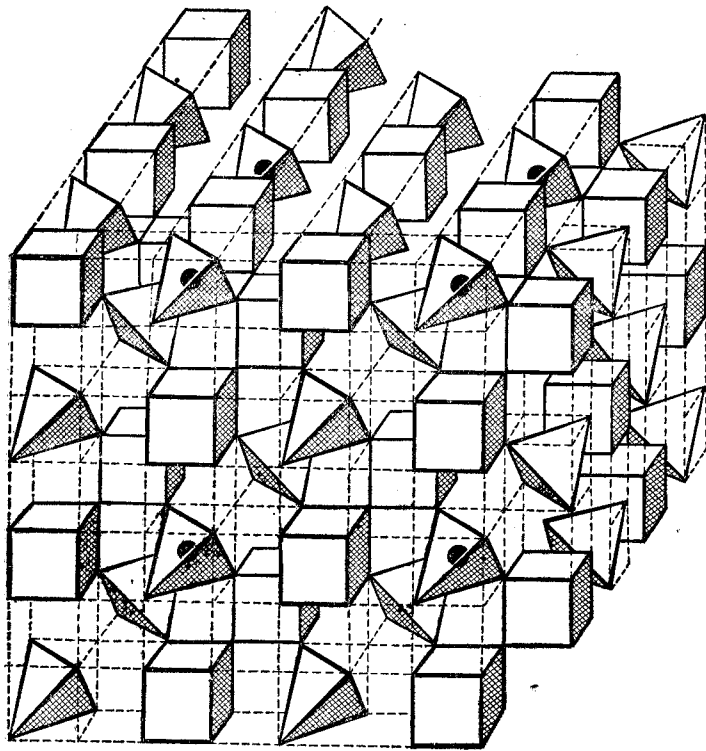
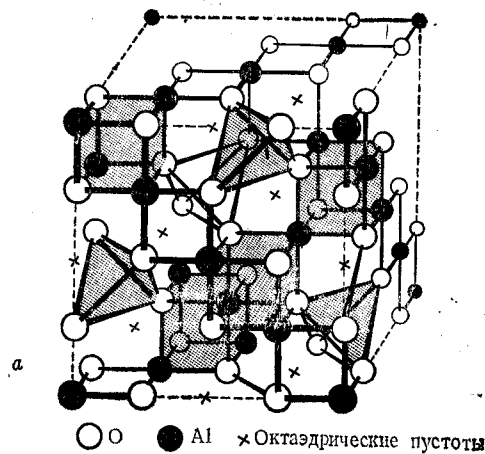
Р и с. 20.6. Структура $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$.

(Ca) решетки перовскита. Известны также соединения с фрагментами перовскитной структуры толщиной $3a$ [например, $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}(\text{BiO})_2^+$] [45] и $4a$ [например, $(\text{BaBiTi}_4\text{O}_{13})^{2-}(\text{BiO})_2^+$].

20.3. Структура шпинели MgAl_2O_4 (тип Ni_1) [47, 48]

В структуре шпинели атомы кислорода образуют кубическую гранцентрированную решетку, подобную подрешеткам из атомов хлора или серы в структурах NaCl или цинковой обманки (сфалерита). Атомы Al в этом случае занимают половину октаэдрических пустот, которые в структуре NaCl заняты атомами Na , а атомы Mg — четверть тетраэдрических пустот, в которых в структуре сфалерита находятся атомы Zn . При этом атомы металлов подрешетки металла распределяются так, что каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами металла (тремя атомами Al и одним атомом Mg) по искаженному тетраэдру (рис. 20.7, а, б).

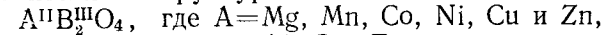
Необходимо отметить, что в структуре шпинели атомы O не образуют идеальной кубической решетки, а в зависимости от ве-



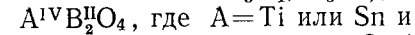
Р и с. 20.7. Структура шпинели ($MgAl_2O_4$).

a — показаны свободные октаэдрические пустоты (X), а также тетраэдры $[MgO_4]$ и их связь с кубами из четырех атомов Al и четырех атомов O; *b* — взаимная связь тетраэдров $[MgO_4]$ и кубов $[Al_2O_4]$. Вершины элементарной ячейки, занятые атомами Mg, отмечены знаками ●.

личины атомов металлов сдвигаются или к тетраэдрическим пустотам, или в противоположном направлении. Важнейшими представителями структурного типа шпинели являются соединения



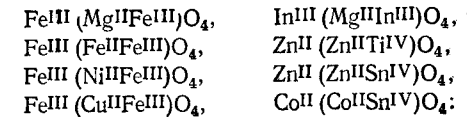
$B = Al, Cr, Fe$ и несколько реже Mn и Co (например, $NiAl_2O_4, MgCr_2O_4, FeCr_2O_4, Mn_3O_4, Fe_3O_4, Co_3O_4$);



$B = Zn \text{ или } Co$ (например, $TiZn_2O_4, SnCo_2O_4$).

При рассмотрении таких шпинелей, как $NiFe_2O_4$ и $TiZn_2O_4$, обращает на себя внимание тот факт, что в первом случае атомы двухвалентного никеля занимают тетраэдрические пустоты, а во втором случае атомы цинка находятся в октаэдрических, а атомы титана — в тетраэдрических пустотах. Однако более детальное исследование показывает, что в общем случае по брутто-формулам нельзя судить о типе координации атомов металлов. Так, в $NiFe_2O_4$ половина атомов Fe^{III} находится в тетраэдрических пустотах, а Ni вместе с другой половиной атомов Fe занимает октаэдрические пустоты. Для отражения этого факта формулу $NiFe_2O_4$ иногда записывают в виде $Fe^{III}(Ni^{II}Fe^{III})O_4$.

Важнейшими из так называемых обращенных шпинелей являются [49, 50]:



Если тенденция к определенной координации выражена не так отчетливо, как в рассмотренных примерах, то атомы обоих металлов занимают тетраэдрические или октаэдрические позиции более или менее статистическим образом. Чем выше температура получения и чем быстрее происходит охлаждение образца, тем яснее выражено статистическое распределение.

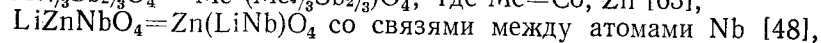
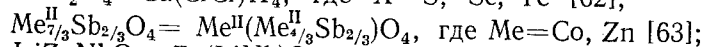
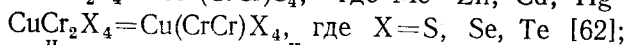
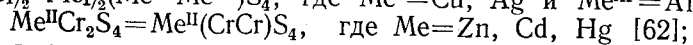
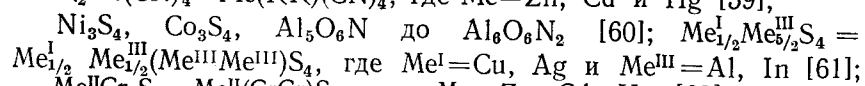
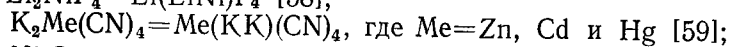
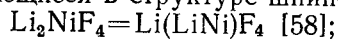
В качестве типичных примеров можно указать соединения $(Fe_{0,9}Mg_{0,1})(Mg_{0,9}Fe_{1,1})O_4,$ $(Fe_{0,2}Mn_{0,8})(Mn_{0,2}Fe_{1,8})O_4$ или $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4,$ где при повышенных температурах двух- и трехвалентные атомы железа статистически распределены по октаэдрическим пустотам, благодаря чему это вещество обладает высокой электропроводностью. Однако ниже $120^\circ K$ распределение атомов Fe^{II} и Fe^{III} упорядочивается, что скачкообразно повышает электрическое сопротивление [51]. Упорядоченное расположение атомов в октаэдрических пустотах сохраняется вплоть до $1020^\circ K$ и для $Fe(Li_{0,5}Fe_{1,5})O_4$ [52], где атомы Li и Fe распределены так, что атом Li имеет соседями только атомы Fe . Упорядоченное распределение различных атомов по тетраэдрическим пу-

стотам наблюдается в кристаллах $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}})\text{O}_4$ [53] и $\beta\text{-In}_2\text{S}_3 = \square_{1/3}\text{In}_{2/3}(\text{InIn})\text{S}_4$ [54, 55].

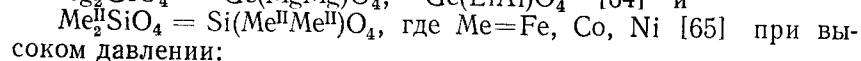
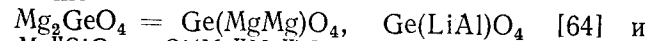
В структуре шпинели кристаллизуются также $\text{Al}(\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [54, 56], $\text{Fe}(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, α - и $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. Из этих соединений в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ октаэдрические пустоты частично вакантны, так что распределение атомов по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам передается формулой $\text{Fe}(\square_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_4$. Кристаллы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ часто содержат воду, так что это соединение можно рассматривать как твердый раствор состава $\text{H}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{FeFe})\text{O}_4$. Обычная шпинель охотно также присоединяет Al_2O_3 с образованием области твердых растворов $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В нестехиометрическом соединении состава Fe_{1-x}O со структурой NaCl число трехвалентных атомов Fe равно $2x$. Показано, что эти атомы образуют в кристалле определенные группы, внутри которых реализуется структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с атомами Fe^{III} в тетраэдрических пустотах [57].

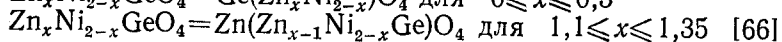
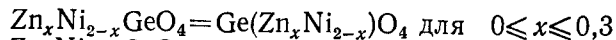
Укажем, наконец, еще некоторые соединения, кристаллизующиеся в структуре шпинели. К таким соединениям относятся:



а также



Число возможных шпинелей сильно возрастает за счет их способности к образованию твердых растворов, в которых границы нормальных и обращенных шпинелей разделены двухфазной областью, как это имеет место, например, для $\text{Zn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{GeO}_4$, где



Структуры с полианионами из одинаковых атомов

21.1. Островные структуры

21.1.1. Структура карбида кальция CaC_2 (тип C11a)

Карбид кальция CaC_2 является простым примером структуры с полианионами (рис. 21.1). Структура CaC_2 представляет собой растянутую вдоль оси c решетку типа NaCl, в которой в позициях атомов Cl находятся группы C_2 . В структуре CaC_2 кристаллизуются CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 , UC_2 , аналогичные карбиды лантанидов и актинидов, а также KO_2 , RbO_2 и CsO_2 .

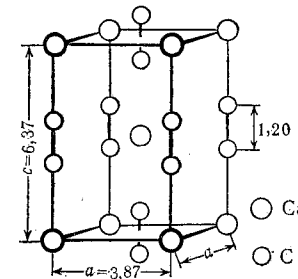


Рис. 21.1. Структура CaC_2 .

Соответствующие расстояния C—C, недавно найденные нейтронографическим методом, приведены ниже

Расстояние C—C, А	Расстояние C—C, А
CaC_2 [1] 1,20	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ 1,20
LaC_2 [2] 1,28	$\text{H}_3\text{C}=\text{CH}_2$ 1,32
UC_2 [3] 1,34	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 1,54

Как следует из этой таблицы, для CaC_2 расстояние C—C равно расстоянию C—C в молекуле ацетилена, тогда как для карбида лантана и особенно для карбида урана C—C-расстояние заметно превышает это значение, что свидетельствует о взаимо-

действии соответствующих атомов металлов с группами C_2 при параллельном ослаблении связей C—C.

В KO_2 расстояние O—O (1,28 А) имеет значение, промежуточное между расстоянием O—O в молекуле O_2 (1,21 А) и в молекуле перекиси водорода (1,49 А) [4], так что порядок связи O—O в KO_2 равен примерно 1,5 (ср. табл. 7.1).

Заметим, что аналогичные группы X_2 имеются также в решетках ThC_2 [5], U_2C_3 [3], Pu_2C_3 [6], Na_2C_2 [7], Li_2O_2 [7], Na_2O_2 [7], Na_2S_2 [7], Na_2Se_2 [7], K_2S_2 [7] и K_2Se_2 [7].

21.1.2. Структуры с группами X_4

Недавно были обнаружены структуры, в которых атомы неметаллов, подобно молекулам P_4 , образуют тетраэдрические группировки. Примером соединений с подобной структурой являются соединения состава

MX , где $M = Na, K, Rb, Cs$

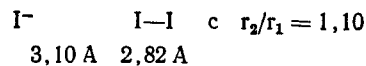
$X = Si, Ge, Sn, Pb$ [8—10], а также $BaSi_2$ [11].

Несмотря на то что с точки зрения ионной модели ионы X_4^{4-} изоэлектронны молекуле P_4 , довольно неожиданной является легкость образования таких тетраэдрических групп, особенно если иметь в виду, что метастабильная молекула P_4 образуется лишь в результате термической перестройки полимерных структур красного или черного фосфора. Характер упаковки ионов щелочных металлов и ионов X_4^{4-} в решетке соединений MX довольно сложен и зависит от размеров структурных элементов решетки.

В структуре кубического $CoAs_3$ [12] также имеются группы из четырех атомов As, которые, однако, образуют квадраты. Эти группы располагаются в решетке так, что каждый атом Co окружен по октаэдру шестью атомами As различных групп As_4 , а каждый атом As окружен двумя атомами As и двумя атомами Co, образующими искаженный тетраэдр. Соединениями с такой структурой, в частности, являются: $CoSb_2$ [13], IrP_3 , PdP_3 [14], RhP_3 , $RhAs_3$ и $RhSb_3$ [13].

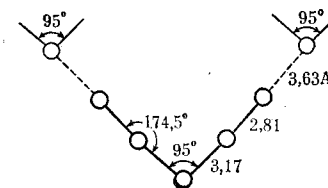
21.1.3. Структура полииодидов [15]

Характерным примером структур с полианионами являются полииодиды, из которых будут вначале рассмотрены соединения NH_4I_3 [16], где строение иона I^- в основном отвечает валентной структуре



Понятно, что в изолированном ионе I_3^- наряду с приведенной имелась бы и другая равноправная валентная структура вида

$I-I-I$. Однако в решетке кристалла подобный перенос электронов с одного конца трииодидного иона на другой может быть связан с заметной затратой энергии, особенно в том случае, когда катионы имеют тенденцию группироваться около левого атома иода. Поэтому полииодиды образуются лишь в случае катионов большого размера, таких, как K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , но не в случае ионов Li или Mg. В кристалле $[As(\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—})_4]^+ I_3^-$ с особенно крупным катионом оба расстояния в ионе I_3^- даже равны (они составляют 2,90 А [17]).



Р и с. 21.2. Ион I_3^- в структуре полииодида $[N(CH_3)_4]I_5$.

Такие представления о связи в полииодиде впервые были развиты Рандлом [18] на основе изучения структуры полииодида $[N(CH_3)_4]I_5$ (рис. 21.2), где ион I_3^- имеет V-образную форму. Как и следовало ожидать, обе ветви этого V-образного иона направлены почти перпендикулярно друг другу (и валентный угол при центральном атоме равен 95°), так как в связи участвуют p -орбитали центрального атома иода. Расстояние до вершины соседнего иона I_3^- (который, разумеется, уже не лежит в той плоскости) равно 3,63 А. Такое короткое расстояние ($r_3/r_1 = 1,29$) свидетельствует о связях между соседними ионами I_3^- . В пустотах каркаса из ионов I_3^- находятся ионы $[N(CH_3)_4]^+$.

21.1.4. Структуры полисульфидов

Структура пирита с группами S_2 уже была рассмотрена ранее, и в этом разделе будут описаны полисульфиды лишь с более длинными цепями из атомов S. При описании таких цепей в разд. 9.3.3 и 9.4 уже было отмечено, что в цепях из атомов S и Se может осуществляться как *цис*-, так и *транс*-конфигурация атомов, причем *цис*-конфигурация приводит к образованию колец S_6 , S_8 и Se_8 , а *транс*-конфигурация характерна для цепей гексагонального Se и Te.

По такому же принципу построены полисульфиды с общей формулой Me_2S_x или $(R_3NH)_2S_x$, из которых пока получены соеди-

нения с $\chi = 9^*$. В качестве типичного примера рассмотрим структуру Cs_2S_6 (рис. 21.3) [20].

В структуре Cs_2S_6 атомы S образуют спиральные цепи, аналогично встречающимся в структуре гексагонального селена. Эти цепи состоят из отдельных звеньев — по шесть атомов в каждом звене — с короткими межатомными расстояниями от 2,02 до 2,11 Å ($r_2/r_1 = 1,04$). Кратчайшее расстояние между соседними звеньями равно 3,39 Å ($r_3/r_1 = 1,58$), в то время как самое короткое вандерваальсово расстояние в решетке ромбической серы составляет 3,692 Å ($r/r_1 = 1,81$). Из этого можно заключить, что описание характера связи в звеньях S_6 при помощи валентной структуры $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ не вполне отвечает действительности, так как в этом случае отрицательные концы звеньев должны были бы взаимно отталкиваться, притягивая катионы, в то время как на самом деле атомы Cs в структуре Cs_2S_6 располагаются не между звеньями, а заполняют пространство вдоль цепей из атомов серы, не слишком приближаясь к концам звеньев.

Р и с. 21.3.
Цепь из атомов S в структуре Cs_2S_6 .

В табл. 21.1 приведены значения межатомных расстояний, а также валентных и диэдрических углов (в ромбической сере межатомное расстояние S—S равно 2,05 Å, валентный угол 108° , а диэдрический угол $99,3^\circ$). Таким образом, в среднем как длины связей, так и углы в отдельных звеньях S_6 немного увеличены по сравнению с ромбической серой.

Таблица 21.1

Межатомные расстояния, валентные углы и диэдрические углы в структуре Cs_2S_6

Межатомное расстояние, Å	Валентный угол, град	Диэдрический угол, град
S_1-S_2 1,99	$\text{S}_1\text{S}_2\text{S}_3$ 110,5	$\text{S}_1\text{S}_2\text{S}_3/\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4$ 101,2
S_2-S_3 2,10	$\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4$ 106,4	$\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4/\text{S}_3\text{S}_4\text{S}_5$ 98,1
S_3-S_4 2,03	$\text{S}_3\text{S}_4\text{S}_5$ 109,7	$\text{S}_3\text{S}_4\text{S}_5/\text{S}_4\text{S}_5\text{S}_6$ 118,6
S_4-S_5 2,12	$\text{S}_4\text{S}_5\text{S}_6$ 109,7	
S_5-S_6 2,03		
S_6-S_1 3,39		

* Кристаллическая структура иона определена лишь для небольшого числа полисульфидов, хотя она известна для целого ряда сульфидов [19].

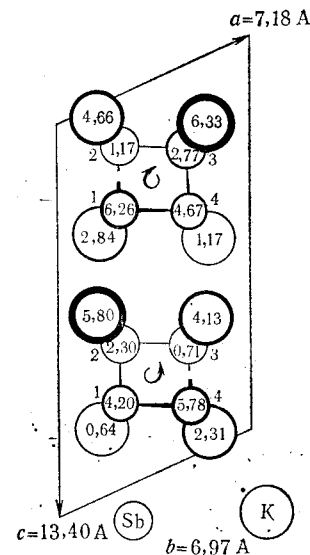
21.2. Цепные структуры

21.2.1. Структура LiAs

В LiAs [21] и изотипных соединениях NaSb [21] и KSb [22] атомы As и Sb образуют спиральные цепи, параллельные оси b моноклинной решетки, между которыми находятся атомы щелочного металла (рис. 21.4). При этом соседние цепи закручены в противоположные стороны.

В ионной модели Li^+As^- или Na^+Sb^- ионы As^- и Sb^- изоэлектронны атомам Se и Te, которые также склонны к образованию цепей, однако в этом случае форма цепей совершенно другая, так как атомы щелочных металлов, лежащие между цепями, допускают образование связей только в одном направлении, что вместе с тем благоприятствует гибридизации s - и p -состояний. Действительно, валентные углы X—X—X в структурах этого типа равны $105,2$ и $108,3^\circ$ в случае LiAs и оба угла по 108° в случае NaSb.

Подобно Cs_2S_6 , в структурах типа LiAs также наблюдается чередование межатомных расстояний внутри цепей, образованных из X. Эти расстояния приведены в табл. 21.2. Как видно из этой таблицы, расстояния между атомами Sb в NaSb и KSb короче, чем в решетке элементарной Sb с $r_1 = 2,908$ Å. Такое укорочение естественно объясняется строго двухцентро-



Р и с. 21.4. Проекция структуры KSb на плоскость (010). Координаты атомов даны в ангстремах.

Таблица 21.2

Кратчайшие межатомные расстояния в структурах LiAs, NaSb и KSb

LiAs:	$\text{As}_1-\text{As}_2=\text{As}_3-\text{As}_4=2,454$ Å	$r_2/r_1 = 1,008$
	$\text{As}_2-\text{As}_3=\text{As}_4-\text{As}_1=2,472$ Å	
NaSb:	$\text{Sb}_1-\text{Sb}_2=\text{Sb}_3-\text{Sb}_4=2,857$ Å	$r_2/r_1 = 1,004$
	$\text{Sb}_2-\text{Sb}_3=\text{Sb}_4-\text{Sb}_1=2,845$ Å	
KSb:	$\text{Sb}_1-\text{Sb}_2=\text{Sb}_3-\text{Sb}_4=2,81$ Å	$r_2/r_1 = 1,025$
	$\text{Sb}_2-\text{Sb}_3=\text{Sb}_4-\text{Sb}_1=2,88$ Å	

вым характером связей Sb—Sb в соединениях $Me^I Sb$, а также увеличением прочности связей вследствие гибридизации атомных орбиталей.

21.2.2. Структура $HgPbP_{14}$

Несмотря на то что полифосфиды MeP_x с не слишком высоким содержанием фосфора ($x \leq 4$) известны уже давно, фосфиды с высоким содержанием фосфора найдены только в последнее время. Поэтому до сих пор была определена лишь структура соединений $MePbP_{14}$, где $Me = Zn, Cd, Hg$ [23, 24] (рис. 21.5, а, б). В структуре

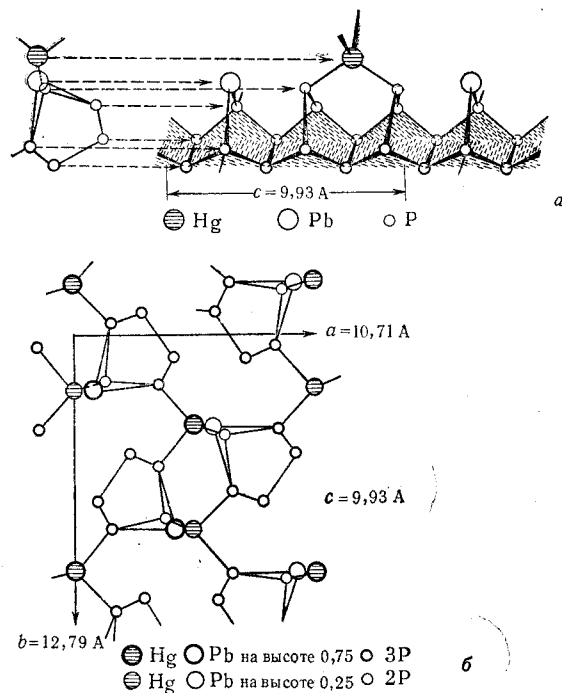


Рис. 21.5. Структура $HgPbP_{14}$ [13].

а — строение трубчатой молекулы; б — проекция структуры вдоль оси молекул (ось c).

$HgPbP_{14}$ атомы P образуют параллельные зигзагообразные цепи, а пары цепей связаны, как и в фосфоре Гитторфа (ср.

рис. 9.15, а, б), в ∇ -образные желобки. Атомы Pb и другие

атомы P насыщают свободные валентности атомов P на края желобков, замыкая их в пятигранные трубки, в то время как свободные валентности обоих мостиковых атомов P насыщаются атомами Me. Координационный полиэдр из атомов металла при этом имеет вид искаженного тетраэдра, так как атомы Me связаны еще с двумя атомами фосфора соседних цепей. Трудность получения хорошо закристаллизованных полифосфидов с высоким содержанием фосфора, так же как и красного фосфора, очевидно, связана со сложностью подобной структуры.

21.3. Слоистые структуры

21.3.1. Структура $CaSi_2$ (тип C 12)

В структуре $CaSi_2$ [25] атомы Si образуют гофрированные слои гексагональной симметрии, как и в решетке ромбоэдрического мышьяка, с валентными углами Si-Si-Si 103° , что говорит о час-

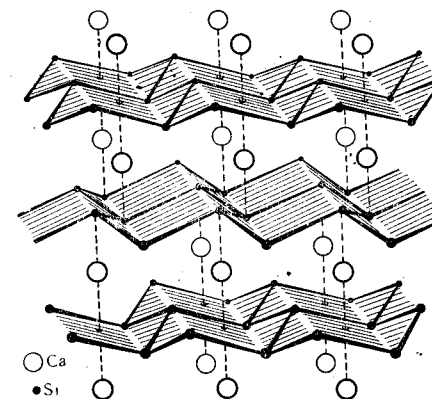


Рис. 21.6. Последовательность слоев Si и Ca в структуре $CaSi_2$.

точной гибридизации s - и p -орбиталей. Поскольку примесь s -орбиталей в валентных орбиталях атомов Si меньше, чем для случая sp^3 -гибридизации, то расстояние между атомами Si в $CaSi_2$ (2,48 Å) больше, чем в решетке элементарного кремния (2,347 Å), на 6%. Атомы Ca находятся между слоями и каждый из них окружен по искаженному октаэдру шестью атомами Si (рис. 21.6).

21.3.2. Структура AlB_2 (тип $C32$)

В структуре AlB_2 атомы бора образуют гексагональные слои, подобно атомам углерода в графите [26] (рис. 21.7). Над и под центром каждого шестиугольника, образованного атомами В, расположено по одному атому Аl, так что координационный полиэдр атома Аl представляет собой гексагональную призму, подобно координационному полиэдру атома переходного металла в сэндвичевых соединениях типа дибензолхрома.

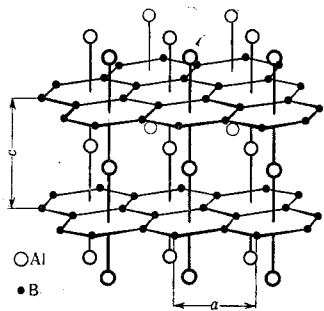


Рис. 21.7. Структура AlB_2 .

Как и в графите, связь между атомами бора осуществляется гибридными sp^2 -орбиталями. При этом p_z -орбитали атомов В могут перекрываться с p -орбиталями атомов Аl, которые (соответственно симметрии решетки) удобно выбрать ориентированными наклонно к поверхности слоя.

Алюминий в AlB_2 может быть замещен Mg [27], переходными металлами, такими, как Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo [28], Os, Ru, Ag, Au [29], а также редкоземельными элементами [30]. В этом

случае с p_z -орбиталями атомов бора могут перекрываться s - и d -орбитали переходных металлов, как это имеет место в сэндвичевых соединениях. Раньше уже было отмечено, что редкие земли и актиниды кристаллохимически часто ведут себя подобно p -элементам. Здесь эта аналогия проявляется в том, что такие соединения, как USi_2 , UB_2 и $PuSi_2$ [31], кристаллизуются в структуре AlB_2 . Кроме того, эта структура характерна для $ZrBe_2$, $HfBe_2$ [32], для соединений $MeGa$, где $Me=Ca, La$ [31] и редкоземельные элементы [32], а также для $LaCu_2$ [32].

21.3.3. Соединения графита [33]

Монофторид углерода. Монофторид углерода CF легко получается при взаимодействии фтора с сопряженной системой связей в решетке графита. При этом возникают гофрированные слои из атомов С [напоминающие аналогичные слои [111] в решетке алмаза (ср. рис. 9.25)], а свободные валентности атомов С насыщаются атомами F. Строение слоя CF показано на рис. 21.8. Расположение таких слоев в кристалле имеет нерегулярный характер [34].

Соединения графита с избытком электронов в слоях углерода. Подобно большинству ароматических молекул, система сопряженных связей в графите может отдавать и принимать электроны. Поэтому графит способен «восстанавливаться» рядом металлов, а также окисляться, например реагируя с бромом. Среди соединений графита с металлами особенно хорошо изучены его соединения с калием.

Структура C_8K приведена на рис. 21.9 [35]. Между двумя слоями из атомов углерода в этой структуре расположен слой

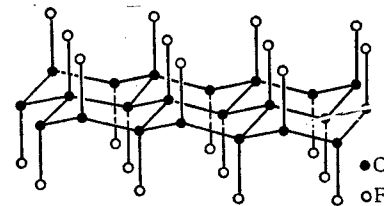


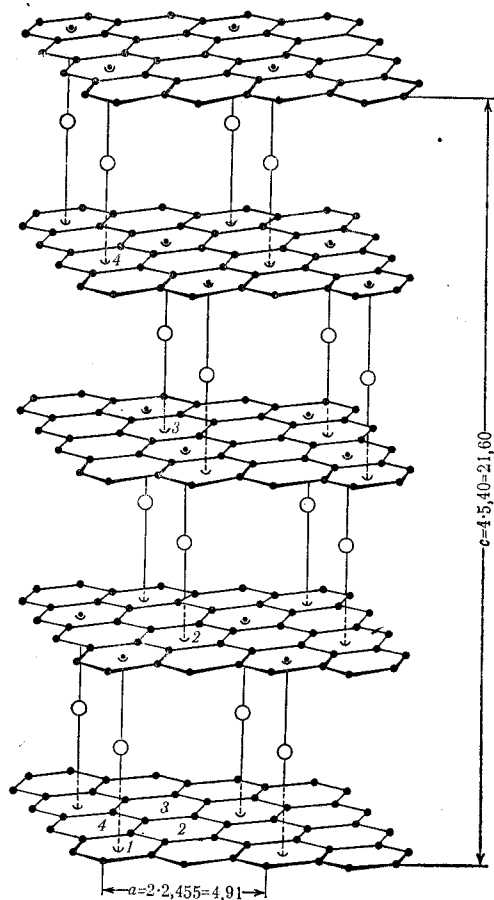
Рис. 21.8. Строение слоя в монофториде углерода.

атомов калия. При этом имеются четыре возможных типа слоев из атомов калия, которые чередуются. Слои из атомов углерода относятся к одному типу, так что каждый атом калия (аналогично атому хрома в дибензолхrome) находится между двумя углеродными кольцами. Взаимное расположение слоев калия показано на рис. 21.10 и соответствует одной из плотных упаковок.

Количество калия в соединениях C_xK можно обратимо варьировать изменением давления паров щелочного металла при высоких температурах. Таким путем выделены соединения $C_{24}K$, $C_{36}K$, $C_{48}K$ и $C_{60}K$ [35]. В этих соединениях слои из атомов К расположены менее плотно, чем в C_8K (рис. 21.11). Как и при переходе от PbI_2 к $CgBr_3$, здесь каждая третья позиция атомов металла остается вакантной. Кроме того, каждые два слоя из атомов калия в этих структурах разделены уже не одним а двумя, тремя, четырьмя или пятью слоями графита, как это показано на рис. 21.12 (в этих случаях говорят о соединениях второй, третьей, четвертой или пятой ступени). При этом слои из атомов углерода, ближайšie к слою из атомов калия, снова расположены один над другим, в то время как остальные углеродные слои располагаются, как в гексагональном графите.

C_8K имеет металлическую проводимость с отрицательным температурным коэффициентом. При этом в направлении слоев электропроводность примерно в десять раз больше, чем в случае чи-

стого графита. В направлении, перпендикулярном к слоям, электропроводность незначительна, но также больше (примерно в 100 раз), чем в чистом графите [36], так как введение атомов К существенно повышает число электронов в зоне проводимости.

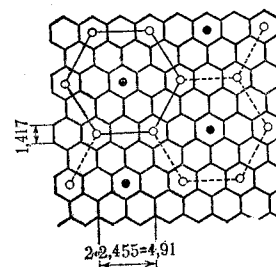


Р и с. 21.9. Структура C_8K .

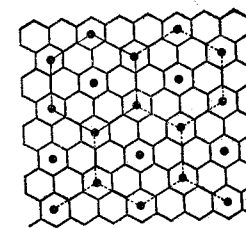
Rb и Cs также образуют с графитом соединения, аналогичные соединениям калия, однако введение Na затруднено и приводит только к соединению шестой ступени ($C_{64}Na$) [37]. Недавно также удалось получить соединения лития первой, второй и третьей ступеней [38]. Составы этих соединений, однако, отвечают формулам LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18} , так как слои из атомов лития построены иначе, чем слои из атомов калия (рис. 21.11).

В присутствии жидкого NH_3 с графитом образуют соединения все щелочные и щелочноземельные металлы, а также Al и Eu; при этом «металлические» слои имеют дефицит металла и содержат NH_3 . Примерами подобных соединений первой ступени являются $C_{10,6}Li(NH_3)_{1,6}$, $C_{12,5}K(NH_3)_{2,1}$ и $C_{10,9}Ba(NH_3)_{2,5}$, а второй $C_{28}Li(NH_3)_{1,7}$ и $C_{28,3}Ba(NH_3)_{3,9}$. По своим свойствам эти соединения приближаются к рассмотренным выше соединениям графита со щелочными металлами [37].

Соединения графита с дефицитом электронов в слоях углерода. В присутствии окислителей графит реагирует с концентрирован-



Р и с. 21.10. Слой из атомов К в C_8K . В соединениях с дефицитом К центры шестиугольников (●) вакантны.



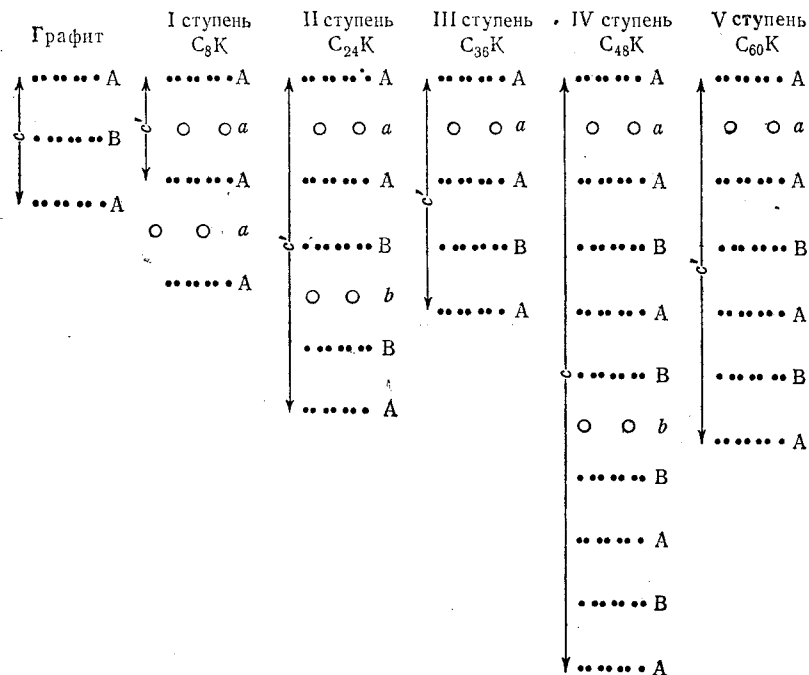
Р и с. 21.11. Атомы Li в C_6Li .

ными кислотами, например с H_2SO_4 , образуя голубое соединение первой ступени $C_{24}H_2SO_4 \cdot H_2SO_4$.

Соединение с аналогичным дефицитом электронов приблизительно состава C_8Br образуется в результате реакции графита с элементарным бромом. Оно имеет структуру второй ступени, хотя взаимное расположение слоев в нем сильно искажено, так что структуру нельзя установить однозначно [39, 40]. По-видимому, составными элементами галогенных слоев являются здесь полибромидные цепи. Обусловленное структурой углеродного слоя расстояние между атомами брома 2,455 А соответствует кратчайшим расстояниям в решетке элементарного брома: $r_1 = 2,27$ и $r_2 = 3,31$ А. Хлор при низких температурах также образует с графитом соединения C_8Cl , однако оно неустойчиво и разлагается в атмосфере хлора при 0° , хотя соединение с бромом в тех же условиях разлагается только при более высокой температуре [41]. Такая неустойчивость, возможно, связана с более ярко выраженной склонностью атомов хлора к образованию лишь двухцентровых связей. Атомы иода, вероятно, вообще не могут располагать-

ся между слоями графита, так как расстояние между атомами иода в полииодидных цепях, по-видимому, для этого слишком велико.

В присутствии элементарного хлора в решетку графита вносятся также молекулы хлоридов металлов, например BeCl_2 ,



Р и с. 21.12. Последовательность слоев в соединениях графита с калием [35].

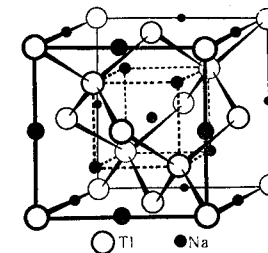
AlCl_3 , FeCl_3 , HgCl_2 , PtCl_4 и WCl_6 . Эти соединения можно представить в виде, например, $\text{C}_n^+\text{Cl}^- \cdot 3\text{AlCl}_3$, хотя об их структуре пока известно мало [42, 43]. Соединения графита с дефицитом электронов в слоях углерода проводят электрический ток лучше, чем чистый графит [44].

21.4. Структуры с трехмерным каркасом

21.4.1. Структура NaTl (тип B32)

В структуре NaTl как атомы Na , так и атомы Tl образуют подрешетку типа решетки алмаза, причем одна подрешетка сдвинута относительно другой на величину $a/2$ в направлении ребра элементарной ячейки (рис. 21.13).

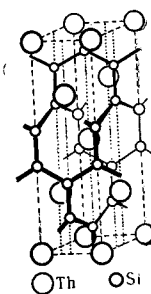
Цинтль, впервые описавший такие соединения, дал следующее объяснение их структуры [45]. В ионной структуре Na^+Tl^- ионы Tl^- имеют, как и атомы углерода, четыре валентных электрона. Поэтому они образуют решетку алмаза, отрицательный заряд которой нейтрализуется ионами Na в пустотах этой решетки.



Р и с. 21.13. Структура NaTl .

В структуре NaTl кристаллизуются NaTl , NaIn , LiIn , LiGa , LiAl , LiCd и LiZn . Заметим, что LiCd и LiZn являются соединениями с дефицитом электронов, так как у ионов Cd^- и Zn^- на четыре гибридные sp^3 -орбитали приходится всего по три валентных электрона. Поэтому их нужно рассматривать как соединения, близкие к сплавам. Следует отметить, что в NaTl и LiCd существуют области гомогенности (от $\text{Na}_{0,46}\text{Tl}_{0,54}$ до $\text{Na}_{0,58}\text{Tl}_{0,42}$ и от $\text{Li}_{0,39}\text{Cd}_{0,61}$ до $\text{Li}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}$) [46], которые можно объяснить тем, что один тип атомов в решетке может замещаться другим.

Фазы Цинтля типа NaTl или диамагнитны (сам NaTl), или имеют в общем слабые парамагнитные свойства [47].



Р и с. 21.14. Структура ThSi_2 [52].

21.4.2. Структура ThSi_2

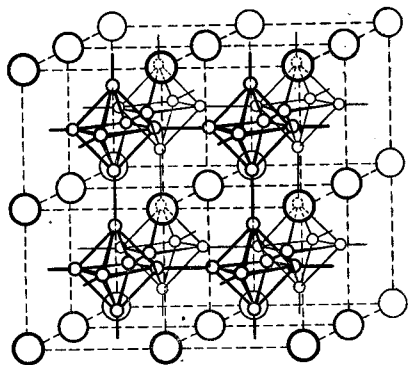
В структуре типа ThSi_2 каждый атом Si окружен тремя другими атомами Si по равностороннему треугольнику, как в решетке USi_2 (тип AlB_2). При этом расстояние $\text{Si}-\text{Si}$ равно 2,39 Å, что примерно на 1% больше, чем в элементарном кремнии, однако в этом случае эти треугольники из атомов Si образуют трехмерный каркас (рис. 21.14), в пустотах которого находятся атомы лантанидов или актинидов [48, 49]. В структуре ThSi_2 кристаллизуются также германиды этих металлов [30].

Связь между атомами Si , вероятно, осуществляется за счет гибридных sp^3 -орбиталей, хотя характер связи атомов Si с атомами металлов неясен.

21.4.3. Структура CaB_6 (тип D2_1)

Структура CaB_6 , расшифрованная Штакельбергом и Нейманом [50], формально выводится из решетки CsCl путем замены атомов Cs атомами Ca и атомов Cl — октаэдрическими группами

B_6 (рис. 21.15). Расстояние В—В в CaB_6 составляет 1,7 А и соответствует расстоянию В—В в решетке AlB_2 . Позиции Са могут быть заняты атомами Sr, Ва, редкоземельных элементов и актиноидов [30]. Структура CaB_6 аналогична структуре UB_4 [51],



Р и с. 21.15. Структура CaB_6 [53].

в которой, однако, октаэдры B_6 связаны через дополнительные атомы В.

В UB_{12} [52, 30] группы B_{12} занимают позиции атомов хлора в решетке NaCl. Эти группы связаны между собой таким образом, что в позициях Na возникают пустоты, которые заняты атомами U [53].

Структуры с полианионами, образованными атомами нескольких элементов; силикаты

Структуры с полианионами, состоящими из нескольких видов атомов, встречаются в огромном количестве, но здесь будет рассмотрено лишь небольшое число наиболее характерных структур. Среди последних важнейшими являются силикаты, которые необходимо обсудить прежде всего [1].

22.1. Островные структуры

Островные силикаты делятся на три группы:

- ортосиликаты — островные силикаты в узком смысле этого слова;
- групповые силикаты, например дисиликаты — производные двухкремниевой кислоты;
- циклические силикаты — производные циклических метакремниевых кислот.

22.1.1. Структура оливина Mg_2SiO_4 (тип Hf_2)

В идеализированной структуре оливина [2] атомы О образуют плотную упаковку, состоящую из слоев АВ АВ..., подобно атомам кислорода решетки брусита (ср. рис. 15.1). Между каждой двумя слоями из атомов О находится слой из атомов Mg(C), в котором, однако, занята только половина позиций, так что в целом последовательность О- и Mg-слоев символически можно записать как $A \frac{C}{2} B \frac{C}{2} A \frac{C}{2} B \dots$ вместо АСВАСВ... в решетке брусита. Каждые три атома О одного слоя вместе с ближайшим атомом О из соседнего слоя образуют тетраэдр (рис. 22.1, ср. рис. 15.1). Часть этих тетраэдров центрируется атомами Si с образованием групп $[SiO_4]$. При этом внедрение атомов Si несколько изменяет положение атомов О, так что симметрия решетки из гексагональной переходит в ромбическую, а тетраэдры $[SiO_4]$ и октаэдры $[MgO_6]$ искажаются [3, 4].

В такой структуре атомы Mg могут замещаться другими двухвалентными атомами примерно той же величины, особенно ато-

мами железа и марганца. Однако возможно замещение и большими по размеру атомами Ca, например в минерале глаукохроите (CaMnSiO_4) и в $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, который образуется при твердении портланд-цемента [5].

Встречающийся в природе оливин содержит железо. В структуре оливина кристаллизуется также хризоберилл $\text{Al}_2(\text{BeO})_4$, Mg_2GeO_4 , LiFePO_4 и Na_2BeF_4 .

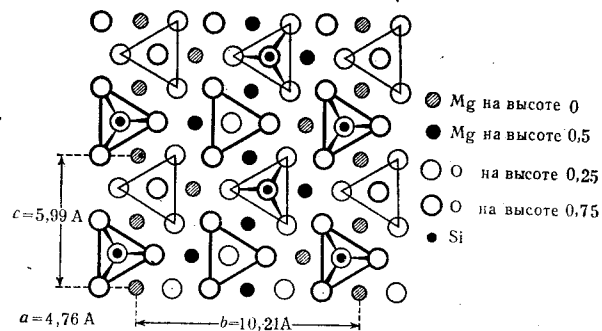


Рис. 22.1. Идеализированная структура оливина (Mg_2SiO_4). Отмечены только те атомы Si, которые находятся между обоими слоями из атомов O.

Если в одном слое Mg_2SiO_4 часть атомов O заместить гидроксильными группами, то атомы Si должны заместиться в эквивалентном количестве. Так образуется группа минералов с общей формулой $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]_m[\text{Mg}(\text{OH})_2]_n$, так называемые хондодриты [6].

22.1.2. Структура тортвайтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (тип $S2_1$)

Группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ имеет на периферии шесть атомов O, которые одновременно могут принадлежать координационным полиэдрам соседних атомов металла. Если формулу тортвайтита записать в виде $(\text{ScO}_3)_2\text{Si}_2\text{O}_7$, то это будет отражать тот факт, что атомы Sc и O образуют слои ScO_3 аналогично атомам Cr и Br в CrBr_3 . Над каждым слоем из атомов Sc размещаются двоянные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, величина которых согласуется с расстоянием между атомами O в слоях $[\text{ScO}_3]$ (рис. 22.2). При этом атомы O группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ одновременно входят в координационные полиэдры атомов металлов. Чтобы такая структура могла быть продолжена в направлении, перпендикулярном слоям ScO_3 , оба тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ каждой дисиликатной группы должны быть повернуты один относительно другого аналогично тетраэдрам $[\text{ZnO}_4]$ в структуре

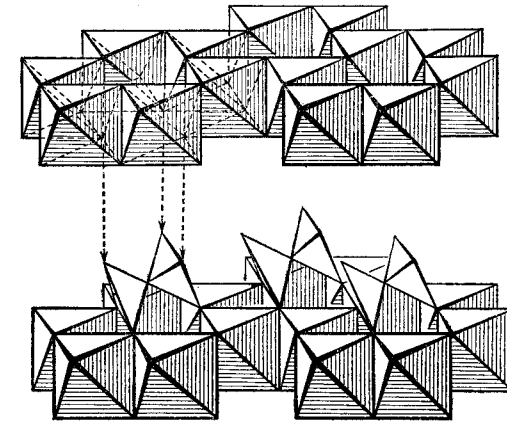


Рис. 22.2. Структура тортвайтита ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Показаны два слоя $[\text{ScO}_3]$ и их связь с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Для большей наглядности верхний слой $[\text{ScO}_3]$ сильно приподнят.

цинковой обманки. Группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ принимают тогда вид октаэдров, вытянутых вдоль оси третьего порядка, причем валентный угол Si-O-Si равен 180° [7, 8]. Такую же структуру имеет $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

22.1.3. Структура трикальцийсиликатгидрата $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$

Трикальцийсиликатгидрат, являющийся существенной составной частью затвердевшего цемента, построен по данным Белова [9] из октаэдров $[\text{CaO}_6]$, которые связаны между собой по ребрам, в результате чего образуются цепи. Эти цепи затем соединяются вершинами или ребрами октаэдров, так что возникают каналы, сечения которых имеют форму параллелограмма или треугольника. В каналах первого типа атомы O связаны не только с атомами Ca, но частично и с атомами H. В трехгранных каналах размещаются группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в которых тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ повернуты друг относительно друга аналогично тетраэдрам ZnO_4 в структуре вюртцита. Взаимное расположение октаэдров $[\text{CaO}_6]$ и групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ показано на рис. 22.3 и 22.4.

22.1.4. Структура бенитоита $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$ (тип $S3_2$)

В циклических метасиликатах часто содержатся кольца $[\text{SiO}_3]_3^{6-}$ из трех атомов Si и трех атомов O, а также кольца $[\text{SiO}_3]_6^{12-}$ из шести атомов Si и шести атомов O (рис. 22.5). К первой группе силикатов относится минерал бенитоит $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$.

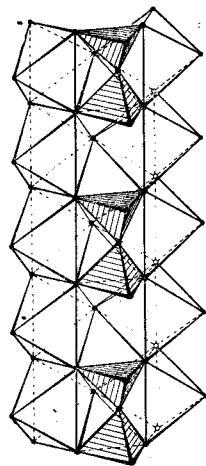


Рис. 22.3. Связь цепей из октаэдров $[CaO_6]$ и групп $[Si_2O_7]$ в структуре трикальцийсиликатгидрата.

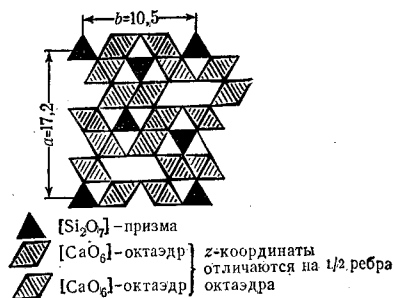


Рис. 22.4. Проекция структуры трикальцийсиликатгидрата вдоль направления цепей.

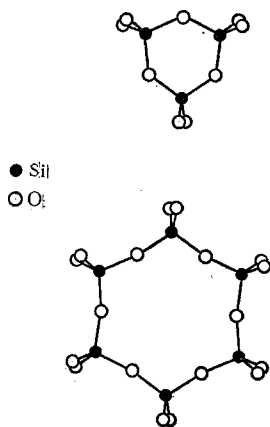


Рис. 22.5. Структура колец $[Si_3O_9]^{6-}$ и $[Si_6O_{18}]^{12-}$.

структура которого приведена на рис. 22.6 [10] в проекции параллельно оси c гексагональной системы. Шестиугольные кольца располагаются в структуре бенитоита одно над другим в направлении оси c , но немного повернуты одно относительно другого. Атомы Ti и Ba связывают кольца между собой так, что каждый атом окружен по октаэдру шестью атомами O различных колец,

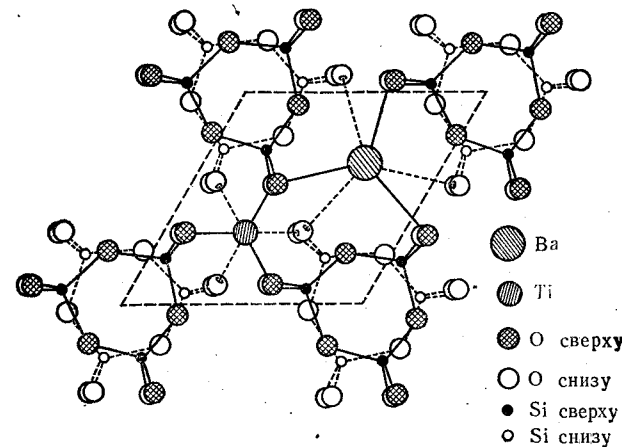


Рис. 22.6. Структура бенитоита $[BaTi(Si_3O_9)]$ в проекции параллельно оси c . Показаны два кольца, лежащих одно над другим, и их связь с октаэдрами $[TiO_6]$ и полиэдрами $[BaO_6]$. Лежащие один над другим атомы O несколько смещены [39].

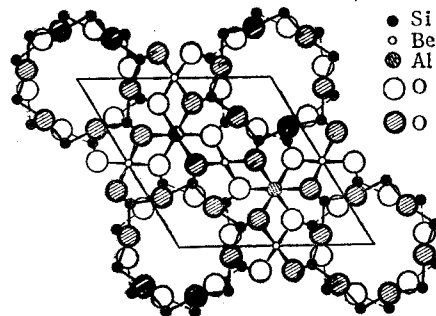
а в случае Ba соответствующие атомы O образуют сильно искаженный октаэдр.

В структуре бенитоита кристаллизуется также $BaTi(Ge_3O_9)$, а характерные кольца $[Si_3O_9]^{6-}$ встречаются еще и в минерале вадците $K_2ZrSi_3O_9$ [11].

22.1.5. Структура берилла $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ (тип $S3_1$)

Гексагональный берилл [12] является примером минерала, в котором имеются кольца из шести тетраэдров $[SiO_4]$, представляющие собой основные элементы структуры. Как и в случае бенитоита, эти кольца расположены одно над другим и немного повернуты друг относительно друга. Между кольцами находятся атомы Be и Al , причем каждый атом Be окружен по тетраэдру четырьмя атомами O четырех разных колец, а атом Al , окруженный по октаэдру шестью атомами O , связывает шесть колец между собой (рис. 22.7). Поскольку центры колец находятся один над другим, то в структуре берилла возникают каналы, в кото-

рые могут проникать посторонние атомы, например атомы He, ионы OH^- , F^- или ионы щелочных металлов. В последнем случае атомы Al, Be или Si замещаются эквивалентным числом атомов с другой валентностью. Аналогичные системы колец имеются в диоптазе $\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13], турмалине $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ [14] (при этом сочетание



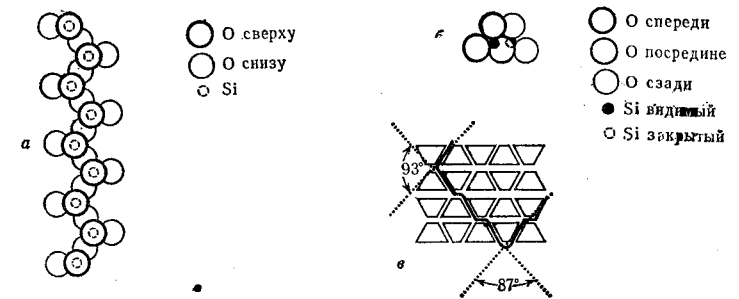
Р и с. 22.7. Структура берилла $[\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$. Показаны лежащие одно над другим кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{2-}$ и их связь через тетраэдры $[\text{BeO}_4]$ и октаэдры $[\text{AlO}_6]$ [39].

металлов в позициях (Na, Ca) и (Li, Al) должно быть таким, чтобы их суммарная валентность получалась равной 7) и в кордиерите $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ [15], где один атом Si в кольце замещен атомом Al.

22.2. Цепные структуры

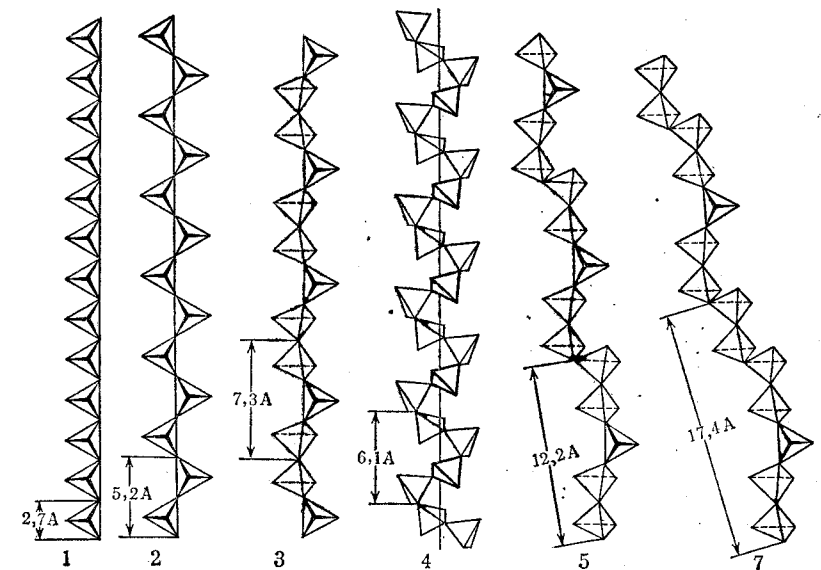
В цепных структурах тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ объединяются в бесконечные цепи состава $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, которые в кристалле располагаются параллельно. Простая и широко распространенная форма цепи приведена на рис. 22.8, а, б в горизонтальной и вертикальной проекциях. Треугольники из атомов O, лежащих в основании каждого тетраэдра, образуют здесь плоскую ленту, над которой располагаются атомы Si, а еще выше — атомы O, принадлежащие вершинам тетраэдров. Минералы с такими структурными элементами называются пироксенами, важнейшим представителем которых является диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ [16].

Как видно из рис. 22.8, в, цепи в кристалле пироксена располагаются так, что плоскости оснований и плоскости, в которых лежат вершины тетраэдров, примыкают друг к другу. Однако они не находятся в непосредственном контакте, так как между ними расположены атомы металла.



Р и с. 22.8. Структура пироксена [16a].

а — цепь $[\text{SiO}_3]^{2-}$, вид сверху; б — цепь $[\text{SiO}_3]^{2-}$, вид сбоку; в — упаковка цепей $[\text{SiO}_3]^{2-}$ в кристалле и положение плоскостей спайности.

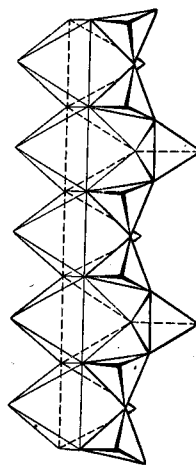


Р и с. 22.9. Различные формы цепей, образованных тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ [17].

Одночленная цепь	Двучленная цепь	Трехчленная цепь
SiGeO_3 K_2CuCl_3 Ba_2ZnS_4	Пироксен $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (диопсид) MgGeO_3 RbPO_3 LiAlO_3 NH_4VO_3 $\text{LiNa}(\text{BeF}_3)_2$	CaSiO_3 (волластонит) NaPO_3 (соль Мадрелла) NaAsO_3 $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{SiO}_3)_3$ CaGeO_3 NaBeF_3
Четырехчленная цепь AgPO_3 (соль Куррола)	Пятичленная цепь $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ (родонит)	Семичленная цепь $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ (пироксмангит)

Кроме силикатов, пироксеноподобные цепи обнаружены в соединениях $MgGeO_3$, $RbPO_3$, $LiAsO_3$, NH_4VO_3 и $LiNa(BF_3)_2$.

Насколько известно в настоящее время, в цепных силикатах существует несколько разных способов объединения тетраэдров $[SiO_4]$ в цепи. Шесть из них приведены на рис. 22.9 [17—19].



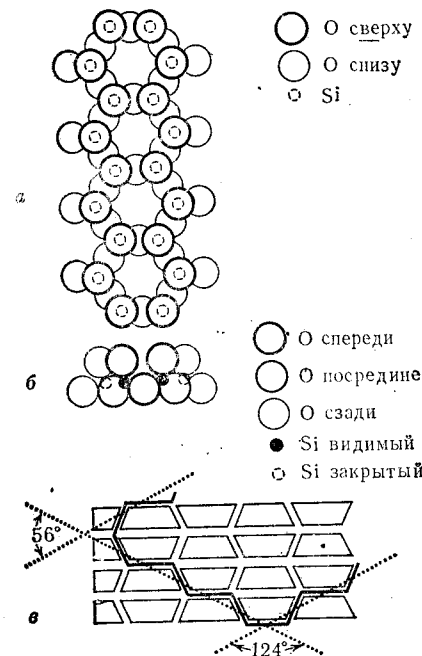
Р и с. 22.10. Образование трехчленных цепей при наличии цепей из октаэдров $[MeO_6]$

При этом структурные элементы трехчленной цепи повторяются в пяти- и семичленных цепях, а четырехчленные цепи имеют ярко выраженный спиральный характер. Группы $[Si_2O_7]$ в цепных силикатах комбинируются с октаэдрами $[MeO_6]$, в которых атомы металлов имеют большие размеры (Na, Ca, K и атомы редкоземельных элементов). Поскольку ребро октаэдра $[CaO_6]$ имеет длину 3,8 А, ребро тетраэдра $[SiO_4]$ 2,6 А, а длина призмы $[Si_2O_7]$ равна 4—4,2 А, то, как видно из рис. 22.9 и 22.10, надлежащим изменением геометрии кремнекислородные цепи всегда можно приспособить к стереохимии октаэдров MeO_6 . Ввиду многообразия форм кремнекислородных цепей и в общем низкой симметрии решетчатых кристаллических структуры силикатов с большими катионами были расшифрованы только в последнее время, в основном Беловым и его школой.

22.3. Ленточные структуры

Если соединить две пироксеновые цепи так, что правые О-вершины тетраэдров $[SiO_4]$ одной цепи одновременно будут левыми О-вершинами тетраэдров $[SiO_4]$ другой цепи, то возникают ленты, подобные показанным на рис. 22.11, состава $(Si_4O_{11})_n^{2n-}$. Взаим-

ное расположение лент в этой группе силикатов, которые называются амфиболами, аналогично расположению цепей в пироксенах. В качестве примера амфиболов можно назвать тремолит $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ [21, 22]. В ленты могут объединяться и одноклеточные цепи, как это наблюдается, например, в силлиманите



Р и с. 22.11. Структура амфибола [16a]. а — лента $[Si_4O_{11}]^{2-}$, вид сверху; б — лента $[Si_4O_{11}]^{2-}$, вид сбоку; в — упаковка лент $[Si_4O_{11}]^{2-}$ в кристалле и положение плоскостей спайности.



Р и с. 22.12. Лента силлиманита $Al(AlSiO_5)$.

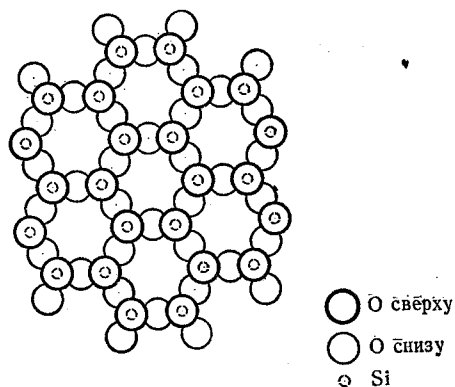
$Al(AlSiO_5)$, важнейшей составной части фарфора [23—25] (рис. 22.12). Половина атомов Al замещает здесь атомы Si в лентах, а другая половина располагается между лентами.

Ленты из двух трехчленных цепей найдены в ксонотлите $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$ [26].

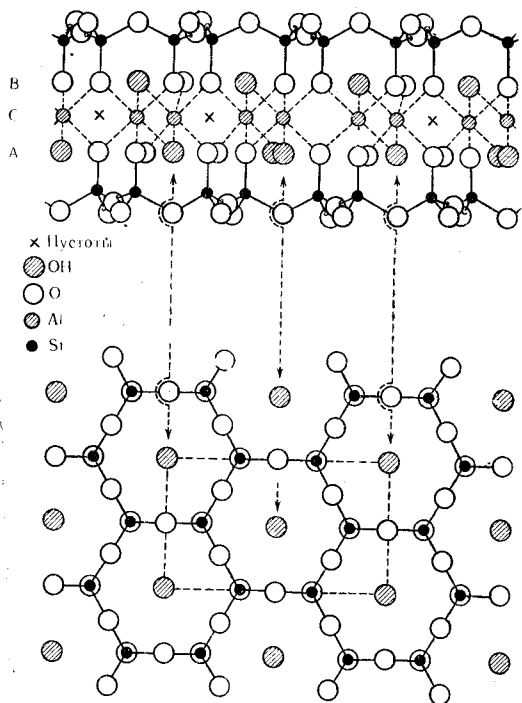
22.4. Плоские сетчатые структуры

Дальнейшее объединение пироксеновых цепей может привести к образованию бесконечных плоских сеток состава $[Si_2O_5]_n^{2n-}$ (рис. 22.13), в которых вершины тетраэдров $[SiO_4]$ направлены

все в одну сторону. Такие сетки встречаются у целого ряда минералов, например у талька, каолинита и слюды.



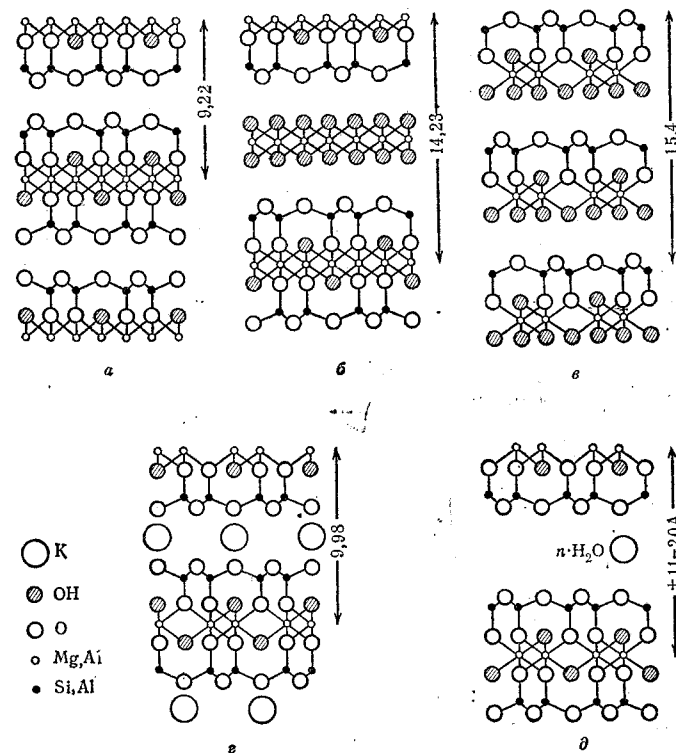
Р и с. 22.13. Сетка $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (вид сверху) [16a].



Р и с. 22.14. Строение слоя талька (вид сверху и сбоку).

22.4.1. Группа тальк—пирофиллит [27, 28]

Между каждыми шестью занятыми атомами кислорода вершинами $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров кремнекислородного слоя имеется полость, где может поместиться группа OH^- . Эта группа вместе с упомянутыми O-вершинами $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров образует плотно-



Р и с. 22.15. Строение слоев в силикатах (вид сбоку) [16a].
а — в тальке, б — в хлорите, в — в каолине, г — в слюде, д — в монтмориллоните.

упакованный слой. Если две сетки $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$, пустоты которых заполнены OH -группами, наложить одну на другую таким образом, что вершины их тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ будут примыкать одна к другой, то в получившемся слое (O, OH) атомы O будут расположены так же, как атомы O в структуре брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 22.14 и 22.15, а). Отрицательный заряд этих двухслойных пакетов нейтрализуется располагающимися между ними катионами Mg^{2+} или Al^{3+} (или другими двух- и трехвалентными иона-

ми такого же размера), которые занимают позиции атомов металла в решетке брусита или гидраргиллита. В качестве примера подобных структур следует назвать тальк $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ и пирофиллит $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$. В тальке катионы занимают все позиции металла решетки брусита, а в пирофиллите все позиции решетки гидраргиллита (ср. рис. 2.1), причем каждая третья позиция решетки брусита (на рис. 22.14 обозначена X) в пирофиллите остается вакантной.

Так как в таких кристаллах между слоями действуют только слабые силы Ван-дер-Ваальса, то слои в них легко скользят один относительно другого. Все вещества с подобным слоистым строением поэтому на ощупь похожи на тальк.

22.4.2. Группа хлорита [29—31]

Если между слоями талька (или пирофиллита) располагаются другие слои, например брусита, то возникает группа хлорита (ср. рис. 22.15, б), к которой относится прежде всего сам хлорит $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot 3Mg(OH)_2 = Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$. В нем часть атомов Mg может замещаться атомами двух- и трехвалентного Fe или Al, а также атомами других металлов такого же размера. Атомы Si в структуре хлорита в определенной мере также могут замещаться атомами алюминия.

22.4.3. Группа каолина

Если в пирофиллите удалить слой $[(Si_4O_{10})(OH)_2]^{6-}$ и заменить его слоем из групп OH^- (как в гидраргиллите), то полу-

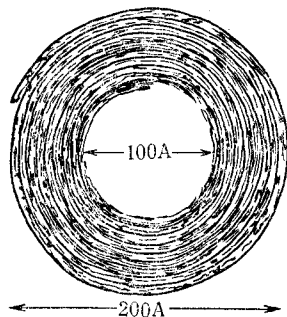


Рис. 22.16. Закручивание слоев в хризотиласбесте.

чается слоистая структура каолина, которую имеет, например, каолинит [32, 33] $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$. Слои в структуре каолина расположены параллельно, как показано на рис. 22.15. в. Если

в каолините атомы Al замещаются атомами Mg, то получается структура хризотиласбеста $Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$ или — при частичном замещении магния никелем — гарниерита $(Ni, Mg)_6(OH)_8(Si_4O_{10})$. Поскольку при внедрении двухвалентных атомов Mg или Ni расстояние между гидроксильными группами становится несколько больше, чем расстояние между атомами кислорода в основании слоя $[(Si_4O_{10})(OH)_2]^{6-}$, то слои закручиваются так, как показано на рис. 22.16. При этом внутренний диаметр полученной трубки равен $\sim 100 \text{ \AA}$, а внешний $\sim 200 \text{ \AA}$. Процесс закручивания заканчивается, когда кривизна слоев начинает существенно нарушать внутреннее строение слоя [34, 35].

22.4.4. Группа слюды

Если в пирофиллите каждый четвертый атом Si заменить атомом Al, то для нейтрализации заряда слоев могут быть использованы атомы щелочного металла, которые располагаются между пирофиллитоподобными слоями, как в мусковите (калиевая слюда) $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ [36] (рис. 22.15, г), чаще всего занимая пространство между парами располагающихся одно над другим шестичленных кислородных колец из слоев $[(Si_4O_{10})(OH)_2]^{6-}$. В этом случае между слоями действуют слабые силы электростатического происхождения, благодаря чему слои легко отделяются один от другого, хотя и не так хорошо, как в тальке. Если заместить алюминием большее число атомов Si, то соответствующее число ионов K необходимо заместить двухвалентными катионами, такими, как Ca, Sr или Ba. Слюда становится в этом случае более жесткой и, наконец, переходит в так называемую хрупкую слюду, (например, известковая слюда) $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$.

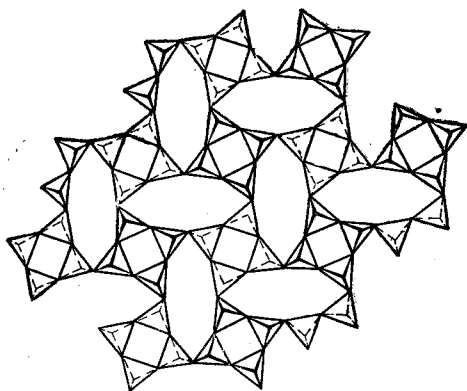
22.4.5. Группа монтмориллонита [37]

Если в пирофиллите атомами Al замещается лишь очень немного атомов Si, то число катионов между слоями также весьма невелико. Эти катионы раздвигают слои так, что возникают пустоты, в которые может внедряться некоторое (непостоянное) число молекул H_2O . При этом период идентичности решетки в направлении, перпендикулярном слоям (ср. рис. 22.15, д), увеличивается от ~ 10 до $\sim 20 \text{ \AA}$. Вода может быть заменена также другими веществами с полярными группами, такими, как спирт, сахар и органические красители.

22.4.6. Сетки с дисиликатными группами

Недавно были открыты силикаты со слоистой структурой, в которых дисиликатные группы связаны между собой в четырех- и восьмичленные или восьми- и пятичленные кольца. Идеализи-

рованная структура апофиллита ($\text{KF} \cdot \text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), представляющая собой пример подобного рода, приведена на рис. 22.17



Р и с. 22.17. Сетка из четырех- и восьмичленных колец в апофиллите

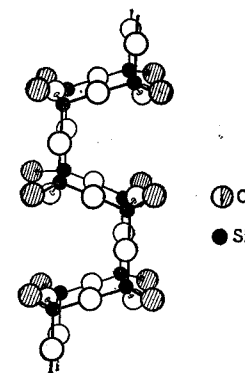
[38]. Структура апофиллита состоит из сеток, образованных восьми- и четырехчленными кольцами, однако сами эти сетки не плоские и восьмичленные кольца имеют удлиненную форму.

22.5. Силикаты с трехмерным каркасом

Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ могут также образовывать трехмерный каркас. Примерами подобных структур являются кварц, тридимит и кристобалит, а также ряд других минералов, в которых часть атомов кремния замещена алюминием (см. табл. 14.1).

22.5.1. Полевые шпаты

Другой тип взаимной связи $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров осуществляется в полевых шпатах. Здесь каждые четыре тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ образуют кольцевые структуры из четырех атомов Si и четырех атомов O, которые далее объединяются в цепи. Эти цепи через мостиковые атомы O (на рис. 22.18 заштрихованы) соединяются с другими цепями, образуя пространственный каркас из дисиликатных групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Если здесь заместить часть атомов Si атомами Al, то в пустоты такого каркаса внедряются катионы щелочного металла. Так возникают, например, $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ — ортоклаз (калиевый полевой шпат), $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ — альбит (натрие-



Р и с. 22.18. Связь цепей в структуре полевого шпата.

вый полевой шпат), $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ — анортит (кальциевый полевой шпат). Более подробные сведения о полевых шпатах можно получить из монографии [39].

22.5.2. Цеолиты

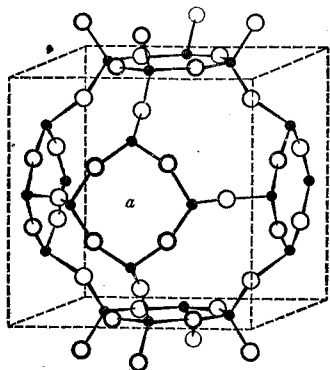
Кроме рассмотренных выше каркасных структур, имеются такие кристаллы, где пустоты каркаса так велики, что наряду с катионами в них могут внедриться и молекулы воды. Эти минералы называются цеолитами. Они представляют особый интерес, так как содержание воды в них может колебаться в широких пределах в зависимости от внешнего давления водяного пара. Однако особенно важно то, что в цеолитах одни катионы легко могут замещаться другими, поэтому в технике цеолиты применяются в качестве ионообменников (катионитов). По внешнему габитусу кристаллы цеолитов делятся на:

1) волокнистые цеолиты, например натролит $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

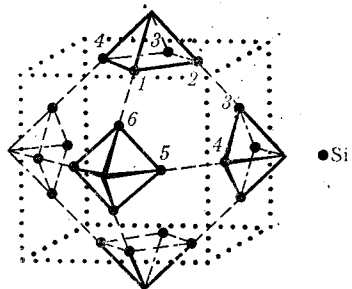
2) слоистые цеолиты, например геуландит $\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

3) кубические цеолиты, например хабазит $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или фауязит $(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

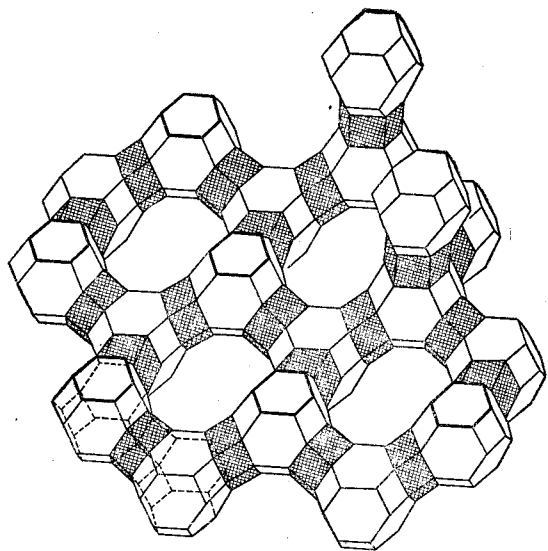
Основные структурные элементы цеолитов третьей группы имеют вид своеобразных «корзиночек». В случае фауязита [40] эти корзинки состоят из колец с четырьмя атомами Si (или Al) и четырьмя атомами O и колец из шести атомов Si(Al) и шести атомов O (рис. 22.19). Если срезать шесть углов октаэдра гранями куба, то кольца первого типа лежат в плоскостях граней куба, а кольца второго типа — в плоскостях граней октаэдра (рис. 22.20). Если эти структурные элементы связаны между собой только через шестиугольные кольца так, что центры послед-



Р и с. 22.19. Элементарная ячейка ультрамарина (структурный элемент кубического цеолита).



Р и с. 22.20. Образование четырех- и шестичленных колец при пересечении октаэдра с поверхностью куба.



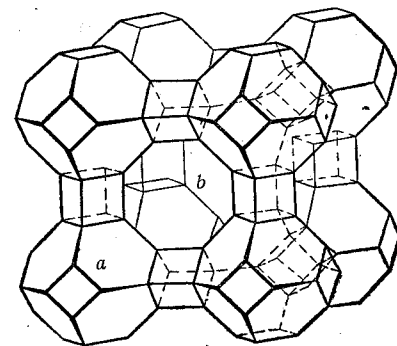
Р и с. 22.21. Структура фауязита.

них образуют тетраэдры, то центры усеченных октаэдров образуют решетку алмаза (рис. 22.21) [40].

В ультрамарине $\text{Na}_{16}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})(\text{X}_2)_2$, где $\text{X}_2 = \text{S}_2^-, \text{Cl}_2^-, \text{SO}_4^{2-}$ и т. д., усеченные октаэдры образуют более плотную упаковку. На рис. 22.19 приведена элементарная ячейка ультрамарина, в которой каждое кольцо из четырех атомов Si и четырех атомов O

связывает две соседние корзинки [41]. Решетка ультрамарина является кубической объемноцентрированной, так как подобный каркас переходит в себя при трансляции на $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Атомы Na (или другие атомы такого же размера) и атомы X располагаются здесь вблизи позиций 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Они могут легко менять свое положение и замещаться другими ионами.

В минерале гельвине $(\text{Mn}, \text{Fe})_{16}(\text{Si}_{12}\text{Be}_{12}\text{O}_{48})\text{S}_4$ половина атомов Si замещена не атомами Al, а атомами бериллия [42]. В соеди-



Р и с. 22.22. Структура цеолита, Линде А.

нении $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O образуют каркас, аналогичный $[\text{AlSiO}_4]^-$ -каркасу в ультрамарине, а связь отдельных элементов каркаса осуществляется через водородные мостики. Октаэдры $[\text{PF}_6]^-$ в этом кристалле занимают углы и центры элементарных ячеек (т. е. пустоты, образованные H_2O -каркасом [43]).

Если два кольца из четырех атомов Si и четырех атомов O располагаются одно против другого, то восемь атомов Si этих колец образуют куб. Такие кубы раздвигают усеченные октаэдры, что увеличивает размеры пустот в центрах элементарных ячеек (рис. 22.22). Так образуется структура синтетического цеолита Линде А с идеализированным составом $\text{Na}_{12}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [44—46].

Более сложные цеолиты здесь не будут описаны, по этому вопросу читатель может обратиться к специальной литературе [39, 47].

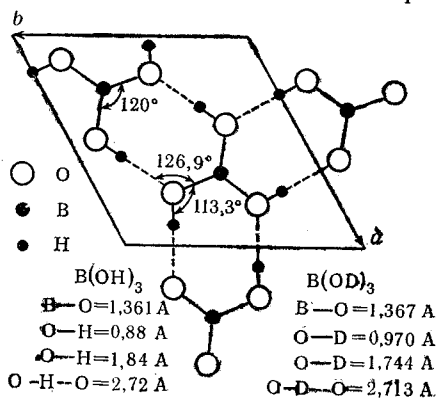
Другие структуры с полианионами, образованными атомами нескольких элементов

23.1. Соединения бора с кислородом

В соответствии с правилом диагонали в периодической системе элементов бор в кристаллохимическом отношении во многом напоминает кремний. В частности, борная кислота, подобно кремниевой, склонна к конденсации, так что имеется множество полиборатов. Однако построены они в общем сложнее, чем силикаты, так как бор в соединениях с кислородом может иметь как координационное число 3 (sp^2 -гибридизация плюс π -связи), так и координационное число 4 (sp^3 -гибридизация). Ниже будут обсуждены только некоторые наиболее характерные структуры боратов.

23.1.1. Островные структуры

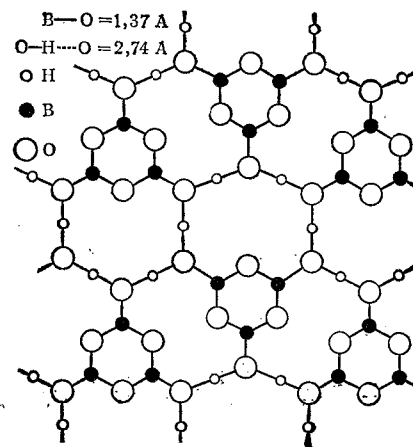
Ортоборная кислота $B(OH)_3$. Хотя ортоборная кислота сама и не является поликислотой, но для начала рассмотрим ее кри-



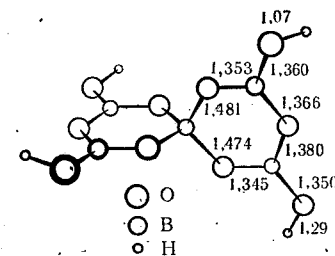
Р и с. 23.1. Структура слоя в кристалле ортоборной кислоты.

сталлическую структуру. Плоские молекулы $B(OH)_3$ в кристалле борной кислоты расположены в плоскостях (001) слегка (три-клинно) искаженной гексагональной решетки (рис. 23.1) [1, 2].

Каждая молекула $B(OH)_3$ через два водородных мостика связана с тремя соседними молекулами, причем атом водорода находится не посередине между двумя атомами O, а расположен ближе к одному атому O (0,88 Å), чем к другому (1,84 Å), (что вообще характерно для мостиковых водородных связей). Причиной отклонения от полной гексагональной симметрии является слабый наклон молекулярных плоскостей по отношению к плоскостям (001) решетки.



Р и с. 23.2. Структура метаборной кислоты III.



Р и с. 23.3. Элемент структуры тетрагидроксопентабората калия ($K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$).

Метаборная кислота III $\alpha-H_3B_3O_6$. Метаборная кислота кристаллизуется в трех модификациях. При комнатной температуре термодинамически устойчива метаборная кислота I, которая кристаллизуется в кубической каркасной структуре. Метастабильными являются моноклинная модификация метаборной кислоты II (которая имеет сложную цепную структуру) и метаборная кислота III (кристаллизующаяся в ромбической слоистой структуре) (рис. 23.2) [3]. Конденсация трех молекул ортоборной кислоты приводит к образованию плоских триоксидоборословых циклов. Мостиковые водородные связи соединяют эти плоские кольца в плоский слой.

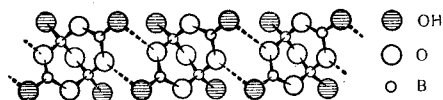
Производными триоксидоборосола являются Na- и K-соли состава $3MeBO_2 = Me_3B_3O_6$ [4]. Заметим, что KBS_2 изотипен KBO_2 [5].

Гидроксипентаборат калия $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$. В этом соединении два боркислородных кольца соединены через общий атом В (с координационным числом 4) так, как показано на рис. 23.3, где приведены межатомные расстояния в молекуле, найденные Захариазеном [6]. Каждое из двух колец, расположенных перпендикулярно одно другому, является почти плоским. Связь отдельных молекул в решетке имеет сложный характер и осуществляется за счет:

- электростатических сил, действующих между ионами K^+ и полианионами;
- мостиковых водородных связей между гидроксильными группами соседних молекул;
- мостиковых водородных связей между молекулами H_2O и анионами.

Безводная соль $KB_5O_6O_{1/2}$ построена из аналогичных колец $[B_5O_6]$, которые связаны между собой кислородными мостиками [7].

Бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$. В боркислородном кольце два атома В могут иметь координационное число 4. Такое кольцо уже не будет плоским. Если объединить два таких кольца, то получится ион тетрабората, построенный аналогично молекуле камфоры. Структура соответствующих полианионов и способ их объединения в цепи при помощи мостиковых водородных связей показаны на рис. 23.4 [8, 9]. Между цепями в структуре



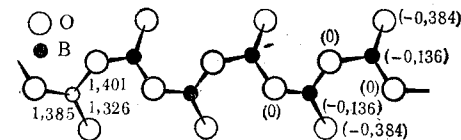
Р и с. 23.4. Связывание тетраборатных ионов водородными мостиками в длинные цепи в структуре буры.

буры находятся атомы щелочных металлов и молекулы воды, которые связывают между собой цепи как посредством электростатических сил, так и через мостиковые водородные связи.

Группы $[B_4O_5O_{1/2}]$, построенные аналогично молекуле камфоры, имеются также в CdB_4O_7 [10]. Однако в последнем случае роль групп OH играют атомы О, которые связывают между собой тетраборатные группы.

23.1.2. Цепные структуры

Метаборат кальция $Ca(BO_2)_2$. Треугольники $[BO_3]$, подобно тетраэдрам $[SiO_4]$, могут связываться между собой в цепи. $Ca(BO_2)_2$ с подобной структурой по своему строению напоминает пироксен (рис. 23.5). Почти плоские зигзагообразные цепи

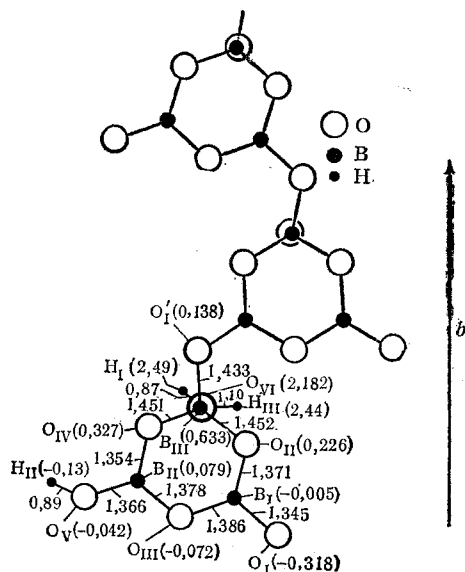


Р и с. 23.5. Метаборатная цепь в структуре $Ca(BO_2)_2$.

$[BO_2]_{\infty}^-$ располагаются в структуре $Ca(BO_2)_2$ вдоль оси с ромбической ячейки [11]. Они соединяются между собой через атомы Са, причем кратчайшее расстояние В—О имеет место для того атома кислорода, который связан только с одним атомом бора. Аналогичная картина наблюдается также и в случае цепных метафосфатов [12, 13].

Аналогичную цепную структуру имеет $LiBO_2$ [14], в то время как $NaBO_2$ и KBO_2 , как упоминалось выше, являются триметаборатами. $LiBO_2 \cdot 8H_2O$, напротив, построен из ионов $[B(OH)_4]^-$ и $[Li(OH_2)_4]^+$ [15].

Метаборная кислота II, β - HBO_2 . Метастабильная моноклинная форма HBO_2 , называемая также β -модификацией, состоит из боркислородных колец, в которых два атома бора связаны с тремя и один с четырьмя атомами кислорода [16]. Характер взаимной связи молекул в почти плоских цепях, параллельных кристаллографической оси b , показан на рис. 23.6. Атомы кислорода, не входящие в эти цепи, располагаются попеременно над и под плоскостями (201), в которых с незначительными отклонениями лежат такие цепи. На рис. 23.6 приведены межатомные расстояния и также указано положение атомов Н, которые в HBO_2 можно найти рентгенографически с точностью до 0,1 А. Мостиковые водородные связи в структуре HBO_2 соединяют цепи, лежащие в плоскости параллельно одна другой, и цепи, расположенные одна над другой. Атом кислорода O_V имеет в качестве ближайшего соседа один атом водорода H_{II} , так что он относится к гидроксильной группе. Атом кислорода O_{VI} имеет два соседних атома водорода H_I и H_{III} над или под плоскостью цепи; тем самым он относится к молекуле H_2O , которая занимает четвертую вершину



Р и с. 23.6. Связь борксоловых колец в структуре метаборной кислоты II. Межатомные расстояния, так же как и расстояния от плоскости (201) (в скобках), даны в ангстремах [16].

искаженного тетраэдра вокруг атома В. При этом расстояние $B_{III}-O_{VI}$ относительно велико (1,553 А), так что связь $B-O_{VI}$ (H_2O) является слабой.

23.1.3. Слоистые структуры

Датолит $CaBSiO_4(OH)$. Если в структуре апофиллита (ср. рис. 22.17) половину всех атомов Si заменить атомами В таким образом, что каждый тетраэдр $[SiO_4]$ будет окружен тетраэдрами $[BO_4]$ и наоборот, то получится структура датолита [17, 18]. Дальнейшее замещение приводит к минералам той же структуры: гердериту $CaBePO_4F$ и гадолиниту $YBeSiO_4OFe_{0,5}^{II}$ [18].

23.1.4. Трехмерные каркасные структуры

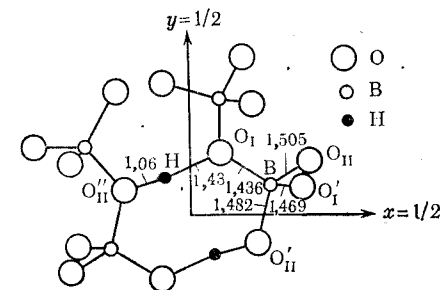
В трехмерных каркасных структурах связь треугольников $[BO_3]$ и тетраэдров $[BO_4]$ настолько сложна, что исследованием строения подобных веществ стали заниматься лишь в последнее время. Графическое изображение таких структур затруднитель-

но; поэтому здесь будут рассмотрены только общие принципы, лежащие в основе структуры подобных кристаллов.

CsB_3O_5 и KB_5O_8 . В кристаллах этих двух веществ имеются борксоловые кольца, причем один из атомов бора такого кольца в CsB_3O_5 [19] имеет координационное число 4. В KB_5O_8 [20] обнаружены два борксоловых кольца, соединенных между собой, как в случае $K[B_5O_8(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (рис. 23.3). В CsB_3O_5 четыре атома О связывают борксоловые кольца сначала в спирали, а затем в пространственный каркас. В KB_5O_8 на пять атомов В приходится только четыре связывающих атома О. Поэтому спирали, также возникающие в этой структуре, образуют довольно рыхлый каркас с большими сквозными пустотами. В этих пустотах размещаются атомы второго такого же каркаса, так что в целом решетка KB_5O_8 состоит из двух независимых взаимопроникающих подрешеток, как в случае Cu_2O (разд. 14.5) или фосфора Гитторфа (раздел 9.3.4.).

В $Ag_2B_5O_{13}$ [21] системы колец, показанные на рис. 23.2 и 23.3, связаны между собой в трехмерный каркас. Пустоты здесь также довольно велики и расположены так, что решетка опять состоит из двух взаимопроникающих подрешеток, между которыми не возникает химических связей.

Метаборная кислота I $\gamma-HBO_2$. Стабильная при комнатной температуре, модификация метаборной кислоты (так называемая I или γ -форма) кристаллизуется в кубической сингонии. Все атомы бора в структуре $\gamma-HBO_2$ окружены по тетраэдру атомами кислорода, так что каждый атом О принадлежит двум атомам В аналогично тому, как это имеет место в случае кристаллической модификации SiO_2 для атомов Si. Половина всех таких мостиковых атомов кислорода связана с атомами Н, как показано на рис. 23.7. Соответствующие расстояния $O-H$ составляют 1,06 А.



Р и с. 23.7. Фрагмент структуры метаборной кислоты I.

а расстояния O—В 1,482 и 1,505 А. Другая половина атомов О связана с атомами В более прочно. Для этих атомов расстояния O—В составляют 1,437 и 1,469 А [22, 23].

23.2. Соединения кислорода с переходными металлами [24]

Соединения, основными компонентами которых являются кислород и переходные металлы, часто имеют свойства, приближающиеся к свойствам рассмотренных ранее полимерных структур. Здесь будут рассмотрены некоторые характерные примеры подобных соединений.

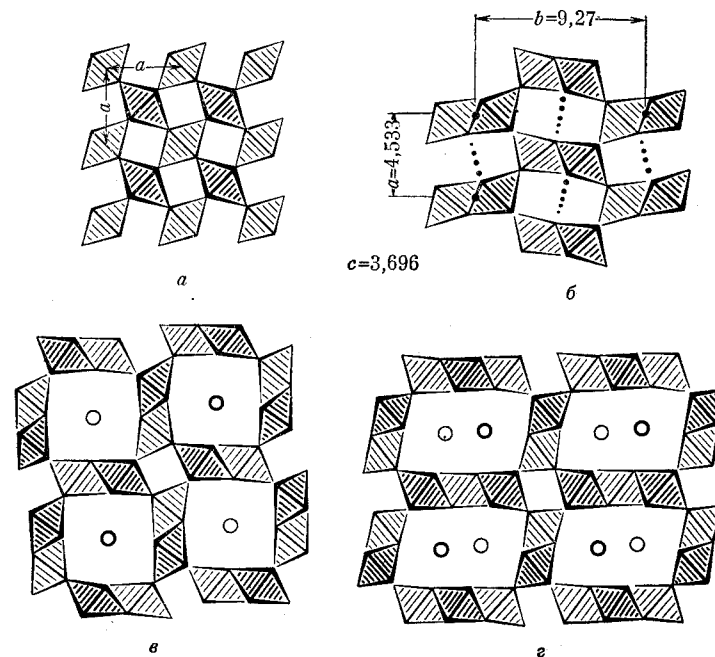
23.2.1. Производные структуры рутила

Связь октаэдров $[\text{TiO}_6]$ в структуре рутила в проекции вдоль оси c приведена на рис. 23.8, *a*, где значение z -координаты октаэдров ($z = 0$ и $1/2$) показано при помощи различной штриховки. При этом в направлении оси c октаэдры располагаются один над другим и соединяются через общие ребра.

В структуре рутила кристаллизуется также β - MnO_2 , называемый пиролюзитом. Другая модификация MnO_2 — рамселлит [25] — получается, если цепи октаэдров, идущие вдоль оси c , попарно объединяются по ребрам октаэдров, как показано на рис. 23.8, *б*, так, что образуются ленты. В зависимости от условий синтеза в MnO_2 могут существовать одновременно структуры пиролюзита и рамселлита. Такие образцы, в решетке которых сосуществуют обе структуры, называются γ - MnO_2 [25—27]. Кристаллы MnO_2 часто отклоняются от стехиометрического состава, так как атомы О могут превращаться в группы ОН так, что часть атомов Мп становится трехвалентными. Однако все соединения состава от $\text{MnO}_{1,7}$ до MnO_2 по-прежнему относятся к пиролюзиту [28].

В структуре типа рамселлита кристаллизуются также диаспор (AlOOH) и гоетит (FeOOH) [29, 30]. Атомы Н в этих кристаллах образуют мостиковые водородные связи (ср. рис. 23.8, *б*) и укорачивают расстояние O—(ОН)...О до 2,65 А [31], в то время как в соединениях, не содержащих водорода, оно имеет значение $\sim 3,35$ А. В каналах подобных структур могут также размещаться и другие атомы небольших размеров. Так возникают, например, соединения LiMeO_2 , где $\text{Me} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ [32, 33].

На рис. 23.8, *в* приведена структура α - MnO_2 . Здесь все цепи также объединяются в ленты, а полости становятся так велики, что в них могут разместиться молекулы H_2O или большие катионы. В частности, это имеет место в минералах группы голландита [34] с общим составом $\text{A}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A} = \text{K}, \text{Ba}$ и т. д.

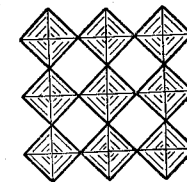


Р и с. 23.8.

a — связь октаэдров $[\text{TiO}_6]$ в структуре рутила в проекции на плоскость ab . z -Координаты октаэдров, отличающиеся на половину ребра октаэдра $c/2$, показаны штриховкой; *б* — связь октаэдров $[\text{MnO}_6]$ в структуре рамселлита (... мостиковые водородные связи); *в* — связь октаэдров $[\text{MnO}_6]$ в решетке α - MnO_2 ; *г* — связь октаэдров $[\text{MnO}_6]$ в решетке псиломелана [24].

[значение x всегда мало, так что пустоты редко заполняются больше чем наполовину ($x = 1/8$)].

Построенные аналогично титанаты, например K_xTiO_2 , по своим свойствам близки к вольфрамовым бронзам, так как они имеют трех- и четырехвалентные атомы Ti [35]. Образование структуры голландита облегчается, если атомы Ti(IV) частично замещаются равновеликими атомами низшей валентности, как, например, в соединении $\text{Ba}_x(\text{Ti}_{8-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{16}$ (где $0,67 < x < 1,14$), которое может быть получено в виде монокристаллов из расплава [36]. При $x=1$ каналы в решетке этого соединения заполняются только наполовину, так что, по-видимому, ионы Ва и вакансии попеременно следуют в них друг за другом. Поэтому в



Р и с. 23.9.
Связь октаэдров в структуре ReO_3

электрическом поле ионы Ва могут смещаться, в результате чего кристаллы обнаруживают сильное диэлектрическое поглощение в направлении каналов. Если $x < 1$, то характер диэлектрического поглощения не изменяется, так что можно думать, что в этом случае часть каналов наполовину заполнена ионами Ва, в то время как остальные остаются совершенно пустыми.

Структуру голландита, в каналах которой содержатся молекулы воды и атомы хлора, имеют также содержащие некоторое количество хлора кристаллы соединения FeOON [37].

Следует, наконец, упомянуть минерал псиломелан $(\text{Ba}_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}\text{Mn}_5\text{O}_{10})$ ($0,5 < x < 0,75$), кристаллы которого построены из двойных и тройных лент, как это показано на рис. 23.8, г [38]. В больших каналах структуры псиломелана располагаются молекулы H_2O и ионы Ва, причем ионы Ва в пустотах имеют координационное число 8 и окружены каждый тремя парами атомов О лент из октаэдров и двумя молекулами воды [39].

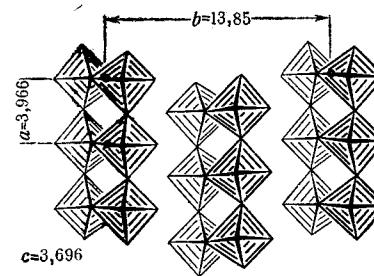
23.2.2. Производные структуры ReO_3

На рис. 23.9 приведена структура ReO_3^* в проекции, параллельной ребру [001] куба.

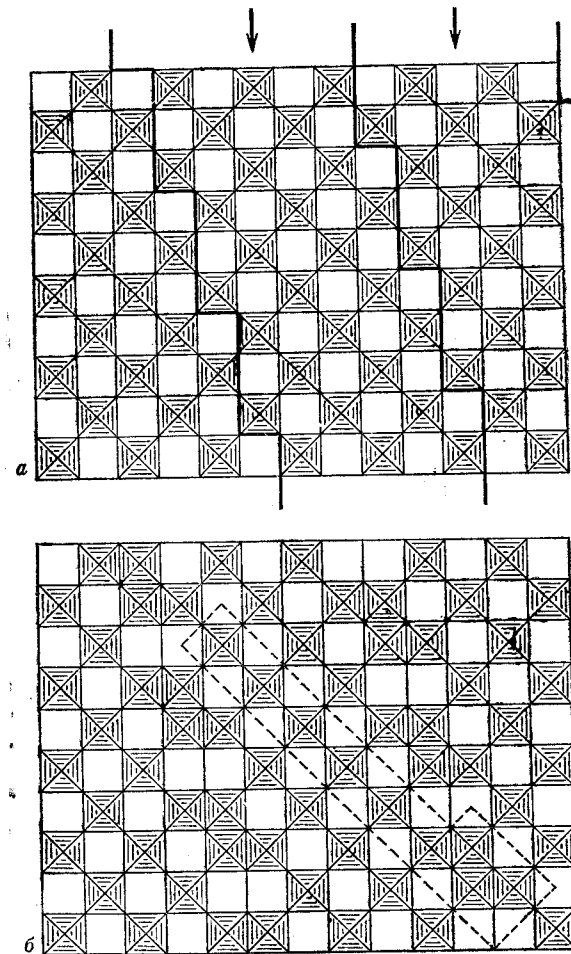
Если фрагмент структуры ReO_3 , обведенный жирной линией на рис. 23.11, а, сдвинуть вдоль этой линии на длину ребра октаэдра, то получим структуру, приведенную на рис. 23.11, б. Подсчитывая на этом рисунке число кристаллохимически различных атомов О, приходящихся на один атом Ме, нетрудно заметить, что структура рис. 23.11, б отвечает составу $\text{Me}_4\text{O}_{8/2}\text{O}_4 = \text{Me}_4\text{O}_{11}$. Беря октаэдры, обведенные на рис. 23.11, б пунктиром, можно рассматривать их совокупность как некоторую структурную единицу кристалла, стехиометрический состав которого определяется длиной подобного элемента структуры. Кристалл, построенный из таких элементов, будет иметь состав $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$. (В случае, приведенном на рис. 23.11, б, $n=9$; ср. табл. 23.1 [41].) В элементе структуры, показанном на рис. 23.11, б, имеются четыре цепи, в которых $[\text{MeO}_6]$ -октаэдры соединяются ребрами.

Если взять элементы, содержащие шесть подобных цепей, то получим ряд окислов состава $\text{Me}_n\text{O}_{3n-2}$, например $\text{W}_{20}\text{O}_{58} = \text{W}_6\text{O}_{16} + \text{W}_{14}\text{O}_{42}$ [41—44] (с неожиданно узкой областью гомогенности).

* WO_3 кристаллизуется в искаженной структуре ReO_3 , в то время как MoO_3 имеет слоистую структуру (рис. 23.10), слои которой параллельны плоскостям (010) ромбической решетки и состоят из $[\text{MoO}_6]$ -октаэдров, связанных между собой через вершины в направлении [100] и через общие ребра в направлении [010] [40].



Р и с. 23.10. Структура MoO_3 по данным работы [40].



Р и с. 23.11. Вывод структуры Mo_9O_{26} (б) путем смещения блоков в направлении [110] из структуры ReO_3 (а) [24].

Таблица 23.1

Гомологический ряд структур $(Mo, W)_nO_{3n-1}$

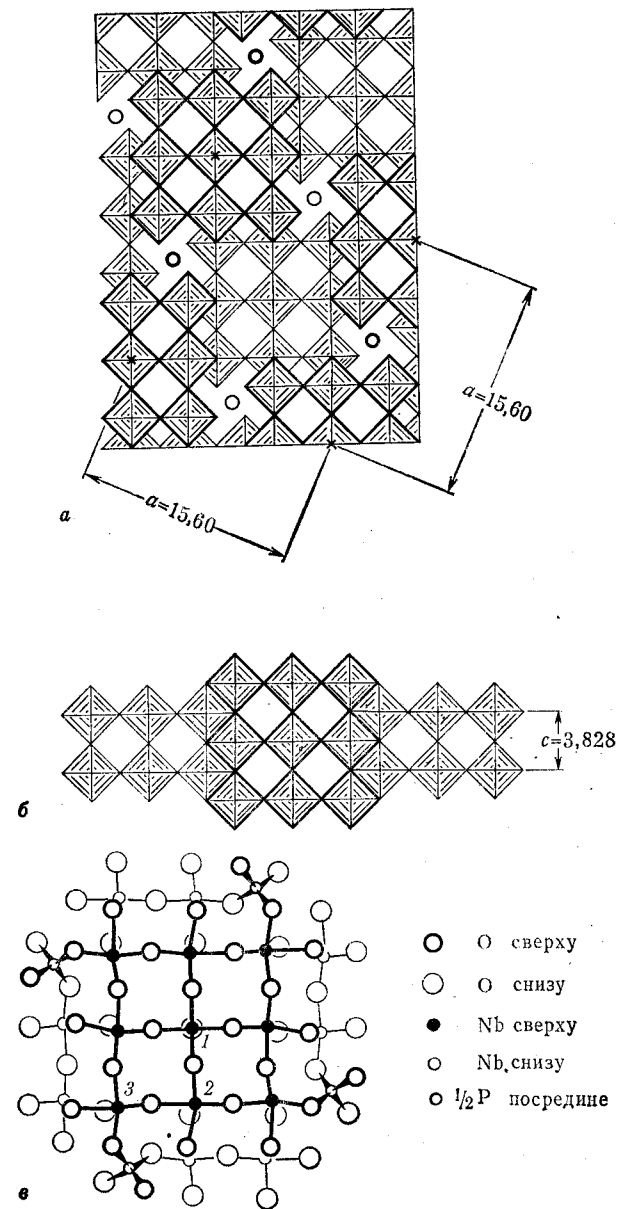
Соединение	n	Отношение O : Me	Приближительное соотношение $M_O : W$
WO_3	∞	3,000	0
$(Mo, W)_{14}O_{41}$	14	2,929	1:1
$(Mo, W)_{12}O_{35}$	12	2,917	1:2
$(Mo, W)_{11}O_{32}$	11	2,909	
$(Mo, W)_{10}O_{29}$	10	2,900	1:4
Mo_9O_{26}	9	2,889	∞
Mo_8O_{23}	8	2,875	∞

Иной тип структуры реализуется в соединении PNb_9O_{25} (рис. 23.12, а, б) [45]. Вдоль оси c тетрагональной решетки расположены блоки со структурой ReO_3 , состоящие из $3 \times 3 = 9$ цепей октаэдров $[NbO_6]$. Вся структура содержит две такие системы блоков, но общие ребра $[NbO_6]$ -октаэдров теперь уже не лежат в плоскостях (001) перпендикулярно направлению цепи, а образуют с ним некоторый угол. В местах контакта каждых четырех таких блоков образуется узкий канал в виде цепи тетраэдрических пустот, причем число пустот вдвое больше, чем требуется по стехиометрии для атомов Р, которые заполняют эти пустоты. Известно, что внутри таких каналов занята примерно каждая вторая пустота, хотя точное расположение атомов фосфора не установлено. Рис. 23.12, в показывает расположение атомов Nb, O и P в двух последовательных слоях структуры PNb_9O_{25} . Расстояния Nb—O в этой структуре для атомов Nb_2 и Nb_3 изменяется в интервале 1,76—2,30 А, в то время как для атомов Nb_1 координационный полиэдр является правильным октаэдром с расстоянием Nb—O 1,92 А.

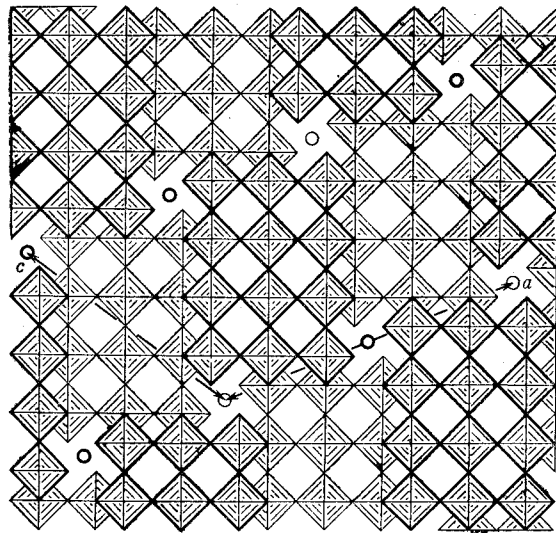
Вероятно, аналогичную структуру имеет соединение $Ta_2Nb_4O_{15}$, в котором соответствующая часть атомов Ta или Nb ($^{1/10}$) располагается в тетраэдрических пустотах (занятых в описанной выше структуре PNb_9O_{25} атомами Р).

В структурах, являющихся производными структуры ReO_3 , величина блоков со структурой ReO_3 может быть разной. Так, в кристалле $WNb_{12}O_{33}$ с атомами W в тетраэдрических пустотах имеются блоки размером $3 \times 4 \times \infty$ (рис. 23.13) [46].

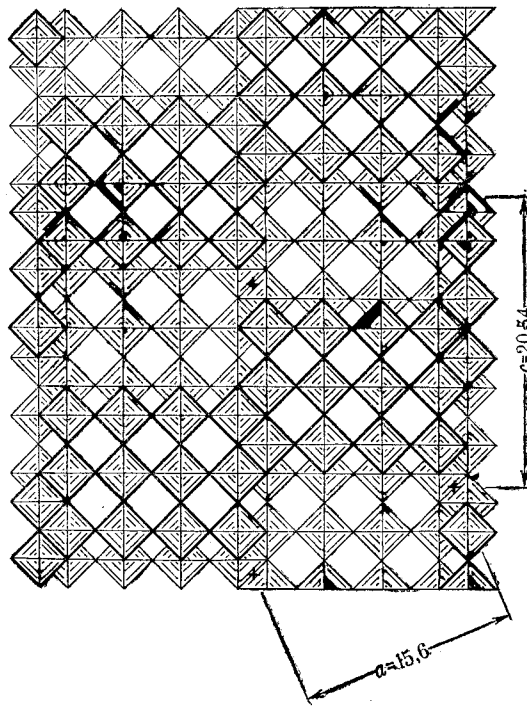
Заметим также, что в производных структуры ReO_3 связь $[MeO_6]$ -октаэдров через общие ребра может наблюдаться в плоскостях, перпендикулярных направлению цепей. Примером подобного рода является $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ в его моноклинной модифика-

Рис. 23.12. Связь блоков ReO_3 в структуре PNb_9O_{25} [45].

a — проекция на плоскость ab ; b — разрез по оси c ; c — положение атомов в проекции на плоскость ab .



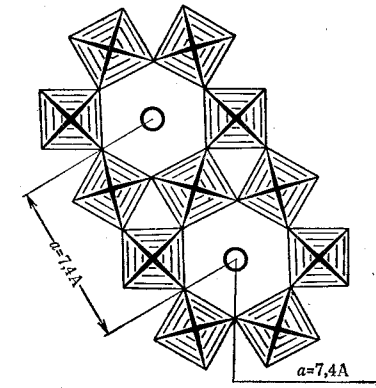
$$a=22,37 \quad c=17,87$$

Р и с. 23.13. Структура $WNb_{12}O_{33}$ [46].Р и с. 23.14. Структура $Ti_2Nb_{10}O_{29}$.

ции [47]. Рис. 23.14 показывает, как в этом случае блоки $3 \times 4 \times \infty$ соединяются между собой через ребра $[MeO_6]$ -октаэдров. Тетраэдрические пустоты в этой структуре вакантны.

23.2.3. Структуры с цепями из октаэдров

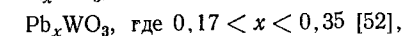
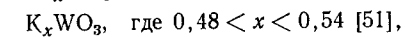
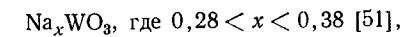
Примером структуры с цепями из $[MeO_6]$ -октаэдров являются вольфрамовые бронзы A_xWO_3 с тяжелыми щелочными ионами K, Rb и Cs, кристаллизующиеся в гексагональной системе при $0 < x < 0,33$. При этом цепи из $[WO_6]$ -октаэдров связаны между собой через вершины октаэдров так, что возникают каналы с шестерной, а также с тройной симметрией (рис. 23.15) [48]. В такой гексагональной структуре при высоком давлении кристаллизуется также $Rb_{0,27}MoO_3$ [49]. При этом полному заполнению больших



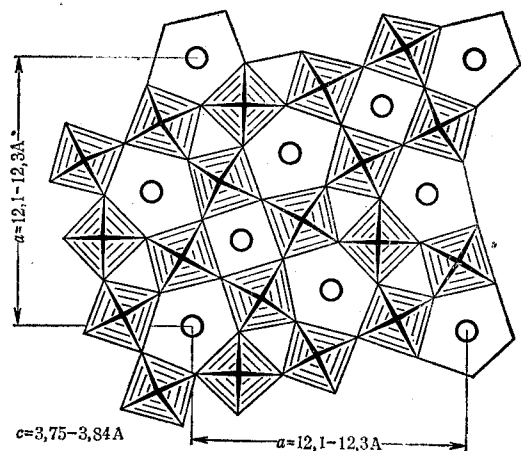
Р и с. 23.15. Структура гексагональной вольфрамовой бронзы [24].

каналов атомами щелочного металла соответствует $x = 0,33$. Следует отметить, что частичная замена W на Mo в структуре типа A_xWO_3 приводит к возможности возникновения кристаллов при $x = 0$, т. е. вообще без атомов щелочного металла. При этом расположение атомов Mo является вполне упорядоченным, как, например, в соединениях $MoW_{11}O_{36}$ и $MoW_{14}O_{45}$ [50].

Наряду с кубическими и гексагональными формами среди вольфрамовых бронз имеются также тетрагональные (рис. 23.16), например:



В этом случае поперечный разрез каналов, образованных цепями из $[\text{MeO}_6]$ -октаэдров, представляет собой квадрат или пятиугольник.



Р и с. 23.16. Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы [24].

Высокотемпературная форма сегнетоэлектрического $\text{Pb}_{0,5}\text{NbO}_3$ также имеет структуру с тетрагональной симметрией, которая близка структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы. (Сегнетоэлектрические свойства этого соединения, возможно, обусловлены подвижностью атомов Pb в каналах.) Nb в структуре $\text{Pb}_{0,5}\text{NbO}_3$ может частично замещаться Ta, а также четырехвалентными Ti, Zr и Sn, а Pb—Ba, Li, Na, K и Rb (но не Cs). При этом характер заполнения каналов может варьироваться без существенного изменения тетрагональной структуры [53, 54].

Структура со связями металл—металл

При обсуждении структуры NiAs уже было упомянуто предположение Клемма о наличии в этой структуре связи между атомами металла, хотя характер такой связи в кристалле NiAs пока неясен. В данной главе будет рассмотрено несколько структур, для которых также характерны связи металл—металл, природа которых, однако, объясняется более просто.

24.1. Структуры с плоскими комплексами, расположенными один над другим

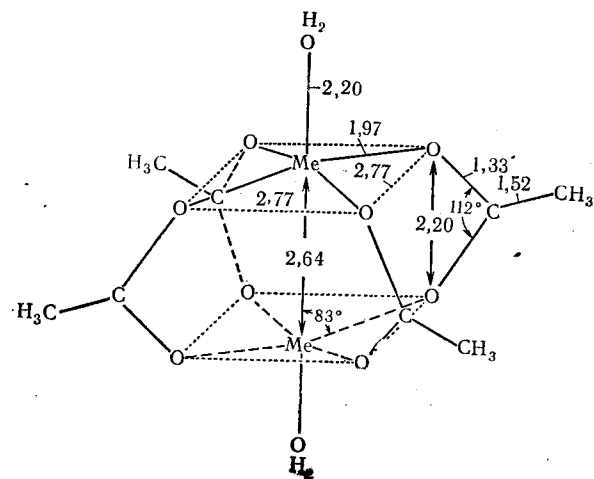
Укорочение расстояния между атомами металлов было впервые отмечено в комплексных соединениях Ni, Pd и Pt, в которых плоские комплексы располагаются один над другим, подобно столбику монет, так, что вся структура оказывается построенной из таких отдельных столбиков. Типичными примерами таких соединений являются диметилглиоксиматы Ni, Pd и Pt [1], N-метилсалицилальдегид Ni, Pd и Cu [2], а также соль Магнуса $[\text{PtCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ [1], в которых связь между плоскими комплексами осуществляется за счет d_{3z^2-1} и p_z -орбиталей атомов металла [3], возможно, с образованием гибридных ($d_{3z^2-1} p_z$)-орбиталей.

Таблица 24.1

Цвет и расстояния Me—Me в комплексах платины

Соединение	Расстояние Pt—Pt, А	Цвет	
Оксалато-комплексы			
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	В структуре нет столбиков	Желтый [5] Красно-фиолетовый [4] С медным блеском [4]	
$\text{Ca}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			3,06
$\text{K}_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$			2,85
Циано-комплексы			
$\text{KNa}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,31	Желтый [6]	
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,13	Красный [7]	
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{Cl}_0,32 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,86	С медным блеском [8]	

Никель образует структуру с колонками лишь с сильными комплексообразователями, такими, как CN^- в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, или с так называемыми *хелатами*, в то время как в случае более тяжелой платины такие структуры встречаются чаще. Изученные в последнее время соединения платины [4] приведены в табл. 24.1

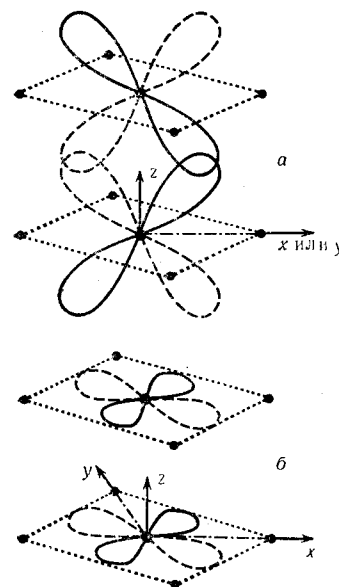


Р и с. 24.1. Структура молекулы $[\text{Cu}(\text{ac})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

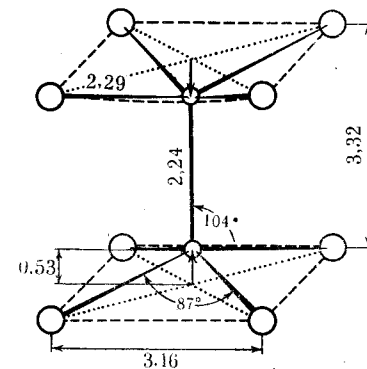
[4]. Как следует из этой таблицы, особенно короткие расстояния $\text{Me}-\text{Me}$ наблюдаются в соединениях, в которых часть атомов Pt путем окисления переведена в четырехвалентное состояние. В этом случае в системе $dp-dp$ -связей между атомами Pt имеет место дефицит электронов, что сопровождается металлическим блеском и высокой электропроводностью в направлении, параллельном оси столбиков. Зависимость расстояния $\text{Me}-\text{Me}$ от атомного веса и от числа электронов хорошо видна на примере ацетатов с общей формулой $[\text{Me}^{\text{II}}\text{ac}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и с расстояниями $\text{Me}-\text{Me}$ (рис. 24.1).

Cu: 2,46 А [9]	Cu: 2,64 А [9]
Mo: 2,10 А [11]	Rh: 2,45 А [10]

В случае Cu расстояние $\text{Me}-\text{Me}$ относительно велико; оно уменьшается в случае Rh, где связь $\text{Rh}-\text{Rh}$ осуществляется за счет гибридных d^2sp^3 -орбиталей атома Rh, а также в случае Cr и особенно Mo, где в дополнение к σ -связям атомы Me связаны также π - и δ -связями за счет своих d -орбиталей (см. рис. 24.2, а, б).



Р и с. 24.2. π -Связи (а) и σ -связи (б) в молекуле $[\text{Cr}(\text{ac})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Р и с. 24.3. Структура иона $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Такие же связи имеются в соединении $\text{K}_2[\text{Re}_2^{\text{III}}\text{Cl}_8]$ (рис. 24.3), где две квадратно-пирамидальные группы $[\text{ReCl}_4]^-$ располагаются так, что их вершины обращены одна к другой.

24.2. Структуры с октаэдрическими кластерами $[\text{Me}_6]$ [12]

В состоянии низшей валентности (II, III) атомы Nb, Ta, Mo и W образуют с атомами Cl, Br, I, а иногда также с F комплексы, так называемые *кластеры*, в которых шесть атомов металла занимают вершины октаэдра, центр которого остается пустым. Атомы галогенов при этом могут располагаться тремя разными способами (рис. 24.4):

1) восемь атомов галогена могут окружать октаэдр из атомов металла по кубу так, что каждый атом галогена будет лежать над центром одной из граней октаэдра и принадлежать одновременно трем атомам металла;

2) двенадцать атомов галогена могут располагаться над ребрами октаэдра из атомов металла. Они занимают тогда углы кубооктаэдра (так называется геометрическая фигура, которая обра-

зуется из куба, если соединить середины его ребер). В этом случае каждый атом галогена имеет соседями два атома металла;

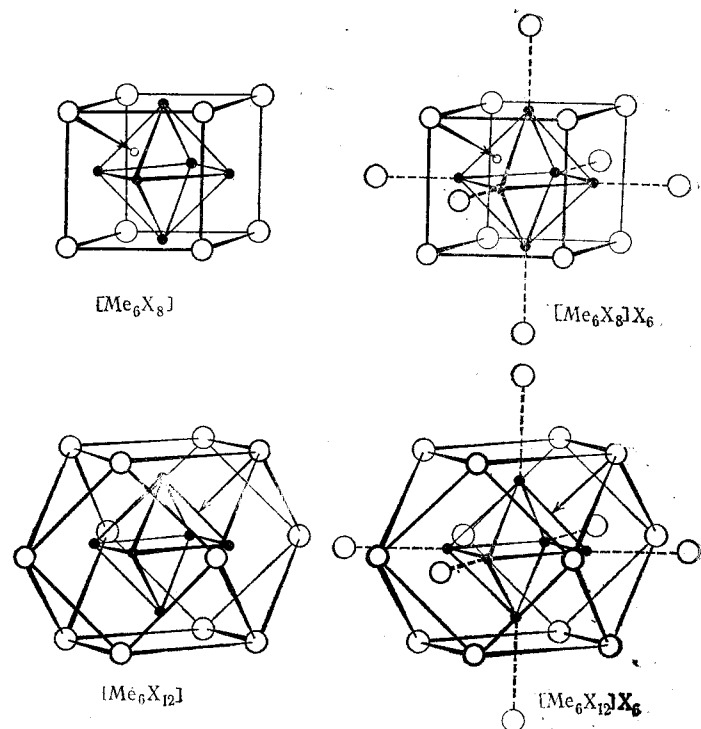
3) наконец, шесть атомов галогена могут располагаться на телесных диагоналях октаэдра. Они легко замещаются такими группами, как OH^- и H_2O , причем в растворе легко отщепляются лишь эти атомы галогена, так что в целом комплексы в растворах обычно устойчивы. В структуре MoCl_2 лежащие в одной плоскости атомы Cl этого третьего типа связывают между собой комплексы $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4-}$, образуя слои состава $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{1/2} = 6\text{MoCl}_2$ (рис. 24.5) [13]. Такое же строение имеют MoBr_2 , WCl_2 и WBr_2 [12, 13], хотя в $[\text{Nb}_6\text{I}_8]_{\text{I}_{6/2}} = \text{Nb}_6\text{I}_{11}$ отдельные комплексы $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3-}$ образуют уже не слои, а трехмерный каркас [14].

Тяжелые элементы пятой побочной подгруппы Nb и Ta образуют комплексные соединения типа $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{n+}\text{X}_n^-$. Если при этом для связи комплексов $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ использованы все атомы X третьего типа, то получаются соединения с $n = 6/2$ состава $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]\text{X}_{6/12} = 6\text{MeX}_{2,5}$, такие, как $\text{NbF}_{2,5}$ [16], $\text{TaCl}_{2,5}$ и $\text{TaBr}_{2,5}$ [15]. Структура $\text{NbF}_{2,5}$ приведена на рис. 24.6 [16], где показан лишь один кубооктаэдр из 12 атомов F. Нетрудно заметить, что эта структура выводится из структуры ReO_3 , в которой атомы Re заменены кластерами $[\text{Nb}_6]$ или, точнее, $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]$, а атомы O — дополнительными атомами F. Пустоты подобной решетки так велики и расположены таким образом, что реальный кристалл состоит из двух одинаковых подрешеток, вставленных одна в другую. На рис. 24.7 показано, как можно вывести структуру $\text{NbF}_{2,5}$ из гипотетической структуры NbF типа поваренной соли с вакансиями в позициях атомов Nb и F [16].

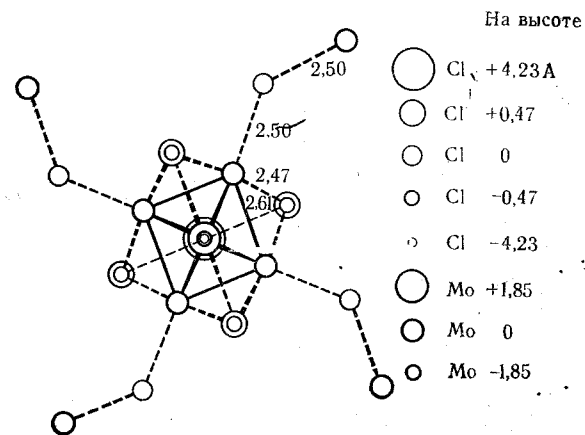
В соединениях $\text{NbCl}_{2,33}$ [17] и $\text{TaI}_{2,33}$ [18] для связи кластеров между собой используются не только внешние атомы X, но также два из внутренних атомов галогенов в соответствии с формулой $6\text{TaI}_{2,33} = [\text{Ta}_6\text{I}_{10}\text{I}_{2/2}]\text{I}_{2/2}\text{I}_{4/2}$. Структура подобного типа близка к рассмотренной ранее структуре NbO , но с той разницей, что в последней структуре для связи октаэдров $[\text{Nb}_6]$ используются все атомы O, причем каждый из них одновременно принадлежит двум октаэдрам: $6\text{NbO} = [\text{Nb}_6\text{O}_{12/2}]$.

Электрическое строение кластеров $[\text{Me}_6\text{X}_8]^{2+}$ и $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{4+}$ было рассмотрено недавно Коттоном и Хассом [19] на основе метода молекулярных орбиталей.

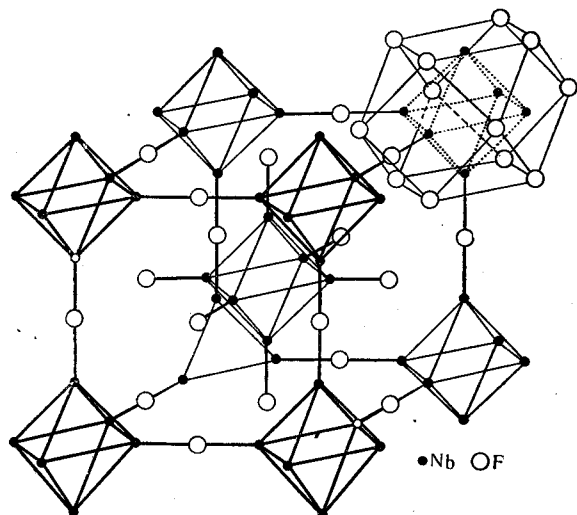
Выберем на каждом атоме металла Me-октаэдра свою локальную систему декартовых координат x, y, z , ось z которой будет направлена к центру октаэдра, а также возьмем некоторую общую систему прямоугольных координат X, Y, Z , начало которой будет находиться в центре октаэдра, а оси будут параллельны его



Р и с. 24.4. Строение комплексов с октаэдрическими кластерами $[\text{Me}_6]$ [12].



Р и с. 24.5. Фрагмент структуры MoCl_2 .

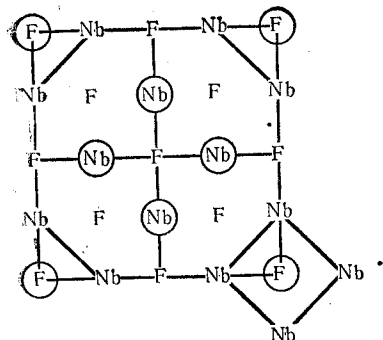


Р и с. 24.6. Структура $\text{NbF}_{2,6}$. Показан один кубооктаэдр, состоящий из 6 атомов металла и 12 атомов фтора.

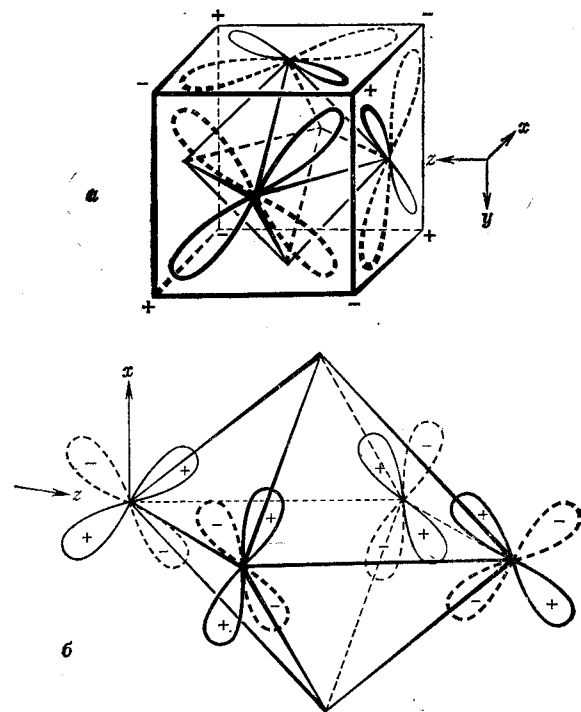
четверным осям. Поскольку теперь квадрат из четырех атомов галогенов будет располагаться в плоскости xy каждого атома Me , можно считать, что в соответствующих связях $\text{Me}-\text{X}$ заняты $d_{x^2-y^2}sp^2$ -орбитали атомов Me . В таком случае для связи между

атомами металла в Me -октаэдре имеются функции d_{3z^2-1} , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} и p_z каждого атома.

Первая молекулярная орбиталь в Me -октаэдре тогда получается, если просто взять сумму d_{3z^2-1} -орбиталей всех шести атомов Me . При всех операциях симметрии октаэдра (включая инверсию) эта орбиталь переходит сама в себя. Другую молекулярную орбиталь можно получить, взяв аналогичную сумму всех d_{xy} -орбиталей (рис. 24.8). Нетрудно заметить, что при вращениях октаэдра эта орбиталь также переходит в себя, в то время как при



Р и с. 24.7. Вывод структуры $\text{NbF}_{2,6}$ из структуры типа NaCl путем удаления атомов, отмеченных кружками.



Р и с. 24.8.

a — одна из молекулярных орбиталей в комплексе $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{4-}$; b — другая молекулярная орбиталь в комплексах $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{4-}$.

инверсии в центре симметрии она меняет свой знак на противоположный.

Наконец, еще две группы (из трех орбиталей каждая) получаются из d_{xz} и d_{yz} -орбиталей всех шести атомов Me . Всего, таким образом, в октаэдре получится $1 + 1 + 3 + 3 = 8$ связывающих орбиталей, которые могут быть заняты 16 электронами. В соединении $\text{TaI}_{2,33} = \text{Ta}_6\text{I}_{14}$ на кластер из атомов Me приходится как раз такое число электронов ($6 \times 5 - 14 = 16$); поэтому оно диамагнитно. Напротив, в соединении $\text{TaCl}_{2,5} = \text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ на 8 молекулярных орбиталей приходится только 15 электронов ($6 \times 5 - 15 = 15$), так что это соединение является парамагнитным. В соединении $\text{Nb}_6\text{I}_{11} = [\text{Nb}_6\text{I}_8]\text{I}_{3/2}$ для полного заполнения восьми молекулярных орбиталей не хватает уже такого большого числа электронов ($24 - 19 = 5$), что в атмосфере водорода и при небольшом повышении температуры внутрь комплексов внедряются добавочные атомы H [15].

24.3. Связи металл — металл в структурах, построенных из октаэдров [MeX₆]

Хотя связь [MeX₆]-октаэдров через общую грань наблюдается во всех соединениях Cs₃Tl₂Cl₉ [20, 21], Cs₃Ti₂Cl₉, Cs₃V₂Cl₉, Cs₃Cr₂Cl₉ [22] и K₃W₂Cl₉ (рис. 24.9) [23, 24], реальное укорочение расстояния Me—Me наблюдается только в соединениях вольфрама (W—W = 2,409 А, в металлическом вольфраме 2,519 А), в то время как в других соединениях расстояние Me—Me имеет нормальную величину (например, Cr—Cr = 3,12 А). При этом соответствующие атомы W смещены из центров октаэдров по направлению к общей грани и соединение K₃W₂Cl₉ диамагнитно, тогда как в структуре Cs₃Cr₂Cl₉ смещение атомов Cr происходит в обратном направлении и это соединение обладает спиновым парамагнетизмом, соответствующим наличию трех неспаренных электронов на атом.

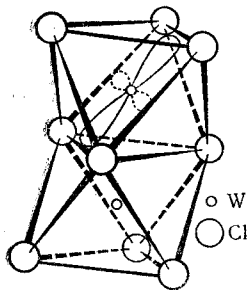


Рис. 24.9. Структура иона [W₂Cl₉]³⁻.

Укорочение межатомного расстояния в ионе [W₂Cl₉]³⁻ и диамагнетизм такого комплекса можно объяснить взаимодействием d_{xy} -, d_{xz} и d_{yz} -орбиталей обоих атомов W. Подобную систему связей можно продолжить в направлении тройной оси иона [Me₂Cl₉]³⁻, что и реализуется в структуре MoBr₃. Октаэдры [MoBr₆]₂ в этой структуре связаны через общие грани в цепи (рис. 24.10, б) [25] с одинаковыми расстояниями Mo—Mo 3,03 А. При этом в решетке цепи расположены так, что атомы Br образуют слои с последовательностью типа АВАВ..., как в случае гексагональной плотнейшей упаковки шаров (если отвлечься от того, что атомы Br в этих слоях смещены по направлению к осям цепей). Отметим, наконец, что расположение атомов Mo в структуре MoBr₃ можно получить из структуры FeCl₃, если в решетке FeCl₃ (рис. 24.10, в) удалить каждый второй атом Fe в слое из атомов железа (рис. 24.10, а) и поместить его посередине между двумя атомами Fe, лежащими один над другим. Упаковка при этом приобретает такой же характер, как в структуре WCl₆ (разд. 19.1), с той разницей, что в направлении оси *c* имеется вдвое больше атомов металла. В структуре MoBr₃ кристаллизуются соединения: MoI₃ [26], TiCl₃, TiBr₃, TiI₃ [27], ZrCl₃, ZrBr₃, ZrI₃, HfI₃ [28], β-RuCl₃ [29], а также Cs₃O [30]. Метастабильная форма NbI₃ тоже кристаллизуется в структуре MoBr₃. На рентгенограмме этого соединения отчетливо видна сверхструктура, которую можно объяснить удвоением периода *a*. Это показывает, что в структуре типа MoBr₃ могут

возникать искажения, однако характер последних не установлен [31].

Если в структуре FeCl₃ атомы металла сместить из их идеальных позиций так, чтобы они образовали отдельные пары, как показано на рис. 24.10, в, то получается структура MoCl₃ [32]. Расстояния Mo—Mo в этой структуре составляют 2,77 и 3,70 А ($r_2/r_1 = 1,33$). Если число таких пар в структуре MoCl₃ уменьшить

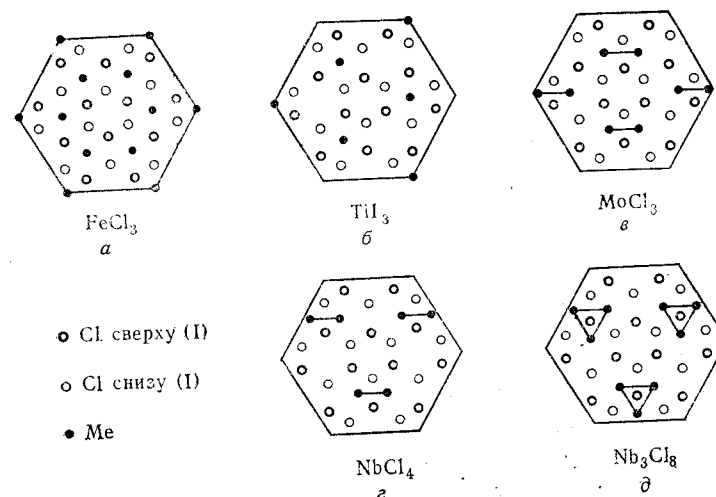


Рис. 24.10. Структуры, производные от FeCl₃ [12].

на 25%, то получится структура NbCl₄ (рис. 24.10, г) [12], в которой кристаллизуются NbI₄, TaI₄ [33] и, возможно, также NbBr₄, TaCl₄ и TaBr₄ [12].

Из структуры NbCl₄ = Nb₂Cl₈ можно вывести структуру NbCl_{2,67} = Nb₃Cl₈. Для этого каждую пару атомов Nb нужно дополнить еще одним атомом Nb до треугольника [34] (рис. 24.10, д), причем расстояния Nb—Nb внутри треугольника равны 2,81 А, а расстояние между атомами Nb соседних треугольников 3,93 А ($r_2/r_1 = 1,40$).

Соединения типа Nb₃Cl₈ могут иметь довольно большую область гомогенности, например NbCl_{2,67}—NbCl_{3,13} и NbBr_{2,67}—NbBr_{3,00} [14], что, вероятно, связано с возможностью легкой замены группы Nb₂ на группы Nb₃.

Связи Me—Me встречаются также в структурах, построенных совершенно иначе, например в структуре рутила. В этом случае

атомы Me могут несколько смещаться по направлению один к другому, образуя атомные пары, межатомные расстояния в которых приведены ниже в табл. 24.2 [35].

Таблица 24.2

Вещество	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	r_2/r_1	Число d -электронов у металла
TiO ₂	2,959	2,959	1	0
VO ₂	2,65	3,10	1,17	1
NbO ₂	2,80	3,20	1,14	1
MoO ₃	2,50	3,10	1,24	2
WO ₃	2,49	3,08	1,24	2
TcO ₂	(2,48)	(3,06)	(1,24)	3
ReO ₂	(2,49)	(3,08)	(1,24)	3

Примечание:
Значения в скобках—оценочные.

25

Сплавы

В разд. 9.2 уже было отмечено, как трудно объяснить кристаллическую структуру металла, исходя из данных о его электронном строении. В еще большей степени это относится к сплавам, исследование которых в основном сводится к описанию большого числа обнаруженных фаз [1—3]. Поэтому в данной главе будет приведен лишь сжатый обзор типичных структур для бинарных систем.

25.1. Твердые растворы и сверхструктура

25.1.1. Сплавы Cu-Au

Поскольку Cu и Au кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке, а межатомные расстояния в них различаются лишь на 14% (1,28 и 1,44 Å), то (при достаточно высокой температуре) Cu и Au образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. При этом постоянная решетки линейно изменяется в зависимости от состава, что является, по Вегарду, общим свойством твердых растворов (*правило Вегарда*).

При высокой температуре атомы Cu и Au в сплаве статистически распределены по узлам кубической гранецентрированной решетки. При медленном охлаждении (или отжиге) при соответствующей температуре распределение атомов Cu и Au в сплаве становится упорядоченным,

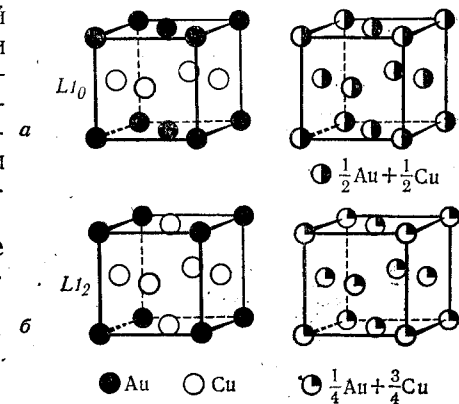


Рис. 25.1. Высоко- и низкотемпературные формы сплавов.
а — AuCu; б — AuCu₃.

в этом случае говорят о появлении *сверхструктуры*, образование которой облегчается с увеличением содержания меди. Структура, приведенная на рис. 25.1, а, соответствует составу CuAu . В этом случае кристалл CuAu состоит из чередующихся слоев из атомов Cu и Au , имеющих одно и то же строение (тип $L1_0$). В силу различия в размерах атомов Cu и Au кристалл теряет свою кубическую симметрию и становится тетрагональным с отношением осей $c/a = 0,932$. При дальнейшем добавлении атомов Cu атомы Au сначала чисто статистически замещаются атомами Cu , однако затем начинает преобладать процесс замещения атомов Au , расположенных в центрах граней ячеек. При составе $\text{Cu} : \text{Au} = 3 : 1$, возникает структура, приведенная на рис. 25.1, б, которая снова является кубической (тип $L1_2$).

Статистическое распределение атомов, свойственное высоким температурам, часто можно стабилизировать при комнатной температуре путем закалки. Поэтому технологические свойства сплавов зависят от их термообработки.

В структуре CuAu (тип $L1_0$) кристаллизуются LiBi , NaBi , а также ряд сплавов типа

MeTi с $\text{Me} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Hg}$,

MePd с $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Fe}$,

MePt с $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Fe}, \text{Ni}$.

В структуре Cu_3Au (тип $L1_2$) кристаллизуются:

Ni_3Me с $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pt}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$;

Pt_3Me с $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ag}$;

Pb_3Me с $\text{Me} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Y}$, лантаниды;

Me_3Al с $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Co}, \text{Ni}$;

Me_3U с $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$;

Me_3Pt с $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}$;

Me_3 (лантанид) с $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{In}, \text{Tl}$ [3].

25.1.2. Сплавы Fe-Al [4]

Система $\text{Fe}-\text{Al}$ является более сложной. При низких температурах образование ряда непрерывных твердых растворов в этом случае уже невозможно, так как Fe при комнатной температуре кристаллизуется в кубической объемноцентрированной, а Al в кубической гранецентрированной решетке. В области от 0 до 25% Al закаленные образцы сплавов $\text{Fe}-\text{Al}$ имеют объемноцентрированную решетку железа со статистическим распределением атомов Al . В области от 25 до 50 ат. % Al распределение атомов Al уже

не вполне статистическое. В этом случае атомы Fe занимают позиции a, b в решетке, приведенной на рис. 25.2, в то время как атомы Al статистически распределяются между позициями c и d той же решетки. Полностью упорядоченная структура (типа CsCl) с атомами Fe в позициях a, b и атомами Al в позициях c, d наблюдается лишь при составе FeAl .

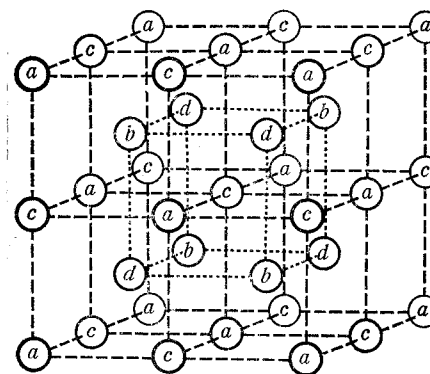


Рис. 25.2. Замещение позиций в системе $\text{Fe}-\text{Al}$ (см. текст).

Следует отметить, что в тщательно отожженных образцах в системе $\text{Fe}-\text{Al}$ статистическое распределение атомов имеет место в области 0—18 ат. % Al , после чего атомы Al начинают концентрироваться в позициях c так, что при составе $\text{Fe}_3\text{Al} \sim 95\%$ всех атомов Al располагаются в этих позициях и сплав приобретает структуру типа Li_3Bi . Лишь при дальнейшем добавлении Al интенсивнее занимают позиции d , частично даже за счет атомных позиций c . При 38 ат. % Al атомы Al едва ли находятся в положениях a и b ; они статистически распределяются между положениями c и d . Для состава FeAl (как и при повышенных температурах) снова достигается устойчивое распределение (Fe на a и b , Al на c и d) структуры типа CsCl .

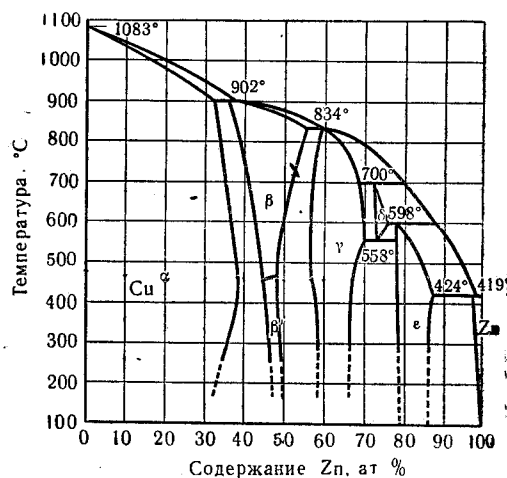
Упорядоченные сверхструктуры Fe_3Al (тип Li_3Bi или DO_3) имеют также фазы типа сплавов $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$, $\beta\text{-Cu}_3\text{Sb}$, Li_3Hg , Mg_3La , Mg_3Pr и H_3La [3].

25.2. Фазы Юм-Розери

Рассмотрим приведенную на рис. 25.3 диаграмму состояния системы $\text{Cu}-\text{Zn}$, которая разделяется на пять однофазных областей (от α до η) и четыре двухфазные области (при этом δ -фаза не рассматривается, так как она появляется только при повышенной температуре).

α -Фаза в этой системе имеет кубическую гранецентрированную решетку, как и чистая медь, где до 37% всех атомов Cu могут статистически замещаться атомами Zn . За двухфазной областью следует β -фаза, область гомогенности которой при низких температурах незначительна и которая содержит Zn несколько меньше, чем этого требует состав CuZn . При низких температурах отожженные образцы β -фазы имеют структуру CsCl , где позиции типа

(000) заняты исключительно атомами Cu, в то время как позиции типа $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ заняты как атомами Zn, так и атомами Cu. Такое распределение атомов сохраняется вплоть до температуры 100°, выше которой атомы Zn начинают появляться также в позициях первого типа, пока при температуре выше 470° распределение



Р и с. 25.3. Диаграмма состояния системы Cu—Zn [1].

атомов Cu и Zn не становится вполне статистическим. γ -Фаза стабильна при 58—67 ат. % Zn. Ее структуру можно вывести из структуры CsCl, объединив $3 \times 3 \times 3 = 27$ ячеек последней структуры в одну большую кубическую элементарную ячейку и удалив атомы в вершинах (000) и в центре $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ этой ячейки так, что в ней останется 52 атома и, следовательно, идеальный состав γ -фазы будет $\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{32} = \text{Cu}_5\text{Zn}_8$ с 61,5 ат. % Zn.

ϵ - и η -Фазы представляют собой гексагональные плотнейшие упаковки, но с различными постоянными решетки и различным соотношением осей. ϵ -Фаза стабильна в области 78—86 ат. % Zn, так что ее состав примерно соответствует формуле CuZn_3 с 75 ат. % Zn.

Кристаллические структуры этих трех фаз характерны для сплавов, состоящих из элементов группы железа и элементов I—IV групп периодической системы (от меди до группы германия, включая алюминий и кремний).

В 1926 г. Юм-Розери [5] показал, что появление указанных выше фаз связано с определенным соотношением между числом валентных электронов и числом атомов в «формульной единице» кристалла, если считать элементы группы железа нуль-валент-

ными, а другим элементам приписать валентность группы, к которой они принадлежат.

Таблица 25.1

Фазы Юм-Розери

Кубическая гранецентрированная (21 : 14)	Структура γ -латуни (21 : 13)	Гексагональная плотнейшая упаковка шаров (21 : 12)
CuBe; Zn AgMg; Zn, Cd AuMg; Zn, Cd	Cu_5Zn_8 ; Cd_3 , Hg_3 Ag_5Zn_8 ; Cd_3 , Hg_3 Au_5Zn_8 ; Cd_3	CuZn_3 ; Cd_3 AgZn_3 ; Cd_3 AuZn_3 ; Cd_3
Cu_3Al ; Ga, In Ag_3Al ; In	Cu_3Al_4 ; Ga_4 , In_4 Ag_3In_4 Au_3In_4	Cu_3Si ; Ge, Sn Ag_3Sn Au_3Sn
Cu_5Si ; Sn	$\text{Cu}_{21}\text{Si}_8$; Sn_8	Ag_5Al_3 Au_5Al_3
AlFe; Co, Ni InNi; Pd	$\text{Zn}_{21}\text{Mn}_5$; Fe_5 , Co_5 , Ni_5 , Rh_5 , Pd_5 , Pt_5 $\text{Be}_{21}\text{Ni}_5$; Pt_5	

Примечание:

После точки с запятой указаны элементы, которые могут замещать элементы, стоящие в формуле на втором месте.

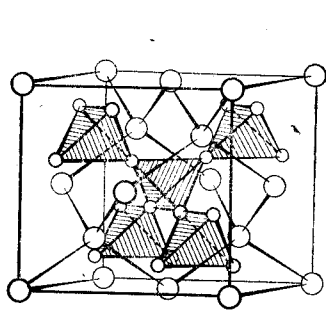
В табл. 25.1 приведены некоторые типичные фазы Юм-Розери. Как видно из этой таблицы, для β -фаз это соотношение равно $21 : 14 = 3 : 2$, для γ -фаз — $21 : 13$, а для ϵ -фаз — $21 : 12$. Так, на формульную единицу Cu_3Al приходится $3 \times 1 + 3 = 6$ электронов и $3 + 1 = 4$ атома, и аналогично на $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ приходится $5 \times 0 + 21 \times 2 = 42$ электрона и $5 + 21 = 26$ атомов. Впрочем, это правило не является строгим, так как рассмотренные фазы CuZn и CuZn_3 располагаются не внутри областей существования β - и ϵ -фаз, а лишь вблизи них. Следует также упомянуть и о том, что при соотношении $21 : 14$ наряду с кубической объемноцентрированной решеткой (или вместо нее) иногда появляются две сложные структуры, называемые μ - и ξ -фазами. Теоретическое рассмотрение связи в фазах Юм-Розери на основе метода ВС было принято Полингом [6]. Однако, как бы ни описывалась связь в фазах Юм-Розери, само правило в конечном счете выражает лишь то, что между числом атомов в элементарной ячейке кристалла и их положением в периодической системе существует простое соотношение, которое аналогично выражению закона гидридного смещения [7] или правилу Гримма — Зоммерфельда [8] для алмазоподобной решетки.

25.3. Фазы Лавеса

Многие интерметаллические соединения с общей формулой AB_2 кристаллизуются в одной из трех близких структур:

- 1) кубической структуре $MgCu_2$ (тип С 15);
- 2) гексагональной структуре $MgZn_2$ (тип С 14);
- 3) гексагональной структуре $MgNi_2$ (тип С 36) [9].

В структуре $MgCu_2$ атомы Mg образуют решетку типа алмаза, подобно атомам Ca и половине атомов F структуры CaF_2 (рис. 25.4). При этом атомы Cu образуют тетраэдры, центры которых занимают позиции второй половины атомов F в структуре CaF_2 (ср. рис. 14.1). Эти тетраэдры расположены так, что их вершины направлены к пустым октантам элементарной ячейки структуры CaF_2 , порождая вторую систему таких же тетраэдров (рис. 25.4).



○ Mg ○ Cu

Рис. 25.4. Структура $MgCu_2$.

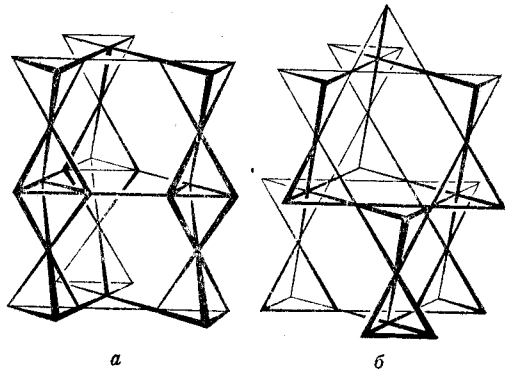


Рис. 25.5.

a — связь тетраэдров цинка в структуре $MgZn_2$; *b* — связь тетраэдров меди в структуре $MgCu_2$.

В итоге каждый атом Mg окружен четырьмя атомами Mg на расстоянии $[\sqrt{3}/4]a = 0,4325a$ и $4 \times 3 = 12$ атомами Cu на расстоянии $0,4145a$, так же как и каждый атом Cu окружен 6 атомами Mg на таком же расстоянии и 6 атомами Cu на расстоянии $[\sqrt{2}/4]a = 0,3535a$. Таким образом, координационные числа равны: $4 + 12 = 16$ для Mg и $6 + 6 = 12$ для Cu, причем расстояние Mg—Cu $0,4145a$ на 5,5% больше, чем среднее из расстояний Cu—Cu и Mg—Mg, равное $(0,3535 + 0,4325)a/2 = 0,393a$. Аналогично расстояние Mg—Mg на 22% больше, чем расстояние Cu—Cu.

В структуре $MgZn_2$ атомы Mg образуют решетку типа вюртцита (рис. 25.5, *a*), а атомы Zn — каркас из тетраэдров, однако с той разницей, что тетраэдры связаны как вершинами, так и общими

гранями. Связь тетраэдров в структурах $MgCu_2$ и $MgZn_2$ приведена на рис. 25.5, причем на рис. *a* вертикально расположена ось *c*, а на рис. *b* — телесная диагональ элементарной ячейки.

В структуре $MgNi_2$ в направлении оси *c* закономерно чередуются оба типа тетраэдров. Нетрудно заметить, что в фазах Лавеса размеры атомов A и B относятся как $\approx 1,2 : 1$, хотя возможны и небольшие вариации в интервале 1,1—1,4 [9, 10]. Как видно из табл. 25.2, в фазах Лавеса встречаются элементы почти всех групп периодической системы, причем некоторые элементы, такие, как Mg, V и Bi, могут занимать как позиции A, так и позиции B. Поэтому атомную структуру этих фаз трудно связать с их электронным строением.

Таблица 25.2

Бинарные фазы Лавеса по данным [3, 5, 11, 11a]

B	Тип $MgCu_2$ A	Тип $MgZn_2$ A	Тип $MgNi_2$ A
V_2	Zr, Hf, Ta	Zr	
Cr_2	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	Ti, Zr, Hf, Ta	Hf
Mo_2	Zr, Hf		Hf
W_2	Zr, Hf		
Mn_2	Y, лантаниды, U, Pu	Sc, лантаниды, Th, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	Hf
Tc_2		Sc, лантаниды, Zr, Hf	
Re_2		Sc, Y, лантаниды, Th, U, Pu, Zr, Hf	
Fe_2	Y, лантаниды, U, Pu, Zr, Hf	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W	
Ru_2	Лантаниды, Th, Pu	Sc, Y, лантаниды, Zr	
Os_2	Лантаниды, Th, U	Лантаниды, Pu, Zr, Hf	
Co_2	Y, лантаниды, U, Pu, Zr, Hf, Nb, Ta	Ta	
Rh_2	Ca, Sr, Ba, Y, лантаниды		
Ir_2	Ca, Sr, лантаниды, Th, U, Zr	Zr	
Ni_2	Sc, Y, лантаниды, Pu	U, Zr	Mg
Pd_2	Ca, Sr, Ba		
Pt_2	Li, Na, Ca, Sr, Ba, Y, лантаниды		U
Li_2		Ca	
Na_2		K	
Cu_2	Mg	Cd	
Ag_2	Na		
Au_2	Na, Pb, Bi		
Be_2	Ti, Nb, Ta, Cu, Ag	V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe	
Mg_2	Лантаниды, Th	Ca, Sr, Ba, Er	Th
Zn_2	Pu, Zr, Hf	Mg, Ti	Hf, Nb
Cd_2		Ca	
Al_2	Ca, Sc, Y, лантаниды, U, Nb, Pu	Zr, Hf	
Pb_2		K	
Bi_2	K, Rb, Cs		

26

Стекла

26.1. Определение стеклообразного состояния

Определить понятие стеклообразное состояние не просто, поскольку между стеклом и жидкостью, с одной стороны, и между стеклом и кристаллом, с другой, имеется непрерывный переход. По-видимому, лучше всего называть стеклом твердое вещество с достаточно плотной упаковкой атомов, в котором при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок.

Удобно различать стекла в узком смысле этого слова, возникающие при затвердевании расплавов (например, обычное силикатное стекло), и стекла в широком смысле слова, которые получаются в результате других процессов, таких, как конденсация паров на охлаждаемых поверхностях (стеклообразный As) или электролиз (взрывчатая Sb).

26.2. Причины стеклообразования

26.2.1. Стекла с пространственной сетчатой структурой

Основываясь на работах Таммана [1] и Гольдшмидта [2], Захариазен связал процесс стеклообразования с возможностью образования неупорядоченной трехмерной структуры [3]. На рис. 26.1 схематично показано, как Захариазен представлял себе различие между упорядоченной кристаллической и неупорядоченной стеклообразной структурами. Захариазен полагал, что в случае чистого окисла стеклообразование связано со следующими условиями:

- 1) атом кислорода должен быть связан не более чем с двумя другими атомами (M);
- 2) координационное число x атомов должно быть мало;
- 3) координационные полиэдры $[MO_x]$ соседних атомов M должны иметь общими только вершины, но не ребра или грани;
- 4) в случае трехмерной структуры по крайней мере три вершины любого полиэдра $[MO_x]$ должны быть общими с полиэдрами соседних атомов M.

Этим условиям удовлетворяют такие окислы, как B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , которые действительно все являются стеклообразующими.

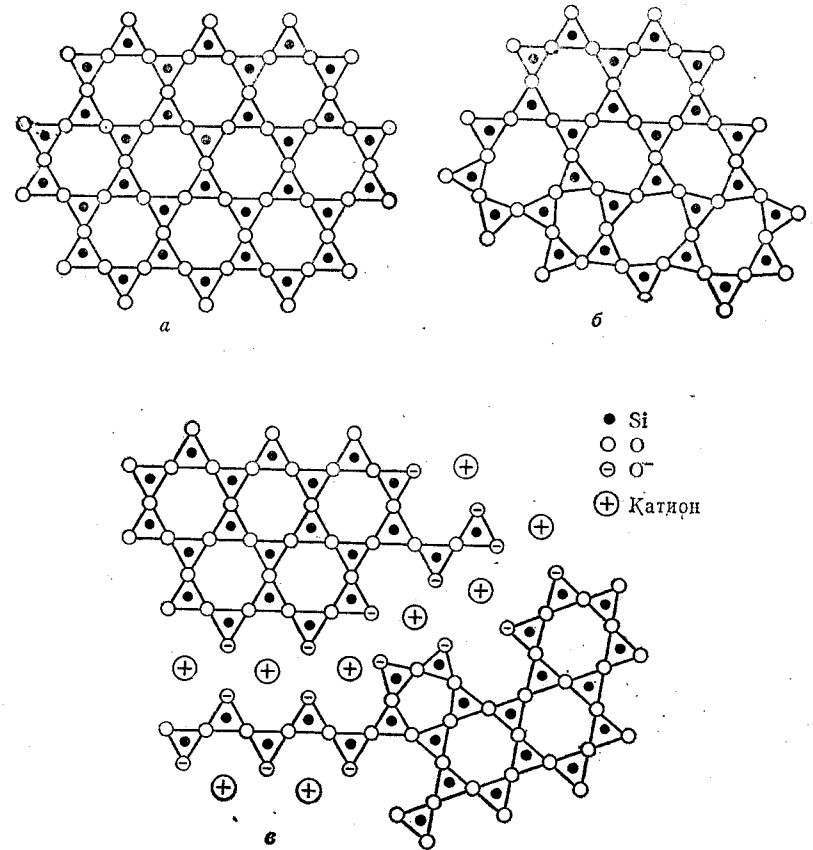
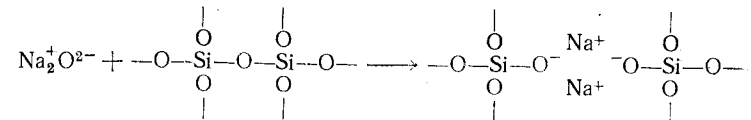


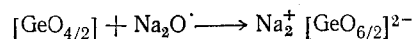
Рис. 26.1. Схематическое двумерное изображение кристаллической (а), стеклообразной (б) и стеклообразной с модификатором структуры SiO_2 (в) [35].

Отметим, что технически важные силикатные стекла наряду с SiO_2 содержат большое количество таких основных окислов, как Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , и нейтральных окислов, таких, как Al_2O_3 (называемых модификаторами). Роль этих окислов заключается в том, что в расплаве они отдают свой кислород



способствуя разрыву кремнекислородного каркаса и нарушению дальнего порядка, вследствие чего точка размягчения стекла понижается от примерно 1500° для чистого кварцевого стекла до 400—800° для технических силикатных стекол.

Следует, однако, иметь в виду, что условия стеклообразования Захариазена имеют лишь ограниченную область применения. Так, TeO_2 с примесью Li_2O образует стекло, в котором большинство атомов Te окружено шестью атомами O [4, 5]. Такое же значение координационного числа наблюдается для атомов Ge и Ga в окисных стеклах GeO_2 и Ga_2O_3 при добавлении примерно 10 мол. % окиси щелочного металла, что объясняется модифицирующим действием окисла Me_2O по схеме

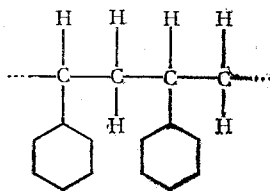


26.2.2. Стекла с цепной структурой

Большое количество модификатора приводит к разрыву такого числа мостиков $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, что образование трехмерной стеклообразной структуры становится уже невозможным.

Так, в стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ возникают плоские сетки, где каждый атом Si связан с тремя мостиковыми атомами O. Аналогичным образом метасиликат состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ образует стекло, построенное, вероятно, из отдельных цепей, сложным образом скрученных и перепутанных между собой.

Заметим в связи с этим, что к стеклам с цепными структурами принадлежат многие органические высокополимерные соединения, как, например, полистирол



26.2.3. Стекла, состоящие из смеси молекул различной формы

Известно, что расплав состава $58\text{Na}_2\text{O} \cdot 42\text{SiO}_2$ затвердевает в виде стекла, которое состоит, вероятно, из смеси коротких цепей и отдельных колец. Построенные аналогичным образом фосфатные стекла, например состава $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{20}$, растворимы в воде и в этом случае методом бумажной хроматографии действительно можно обнаружить смесь цепей и колец [6—8].

26.2.4. Стекла из одинаковых молекул, упаковка которых в кристаллическую решетку затруднена

Температура плавления толуола -95° очень низка по сравнению с температурой плавления бензола $+6^\circ$, что связано с очевидной трудностью образования регулярной структуры из плоских бензольных колец с присоединенными к ним алифатическими группами. Толуол же при закалке жидким воздухом затвердевает в виде стекла. Таким же образом возникают стекла при быстром охлаждении разветвленных углеводородов или при охлаждении смесей расплавленных нитратов, карбонатов или сульфатов [9]. При этом, например, в системе $\text{KNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ область стеклообразования лежит при 53—70 мол. % KNO_3 [10].

26.3. Микроструктура стекол

При плавлении стекол в зависимости от состава и определенных примесей (например, SO_4^{2-}) иногда наблюдается опалесценция; причина такого явления — в микроструктуре стекла. Как было показано путем изучения рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, а также при помощи электронной микроскопии, многие стекла, которые невооруженному глазу кажутся прозрачными, на самом деле имеют неоднородности различного размера вплоть до границы различимости ($\sim 20 \text{ \AA}$). В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ этих неоднородностей нет у чистого SiO_2 , у дисиликата состава $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и у метасиликата Li_2SiO_3 . В промежуточных областях, а также при большом содержании Li_2O количество неоднородностей увеличивается по мере удаления от этих границ. Как показывают при этом данные химического анализа, как сами неоднородности, так и среда, в которой они находятся, имеют состав, близкий к составу граничных фаз: SiO_2 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и Li_2SiO_3 [11].

Таким образом, строго гомогенная структура стекла возможна только при определенном составе (как и в случае кристаллов), и, следовательно, такое стекло имеет лишь незначительную область существования. Поэтому широкие возможности варьирования состава силикатного стекла, вероятно, обусловлены не столько нерегулярностью расположения атомов, сколько возможностью сосуществования в образце двух разных фаз [12—14].

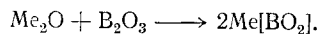
В частности, одна из таких фаз может оказаться кристаллической, а другая — аморфной. Так, при исследовании стекла состава $58\text{MgO} \cdot 42\text{P}_2\text{O}_5$ отчетливо обнаруживается кристаллическая фаза, которая, вероятно, имеет состав $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ [15].

26.4. Специальные стекла

26.4.1. Стекла, образуемые окисью бора

Как чистый борный ангидрид, так и его смеси со многими другими окислами (в расплаве) легко образуют стекла, координация атома бора в которых недавно была изучена с помощью ИК-спектроскопии и методом ядерного магнитного резонанса [16].

В B_2O_3 каждый атом бора окружен тремя атомами O по равностороннему треугольнику, а каждый атом O связывает два атома B. При добавлении до 30 мол. % окисла щелочного металла избыточные ионы O^{2-} повышают координационное число бора до 4.



Однако при дальнейшем добавлении окисла щелочного металла (до 50 мол. %) число тетраэдров BO_4 остается примерно постоянным, а затем опять уменьшается так, что при 70 мол. % Me_2O [что несколько больше, чем его содержание в $Me_4(B_2O_3)_3$] все атомы бора снова принимают координационное число 3.

26.4.2. Свинцовые стекла

Катионы многовалентных элементов имеют тенденцию к образованию в стеклах характерных для них координационных полиэдров. К таким катионам относятся, в частности, Mg^{2+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} . При этом чем активнее катион стремится окружить себя атомами кислорода, тем меньше он способен играть роль модификатора и тем больше он приближается к роли атома-сеткообразователя. Поэтому такие катионы иногда называют *промежуточными*.

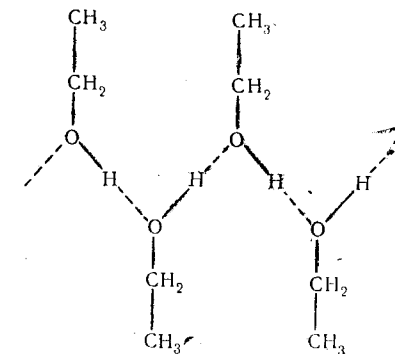
Особенно интересны стекла, содержащие катионы Pb^{2+} . Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что содержание PbO в бинарных стеклах может быть довольно высоким, например до 67 мол. % PbO в SiO_2 , до 77 мол. % PbO в B_2O_3 и до 62 мол. % PbO в P_2O_5 . Поэтому следует сделать заключение, что хотя окись свинца при обычных условиях не может быть получена в виде стекла, однако в присутствии таких окислов, как SiO_2 и B_2O_3 , атомы Pb могут играть роль сеткообразователей.

Как было показано методом ЯМР [16], при небольших концентрациях окиси свинца в системе $PbO-B_2O_3$ PbO играет роль модификатора (подобно окислам щелочных металлов) и кислород PbO используется для достройки треугольников $[BO_3]$ до тетраэдров $[BO_4]$. Однако начиная с 15 мол. % PbO число тетраэдров $[BO_4]$ в системе $PbO-B_2O_3$ становится меньше, так что

при 50 мол. % относительное число этих тетраэдров составляет только 50% и уменьшается в еще большей степени при дальнейшем добавлении PbO .

26.4.3. Стекла с водородными мостиковыми связями

Молекулы, которые могут быть связаны между собой мостиковыми водородными связями, легко образуют стекла. Так, при охлаждении этилового спирта твердой уголекислотой возникает стекло, которое состоит из молекул C_2H_5OH , связанных мостиковыми водородными связями [17].



Свободное вращение вокруг каждого водородного мостика приводит к образованию нерегулярной структуры, необходимой для стеклообразного состояния. Вода в стеклообразном состоянии может быть получена лишь с трудом (путем резкого охлаждения жидким воздухом). Однако добавление к ней специальных веществ, образующих с молекулами воды мостиковые водородные связи и способствующих разупорядочению структуры, облегчает возникновение стекла. Известно, что стекла легко образует концентрированная серная кислота, концентрированная фосфорная кислота или концентрированный раствор сахара. Имеются другие аналогичные соединения, образующие в твердой фазе стекло. К ним относятся, например, гликоль, глицерин и содержащий воду фенол.

26.4.4. Металлы и соли в стеклообразном состоянии

При конденсации паров галогенидов щелочных металлов или паров металла на поверхностях с температурой $20^\circ K$ и при некоторых специальных условиях продукты конденсации можно получить в стеклообразном состоянии. Так, в виде стекла могут быть получены KI с 10% KF или Sn с небольшим количеством Cu.

Висмут получается стеклообразным при промежуточном испарении Ga и остается в таком состоянии стабильным до комнатной температуры [18]. CuCl, AgCl, AgBr ведут себя при конденсации так же, как галогениды щелочных металлов, однако TlCl, TlBr сами по себе образуют аморфный налет (TlBr и TlI кристаллизуются лишь при 110 и 140 °К соответственно), что, вероятно, в отличие от галогенидов Cu и Ag связано со склонностью Tl к образованию сложных решеток, таких, например, как слоистая структура TlI (ср. разд. 12.4) [19].

26.5. Халькогенидные стекла

Под халькогенидными стеклами обычно понимают такие, в которых роль кислорода играет S, Se или Te, хотя халькогены сами по себе также способны образовывать стекла.

26.5.1. Халькогены в стеклообразном состоянии

Таковыми стеклами являются, например, пластическая сера и стеклообразный селен. Эти модификации состоят из молекул S_n или Se_n различного размера и формы, и с ними можно сравнить такие соединения, как фосфонитрилфторид $(PNF_2)_n$ и фосфонитрилхлорид $(PNCI_2)_n$ [20—22]. Теллур также образует стекло, которое может быть получено при конденсации паров теллура (аналогично элементарным As, Sb, Si и Ge, которые, вероятно, также образуют стекла при конденсации паров в подходящих условиях).

26.5.2. Бинарные халькогенидные стекла

В табл. 26.1 показано, какие соединения типа Me_2X_3 затвердевают в виде стекол при скорости охлаждения примерно

Таблица 26.1

Стеклообразование соединений состава Me_2X_3	Стеклообразование соединений состава Me_2X_3		
	S ₃	Se ₃	Te ₃
P ₂	—	+	?
As ₃	+	+	—
Sb ₃	—	—	—
Bi ₃	—	—	—

Обозначения:

+ стеклообразование;
— нет стеклообразования;
? данные отсутствуют.

200°/сек [23], что соответствует скорости закалки в воде. Характерно, что уменьшение атомного веса как атома Me, так и атома X способствует стеклообразованию, хотя исключением из этого правила является P_2S_3 .

Состав стекол при этом может изменяться в широких пределах [24, 25]. Однако содержание As в системах As—Se и As—S не может превышать 60 ат. %, в то время как область стеклообразного состояния в халькогенидной части системы доходит до 100 ат.% Se и ~90 ат.% S.

26.5.3. Тройные халькогенидные стекла

Тройные халькогенидные стекла обычно получают совместным сплавлением их компонентов [26, 27].

Область стеклообразования в системе As—S—Br приведена на рис. 26.2 [28], где точка 3 имеет примерный состав $As_1S_{1,8}Br_{2,5}$. Это стекло имеет температуру размягчения —60° и при комнатной температуре обнаруживает текучесть воды. При уменьшении содержания галогена температура размягчения стекла повышается, так что для состава $As_1S_{1,5}Br_{0,5}$ (вблизи точки 2) она равна 90°, а для $As_1S_{1,5}$ (точка 1) 200°.

В последние годы получены также тройные халькогенидные стекла, имеющие сравнительно высокую температуру размягчения и хорошо пропускающие инфракрасные лучи [29, 30].

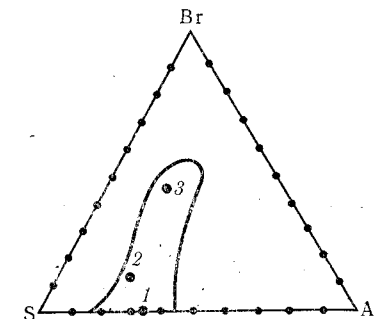
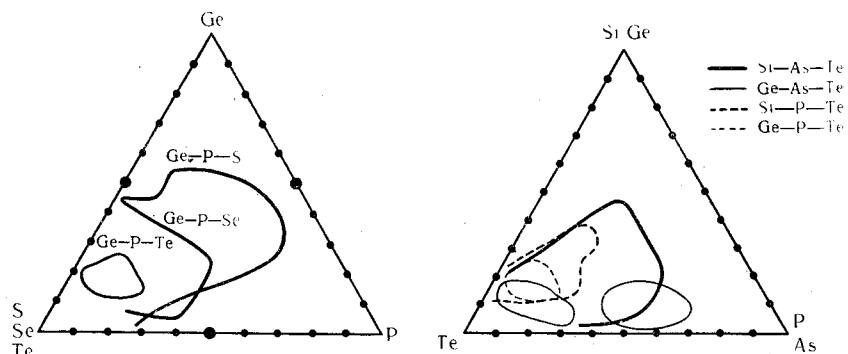


Рис. 26.2. Область стеклообразования в системе As—S—Br [31].

Рис. 26.3 дает возможность сравнить области стеклообразования в системах Ge—P—S, Ge—P—Se и Ge—P—Te, а рис. 26.4 в системах Si—As—Te, Ge—As—Te, Si—P—Te и Ge—P—Te. Как видно из этих рисунков, для образования халькогенидного стекла необходимо достаточно большое количество двухвалентного элемента — халькогена. При этом, как и в случае бинарных систем, с увеличением атомного веса в рядах Si, Ge, Sn и S, Se, Te область стеклообразования уменьшается так, что системы с Sn и Bi имеют лишь небольшую область стеклообразования [31], хотя область стеклообразования в системах с фосфором меньше, чем в системах с мышьяком.

Неожиданным также является стеклообразование в области с большой концентрацией Te, так как в случае бинарных халькогенидных стекол этого не наблюдается.



Р и с. 26.3. Области стеклообразования в системах Ge—P—S, Ge—P—Se и Ge—P—Te [33, 34].

Р и с. 26.4. Области стеклообразования в системах Si—As—Te, Ge—As—Te, Ge—P—Te и Si—P—Te [32, 33].

26.6. Электропроводность в упорядоченных и неупорядоченных структурах

В заключение следует упомянуть о связи между структурой и электропроводностью.

Как видно из кривой радиального распределения в жидком Ge (рис. 12.1), металлическая проводимость в этом случае наблюдается только тогда, когда ближний порядок в расплаве так сильно нарушен, что выделяется лишь максимум (с большой полушириной $\sim 1 \text{ \AA}$), соответствующий первой координационной сфере, причем подобным же образом обстоит дело в случае жидкого Sn (при $\sim 1000^\circ$) [32]. Таким образом, можно считать, что характер проводимости связан не столько с дальним, сколько с ближним порядком, что вполне согласуется с тем фактом, что при плавлении типичных металлов их электропроводность снижается лишь незначительно (примерно до 40%).

Это заключение подтверждается рассмотрением стекол, которые при наличии сходного ближнего порядка довольно близки по своим электрическим свойствам к соответствующим кристаллам. Так, в случае As_2Se_3 ширина запрещенной зоны как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии равна 45 ккал/моль [27]. Напротив, в стеклообразном As и взрывчатой Sb наблюдаются низкие значения проводимости, тогда как ромбические (кристаллические) формы этих веществ обладают металлической проводимостью.

Литература

Литература к главе 1

1. Schoknecht G., Z. Naturf., 12a, 983 (1957).

Литература к главе 2

1. Schrödinger E., Ann. d. Phys., 79, 361, 489, 734 (1926); 80, 437 (1926); 81, 109 (1926).

Литература к главе 3

1. Pauli W., Z. Physik, 31, 765 (1925).
2. Hund F., Z. Physik, 33, 345 (1925).

Литература к главе 4

1. Heitler W., London F., Z. Physik, 44, 455 (1927).
2. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., 53, 1367 (1931).
3. Slater J. C., Phys. Rev., 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931).
4. Hund F., Z. Physik, 51, 759 (1928); 63, 719 (1929).
5. Mulliken R. S., Phys. Rev., 32, 186, 761 (1928); 33, 730 (1929).
6. Pauling L., см. [2]; Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 14, 359 (1928).
7. Mensger S., Diss. Stuttgart (1966).
8. Jucys A., Proc. Roy. Soc. (London), A, 173, 59 (1939).

Литература к главе 5

1. Hückel E., Z. Physik, 60, 423 (1930); 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1938).
2. Pauling L., J. Chem. Soc., 1461 (1948).
3. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca/New York, 1960.
4. Pauling L., Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 18, 293 (1932); J. Chem. Phys., 1, 362 (1933).
5. Thiele J., Ann. Chem., 306, 87 (1899).
6. Ingold C. K., Ingold E. H., Chem. Soc., 1310 (1926).
7. Arndt F., Scholz E., Nachtwey F., Ber., 57, 1903 (1924); Arndt F., Ber., 63, 2963 (1930).
8. Arndt F., Eistert B., Ber., 71, 237 (1938).
9. Eistert B., Tautomerie und Mesomerie, Enke, Stuttgart, 1938.
10. Watson R. E., Freeman A. J., Phys. Rev., 123, 521 (1961).

Литература к главе 6

1. Cromer T., J. Phys. Chem., **61**, 1388 (1957).
2. Ilse F. E., Hartmann H., Z. Phys. Chem., Leipzig, **197**, 239 (1951); Z. Naturf., **6a**, 751 (1951); Hartmann H., Schläfer H. L., Z. Phys. Chem., Leipzig, **197**, 116 (1951); Z. Naturf., **6a**, 754, 760 (1951).

Литература к главе 7

1. Goubeau J., Angew. Chem., **69**, 77 (1957).

Литература к главе 9

1. Hall H. T., Merrill L., Barnett J. D., Science, **146**, 1297 (1964).
2. Jayaraman A., Klement W., jr., Kennedy G. C., Phys. Rev., **131**, 644 (1963).
3. Pauling L., Phys. Rev., **54**, 899 (1938).
- 3a. Pauling L., J. Chem. Soc., 1461 (1948).
36. Pauling L., Die Nature der Chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962; The Nature of Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca/N. Y., 1960.
4. Ganzhorn K., Z. Naturf., **7a**, 291 (1953); **8a**, 330 (1953).
5. Dehlinger U., Theoretische Metallkunde. Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg., 1955.
6. Donohue J., Goodman St. H., Acta Cryst., **18**, 568 (1965).
7. Collin R. L., Acta Cryst., **5**, 431 (1952); **9**, 539 (1956).
8. Vonnegut B., Warren B. E., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2459 (1936).
9. Китайгородский А. И., Хоцянова Т. Л., Стручков М., ЖФХ, **27**, 780 (1953).
10. Schmidt M., Wilhelm E., Angew. Chem., **78**, 1020 (1966); Int. Ed., **5**, 964 (1966).
11. Donohue J., Caron A., Goldisch E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3748 (1961).
12. Caron A., Donohue J., Acta Cryst., **18**, 562 (1965).
13. Abrahams S. C., Acta Cryst., **18**, 566 (1965); **14**, 311 (1961); **8**, 661 (1955).
14. Sands D. E., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1395 (1965).
15. Kutoglu A., Hellner E., Angew. Chem., **78**, 1021 (1966); Int. Ed., **5**, 965 (1966).
16. Marsh R. E., Pauling L., McCollough J. D., Acta Cryst., **6**, 71 (1953).
17. Burbank R. D., Acta Cryst., **4**, 140 (1951).
18. Krebs H., Angew. Chem., **70**, 615 (1958).
19. Krebs H., Drodten P., Müller K. H., Thurn H., unpublished.
20. Hippel A. R., von, J. Chem. Phys., **16**, 372 (1948).
21. De Sando R. J., Lange R. C., J. inorg. nucl. Chem., **28**, 1837 (1966).

22. Foss O., Acta Chem. Scand., **7**, 1221 (1953).
23. Krebs H., Beine H., Z. anorg. allg. Chem., **355**, 113 (1968).
24. Krebs H., Z. Naturf., **12b**, 795 (1957); Z. anorg. allg. Chem., **272**, 288 (1953).
25. Krebs H., Z. anorg. allg. Chem., **265**, 156 (1951).
26. Krebs H., Gruber H. U., Z. Naturf., **22a**, 96 (1967).
27. Thurn H., Krebs H., Angew. Chem., **78**, 1101 (1966); Int. Ed., **5**, 1047 (1966).
28. Hultgren R., Gingrich N. S., Warren B. E., Phys. Rev., **47**, 808 (1935); J. Chem. Phys., **3**, 351 (1935).
29. Brown A., Rundqvist S., Acta Cryst., **19**, 684 (1965).
30. Krebs H., Holz W., Worms K. H., Ber., **90**, 1031 (1957).
31. Johan Z., Chem. Erde., **20**, 71 (1959).
32. Jamieson J. C., Science, **139**, 1291 (1963).
33. Barrett C. S., Cucka P., Haefner K., Acta Cryst., **16**, 451 (1963).
34. Кабалкина С. С., ДАН СССР, **8** (9), 917 (1964).
35. Cucka P., Barrett C. S., Acta Cryst., **15**, 865 (1962).
36. Stöhr H., Z. anorg. allg. Chem., **242**, 138 (1939).
37. Krebs H., Steffen R., Z. anorg. allg. Chem., **327**, 224 (1964).
38. Krebs H., Angew. Chem., **65**, 293 (1953).
39. Hilsch R., in Non-Crystalline Solids, Fréchet V. D., John Wiley Sons Inc., 1960, стр. 351.
40. Mensger S., Diss. Stuttgart (1966).
41. Krebs H., Acta Cryst., **9**, 95 (1956).
42. Boehm H. P., Hofmann U., Z. anorg. allg. Chem., **278**, 58 (1955); Laves F., Baskin Y., Z. Krist., **107**, 337 (1956).
43. Bacon G. E., Acta Cryst., **4**, 558 (1951); Franklin R. E., Acta Cryst., **4**, 253 (1951).
44. Kumar Dutta A., Phys. Rev., **90**, 187 (1953).
45. Wentorf R. H., Kasper J. S., Science, **139**, 338 (1961).
46. Jamieson J. C., Science, **139**, 762, 845 (1961).
47. Barnett J. D., Bennion R. B., Hall H. T., Science, **141**, 1041 (1963); Rev. Sci. Instr., **35**, 175 (1964).
48. Lark-Horowitz K. et al., Phys. Rev., **69**, 258 (1946); Ringer W., Welker H., Z. Naturf., **3a**, 20 (1948).

Литература к главе 10

1. Zintl E., Angew. Chem., **52**, 1 (1939); Laves F., Naturw., **29**, 241 (1941); Diskussion der Bindungs, Krebs H., Acta Cryst., **9**, 95 (1956).
2. Siehe Zusammenstellung von McMasters O. P., Gschneider K. A., jr., in Waber J. T., Chiotti P., Miner W. N., Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, J. M. D. Special Report № 13; Am. Inst. of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., Edwards Brothers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1964, s. 93, Gschneider K. A., jr. Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton N. Y., 1961.
3. Piermarini G. J., Weir G. E., J. Research Natl. Bur. Std., A **66**, 325 (1962); **68**, 105 (1964).
4. Pistorius C. W. F. T., Nature, **201**, 1321 (1964); **204**, 467 (1964) J. Phys. Chem. Sol., **25**, 1477 (1964).
5. Евдокимова В., Верещагин Л. Ф., Ж. эксп. и теорет. физики, **16**, 855 (1963); Физ. твердого тела, **4**, 1438 (1963).

6. Spicer W. E., Sommer A. H., White J. G., Phys. Rev., **115**, 57 (1959).
7. Wentorf R. H., Kasper J. S., Science, **139**, 762, 845 (1961).
8. Minomura S., Drickamer H. G., J. Phys. Chem. Sol., **23**, 451 (1962).
9. Bates C. H., White W. B., Roy R., Science, **137**, 993 (1962).
10. Mariano A. M., Science, **142**, 672 (1963).
11. Banus M. D., Hanneman R. E., Strongin M., Gooen K., Science, **142**, 662 (1963).
12. Jayaraman A., Newton R. C., Kennedy G. C., Proc. Intern. Congr. on Diamonds in Industry, Paris, 1962.
13. Hoppe R., Bull. Soc. Chim. France, 1115 (1965).
- 13a. Keller C., pers. Mitt.
14. Gattow G., Zemann J., Z. anorg. allg. Chem., **279**, 324 (1955).
15. Boon J. W., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **63**, 32 (1944).
16. Geller S., Wernick J. H., Acta Cryst., **12**, 46 (1959).
17. Stegherr A., Wald F., Eckerlin P., Z. Naturf., **16a**, 130 (1961).
18. Dyer L. D., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1499 (1954).
19. Hockings E. F., White J. G., Acta Cryst., **14**, 328 (1961).
20. Blasse G., Z. anorg. allg. Chemie, **326**, 44 (1963).
21. Kasper J. S., Prenner J. S., Acta Cryst., **7**, 24 (1954).
22. Parthé E., Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon & Breach Science Publ., N. Y., London, 1964.
23. Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников. Л., Изд. ЛГУ, 1963.
24. Folberth O. G., Pfister H., Acta Cryst., **14**, 325 (1961).
25. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Кошкин В. М., Белова Е. К., ДАН СССР, **137**, 68 (1961).
26. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A. D., Störger G., Z. anorg. allg. Chem., **271**, 153 (1953).
27. Hahn H., Klingler W., Z. anorg. allg. Chem., **259**, 135 (1949).
28. Goodyear J., Steigmann G. A., Acta Cryst., **16**, 946 (1963).
29. Hahn H., Frank G., Klingler W., Störger A. D., Störger G., Z. anorg. allg. Chem., **279**, 241 (1965).
30. Hahn H., Frank G., Klingler W., Z. anorg. allg. Chem., **279**, 271 (1955).
31. Flahaut J. et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 102 (1961); Compt. Rend., **256**, 427 (1963); **257**, 1530 (1963).

Литература к главе 11

1. Goldschmidt V. M., Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 1263 (1927); Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente, VII Sk. Norske Vid.-Akad. Oslo, Math. Nat. Kl., № 2 (1926).
2. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca/N. Y., 1960.
3. Geller S., Acta Cryst., **10**, 248 (1957).
4. Madelung E., Phys. Z., **19**, 524 (1918).
5. Naor P., Bull. Res. Council Israel, **3**, 439 (1954); Z. Krist., **110**, 112 (1958); vgl. auch Bertaut F., C. R. Acad. Science Paris, **239**, 234 (1954); Fumi F. G., Tosi M. R., Phil. Mag. [8], **2**, 284 (1957); Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem., **283**, 196 (1956); **291**, 4 (1957); Zusammenfassende Literatur siehe: Ladd M. F. C., Lee W., Lattice Energies and Related Topics, Progress in Solid State Chemistry, **1**, 37 (1964).

6. Born M., Landé A., Verh. Dtsch. Phys. Ges., **20**, 210 (1918); **21**, 533 (1919).
7. Zachariasen W. H., Z. Krist., **80**, 137 (1931). Значения ионных радиусов см. также: а) Ahrens L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, **2**, 155 (1952); б) Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5237 (1954) (радиусы редких земель); в) Efremov N., Bull. Am. Phys. Soc. [2], **1**, 203 (1956) (радиусы актинидов); г) van Santen J. H., van Wieringen J. S., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **71**, 420 (1952); д) Hush N. S., Pryce M. H. L., J. Chem. Phys., **28**, 244 (1958) (радиусы переходных металлов); е) Korde E., Z. Krist., **115**, 169 (1961); ж) Fumi E. G., Tosi M. R., Phys. Chem. Solids, **25**, 31, 45 (1964) (радиусы щелочных галогенидов).
8. Fock V., Petrashen M. J., Phys. Z. USSR, **8**, 547 (1935); Brown F. W., Phys. Rev., **44**, 214 (1933).
9. Krebs H., Weyand H., unveröffentlicht.
10. Krebs H., Acta Cryst., **9**, 95 (1956).

Литература к главе 12

1. Schubert K., Fricke H., Z. Metallk., **44**, 457 (1953).
- 1a. Krebs H., Angew. Chem., **70**, 615 (1958).
2. Müller H. K. F., Hendus H., Z. Naturf., **12a**, 102 (1957).
3. Krebs H., Weyand H., Haucke M., Angew. Chem., **70**, 466 (1958).
4. Krebs H., Lazarev V. B., Winkler L., Z. anorg. allg. Chem., **352**, 277 (1967).
5. Kafalas J. A., Science, **143**, 952 (1964).
6. Parthé E., Schob O., et al., Acta Cryst., **19**, 214 (1965); Naturw., **52**, 155 (1965).
7. Kafalas J. A., Gatos H. C., Lavine M. C., Banus M. D., J. Phys. Chem., Solids, **23**, 159 (1962).
8. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., **74**, 21 (1940).
9. Kasper J. S., nicht veröffentlicht.
10. Aurivillius K., Acta Chem. Scand., **10**, 852 (1956).

Литература к главе 13

1. Wentorf R. H., J. Chem. Phys., **26**, 956 (1957).
2. Atoji M., Lipscomb W. N., Acta Cryst., **7**, 597 (1954).
3. Kay M. J., Acta Cryst., **14**, 80 (1961).
4. Vgl. Übersichtartikel von Kjekshus A., Pearson W. B., Progr. Solid State Chem., **1**, 83 (1964).
5. Klemm W., Naturw., **37**, 150 (1950).
6. Vgl. Rundqvist S., Binary Transition Metal Phosphides. Arkiv för Kemi, **20**, 67—113 (1962).
7. Обобщающую литературу о структуре сульфидов см.: Hahn H., The Chemical Society London, Special Publication, № 12, p. 263 (1958); Jelinek F., Arkiv för Kemi, **20**, 447 (1963).

Литература к главе 14

1. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
2. Hoppe R., Hebecker C., Z. anorg. allg. Chem., **335**, 85 (1965).

- 2a. Keller C., *Angew. Chem.*, **78**, 85 (1966).
3. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **4**, 231 (1951).
4. Stackelberg M., von, Quatram F., *Z. Phys. Chem.*, **B27**, 50 (1934).
5. Becher H. J., *Z. anorg. allg. Chem.*, **317**, 346 (1962).
6. Zintl E., Harder A., Hauke W., *Z. Phys. Chem.*, **B35**, 354 (1937).
7. West C. D., Peterson A. W., *Z. Krist.*, **88**, 93 (1934); Dehlinger U., *Z. Elektrochem.*, **41**, 344 (1935).
8. Weibke F., Hesse G., *Z. anorg. allg. Chem.*, **240**, 289 (1939).
9. Kubaschewski O., Weibke F., *Z. Elektrochem.*, **44**, 870 (1938).
10. Juza R., Hund F., *Z. anorg. allg. Chem.*, **257**, 1 (1948).
11. Nowotny H., Siebert W., *Z. Metallk.*, **33**, 391 (1941).
12. Nowotny H., *Z. Metallk.*, **34**, 237 (1942).
13. Juza R., Hund F., *Z. anorg. allg. Chem.*, **257**, 13 (1948).
14. Juza R., Weber H. H., Meyer-Simon E., *Z. anorg. allg. Chem.*, **273**, 48 (1953).
15. Juza R., Schulz W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **275**, 65 (1954).
16. Pebler A., Wallace W. A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 148 (1962).
17. Holley C. E., jr., Mulford R. N. R., Ellinger F. H., Koehler W. C., Zachariassen W. H., *J. Phys. Chem.*, **59**, 1226 (1955).
18. Yakel H. L. et al., *Acta Cryst.*, **11**, 46 (1958).
19. Libowitz G. C., *J. Nucl. Mats.*, **2**, 1 (1960).
20. Rundle R. E. et al., *Acta Cryst.*, **5**, 22 (1952).
21. Welker H., *Naturw.*, **29**, 275 (1956).
22. Zintl E., Ungard A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **240**, 150 (1939).
23. Rüdorff W., Valet G., *Z. anorg. allg. Chem.*, **271**, 257 (1953).
24. Твердые растворы со структурой CaF_2 см. Hund F., *Ber. Dtsch. Ker. Ges.*, **42**, 251 (1965).
25. Zachariassen W. H., *Am. Rev. Phys. Chem.*, **3**, 369 (1952).
26. Hund F., Fricke R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **258**, 198 (1948).
27. Cock W. R., Jaffe H., *Phys. Rev.*, **90**, 375 (1953).
28. Zintl E., Brauer G., *Z. Elektrochem.*, **41**, 297 (1935).
29. Moore E., Pearson W. B., *Phys. Rev.*, **10**, 492 (1956).
30. Schuster H. U., *Naturw.*, **52**, 639 (1965); **53**, 360, 361 (1966).
31. Chapin D., Honig T., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1402 (1965).
32. Swoboda T. J., Arthur P. et al., *J. appl. Phys.*, **32**, 374S (1961).
33. Lich A. D., Ballhausen C. J., *Ann. Phys., N. Y.*, **3**, 304 (1958).
34. Zachariassen W. H., Holley C. E., jr., Stamper J. F., jr., *Acta Cryst.*, **16**, 352 (1963).
35. Сгишов С. М., Попова С. В., *Геохимия*, **10**, 837 (1961).
36. Preisinger A., *Naturw.*, **49**, 345 (1962).
37. Jack K. H., Maitland R., *Proc. Chem. Soc. London*, 232 (1937).
38. Bily C., Haendler H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1049 (1957).
39. Baur W. H., *Acta Cryst.*, **11**, 488 (1958); vgl. auch Dunitz J. D., Orgel L. E., «Stereochemistry of Ionic Solids» in *Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **2**, 1—60, 1960.
40. Reinen D., *Habilitationsschrift, Universität Bonn*, 1965.
41. Honjo Goro, Shimaoko Kohji, *Acta Cryst.*, **10**, 710 (1957).
42. Peterson S. W., Levy H. A., *Acta Cryst.*, **10**, 70 (1957).
43. Keat P. P., *Science*, **120**, 328 (1954).
44. Shopshire J., Keat P. P., Vaughan P. A., *Z. Krist.*, **112**, 409 (1959).
45. Coes L., jr., *Science*, **118**, 131 (1953).

46. Zoltai T., Buerger M. J., *Z. Krist.*, **111**, 129 (1959).
47. Dacheille F., Roy R., *Z. Krist.*, **111**, 451 (1959).
48. Schulze G. E. R., *Z. Phys. Chem.*, **24B**, 215 (1934).
49. Dacheille F., Roy R., *Z. Krist.*, **111**, 459 (1959).
50. Shafer E. C., Shafer M. W., Roy R., *Z. Krist.*, **108**, 263 (1956).
51. Winkler H. G. F., *Acta Cryst.*, **1**, 27 (1948).
- 51a. Gattow G., Zemanni., *Z. anorg. allg. Chem.* **279**, 324 (1955).
52. Barth T. F. W., *J. Chem. Phys.*, **3**, 323 (1935).
53. Schnering H. G., von, Hoppe R., Zemanni J., *Z. anorg. allg. Chem.*, **305**, 24 (1960).
54. Eckerlin P., Langereis C., Maak T., Rabenau A., *Angew. Chem.*, **72**, 268 (1960).
55. Rüdorff W., Brodersen K., *Z. anorg. allg. Chem.*, **274**, 323 (1953).
56. Arora S. D., Lipscomb W. N., Sneed M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1015 (1951).
57. Brodersen K., Rüdorff W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **287**, 24 (1956).
58. Твердые растворы с этой структурой см.: Hund F., *Z. anorg. allg. Chem.*, **321**, 1 (1963).
59. Hulliger F., *Nature, London*, **200**, 1064 (1963).
60. Hulliger F., *Helv. Phys., Acta*, **35**, 535 (1962).
61. Hockings E. F., White J. G., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1042 (1960).
62. Hoffman G. W. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3830 (1959).

Литература к главе 15

1. Dönnges E., *Z. anorg. allg. Chem.*, **265**, 56 (1951).
2. Hilsch R., Minnigerode G., von, Wartenberg H., von, *Naturw.*, **44**, 463 (1957).
3. Brixner L. H., *Z. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 257 (1962).
- 3a. Gattow G., Zemanni., *Z. anorg. allg. Chem.*, **279**, 324 (1955).
4. Rüdorff W., *Chimica*, **19**, 489 (1965).
- 4a. Klemm W., *Naturw.*, **37**, 150 (1950).
5. Krebs H., *Z. anorg. allg. Chem.*, **278**, 82 (1955).
6. Douglas R. M., *Acta Cryst.*, **10**, 423 (1957).
7. Brown B. E., *Acta Cryst.*, **20**, 264, 268 (1966).
8. Rüdorff W., *Angew. Chem.*, **71**, 127, 487 (1959).
9. Brehler B., *Z. Krist.*, **115**, 373 (1961); *Fortschr. Mineral.*, **39**, 338 (1961).
10. Bannister F. A., Hey M. H., *Mineral. Mag.*, **24**, 49 (1935).
11. Sillén L. G., *Svensk. Kem. Tidskr.*, **53**, 39 (1941).
12. Sillén L. G., Nylander A. L., *Svensk. Kem. Tidskr.*, **53**, 369 (1941).
13. Templeton D. H., Dauben C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6069 (1953).
14. Bärnighausen H., Brauer G., Schultz N., *Z. anorg. allg. Chem.*, **338**, 250 (1965).
- 14a. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).
15. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 291 (1949).
16. Juza R. et al., *Naturw.*, **52**, 538 (1965); **53**, 552 (1966).
17. Ehrlich P., et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **283**, 58 (1956); **288**, 148, 156 (1956).
18. Hahn H., Schmid R., *Naturw.*, **52**, 475 (1965).
19. Sillén L. G., *Naturw.*, **30**, 318 (1942).

Литература к главе 16

1. Weiss A., Weiss A., Z. anorg. allg. Chem., **276**, 95 (1954).
2. Snow A. I., Rundle R. E., Acta Cryst., **4**, 348 (1951).
3. Wells A. F., Z. Krist., **100**, 189 (1938); J. Chem. Soc. London, 1670 (1947).

Литература к главе 17

1. Krebs H., Z. Elektrochem., **61**, 925 (1957).

Литература к главе 18

1. Sawyer J. O., Hyde B. G., Eyring L., Bull. Soc. Chim. France, 1190 (1965); vgl. auch Brauer G., Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 2, S. 312, Pergamon Press, Oxford, N. Y., 1966.
2. Müller-Buschbaum H. K., Schnering H. G., von, Z. anorg. allg. Chem., **340**, 232 (1965).
3. Точные атомные положения см. Newham R. E., de Haan Y. M., Z. Krist., **117**, 235 (1962).
4. Ventriglia U., Periodico Mineral. (Rom), **26**, 345 (1957).
5. Cloud W. H., Phys. Rev., **111**, 1046 (1958).
6. Swoboda T. J., Toole R. C., Vaughan J. D., Phys. Chem. Solids, **5**, 293 (1958).
7. Ringwood A. E., Seabrook M., J. Geophys. Res., **67**, 1690 (1962).
8. Lange P. W., Naturw., **27**, 133 (1939).
9. Harker D., Z. Krist., **89**, 175 (1934).
- 9a. Krebs H., Z. Elektrochem., **61**, 925 (1957).
10. Rosenberg A. J., Strauß A. J., J. Phys. Chem. Solids, **19**, 105 (1961).
11. Flahaut I. et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 102 (1961); Compt. Rend., **256**, 427 (1963); **257**, 1530 (1963).
12. Zachariassen W. H., Acta Cryst., **2**, 291 (1949).
13. D'Eye R. W. M., Sellman P. G., Murray J. R., J. Chem. Soc. London, 2555 (1952).
14. Morimoto N., Mineral. J. (Japan), **1**, 160 (1954).
15. Becker K. A., Plieth K., Stranski J. N., Z. anorg. allg. Chem., **275**, 297 (1954).
16. Almin K. E., Westgren A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., **15B**, 22 (1942).

Литература к главе 19

1. Schnering H. G., von, pers. Mitt.
2. Morogin B., Narath A., J. Chem. Phys., **40**, 1958 (1964).
3. Ketelaar J. A. A., MacGillavry C. H., Renes P. A., Rec. Trav. Chim., **66**, 501 (1947).
4. Brodersen K., Moers F., pers. Mitt. (vgl. Angew. Chem., **76**, 690 (1964)).
5. Bärnighausen H., Handa B. K., J. Less Common Metals, **6**, 226 (1964).
6. Ketelaar J. A. A., van Oosterhout G. W., Rec. Trav. Chim., **62**, 197 (1943).
7. Megaw H. D., Z. Krist., **87**, 185 (1934).
8. Zintl E., Brauer G., Z. Elektrochem., **41**, 102 (1935).

9. Oftedal J., Z. Phys. Chem., **5B**, 272 (1929).
10. Schlyter K., Arkiv Kemi, **5**, 73 (1952).
- 10a. Zachariassen W. H., Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
- 10b. Pebler A., Wallace W. A., J. Phys. Chem., **66**, 148 (1962).
11. Gnutzmann G., Dorn F. W., Klemm W., Z. anorg. allg. Chem., **309**, 210 (1961).
12. Dehnicke K., Naturw., **52**, 660 (1965).
13. Vorres K. S., Donohue J., Acta Cryst., **8**, 25 (1955).
14. Schäfer H. et al., Naturw., **51**, 241 (1964).
15. Hoppe R., Blinne K., Z. anorg. allg. Chem., **293**, 251 (1958).
16. Schubert K., Seitz A., Z. anorg. allg. Chem., **256**, 226 (1948).
17. Hepworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J., Acta Cryst., **10**, 63 (1957).
18. Keggin J. F., Miles F. D., Nature, **137**, 577 (1936).
19. Weiser H. B., Milligan W. D., Bates H. B., J. Phys. Chem., **46**, 99 (1942).

Литература к главе 20

1. Keller C., Kanellakopoulos B., Wassilopoulos W., Radiochim. Acta, **5**, 87 (1966).
2. Rüdorff W., Reuter B., Z. anorg. allg. Chem., **253**, 177 (1947).
3. Galasso F., Katz L., Ward R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 820, 5898 (1959).
4. Galasso F., Darby W., Inorg. Chem., **4**, 71 (1965).
5. Reinen D., Habilitationsschrift, Universität Bonn, 1965.
6. Keller C., J. inorg. nucl. Chem., **27**, 321 (1965).
7. Knox K., Acta Cryst., **14**, 583 (1961).
8. Rüdorff W., Krug D., Z. anorg. allg. Chem., **329**, 211 (1964).
9. Ferrari A., Baroni A., Atti R., Accad. Lincei, **6**, 418 (1927).
10. Natta G., Passerini L., Gazz. Chim. Ital., **58**, 472 (1928).
11. Elliot N., Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1846 (1938).
12. Seifert H. J., pers. Mitt.
13. Seifert H. J., Kognat F. W., Z. anorg. allg. Chem., **341**, 269 (1965).
14. Hahn H., Mutschke U., Z. anorg. allg. Chem., **288**, 269 (1956).
15. Clearfield A., Acta Cryst., **16**, 135 (1963).
16. Reuter B., Hardel K., Z. anorg. allg. Chem., **340**, 158, 168 (1965).
17. Vgl. Jona F., Shirane G., Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1962.
18. Edwards A. J., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 4126 (1959).
19. Okasaki A., Suemune Y., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 176, 671 (1961).
20. Megaw H. D., Proc. Roy. Soc. London, **A189**, 261 (1947).
21. Frazer B. C., Danner H. R., Pepinsky R., Phys. Rev., **100**, 745 (1955).
22. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B. C., Acta Cryst., **9**, 131 (1956).
23. Evans H. T., jr., Acta Cryst., **14**, 1019 (1962).
24. Rüdorff W., Pfitzner F., Z. Naturf., **10b**, 178 (1955).
25. Keller C., Nukleonik, **4**, 271 (1962); **5**, 89 (1963).
26. Hägg G., Z. Phys. Chem., **B29**, 192 (1935).
27. Bither T. A., Gillson J. L., Young H. S., Inorg. Chem., **5**, 1559 (1966).

28. Hoppe R., Dähne W., Naturw., 49, 254 (1962).
29. Gortsema F. P., Didschenko R., Inorg. Chem., 4, 182 (1965).
30. Schäfter H., Schnering H. G., von., Angew. Chem., 76, 833 (1964).
31. Brosset C., Z. anorg. allg. Chem., 235, 139, 301 (1937).
32. Balz D., Plieth K., Z. Elektrochem., 59, 545 (1955).
33. Rüdorff W., Kändler J., Babel D., Z. anorg. allg. Chem., 317, 261 (1962).
34. Rüdorff W., Lincke G., Babel D., Z. anorg. allg. Chem., 320, 150 (1963).
35. Remy H., Hansen F., Z. anorg. allg. Chem., 283, 277 (1956).
36. Ruddlesden S. N., Popper P., Acta Cryst., 10, 538 (1957).
37. Wagner G., Binder H., Z. anorg. allg. Chem., 298, 12 (1959).
38. Rüdorff W., persönliche Mitteilung.
39. Föex M., Bull. Soc. Chim. France, 109 (1961).
40. Rabenau A., Eckerlin P., Acta Cryst., 11, 304 (1958).
41. Seifert H. J., Ktutyk K., Naturw., 49, 539 (1962).
42. Ruddlesden S. N., Popper P., Acta Cryst., 11, 54 (1958).
43. Perezy Jorba M., Tilloga G., Collongues R., Compt. Rend., 260, 170 (1965).
44. Brisi C., Succo-Borlera M., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2129 (1965).
45. Aurivillius B., Arkiv Kemi, 1, 463, 499 (1949); 2, 519 (1950); 5, 39 (1952).
46. Schnering H. G., von, Angew. Chem., 76, 607 (1964); Habilitationsschrift, Münster (1963).
47. Vgl. Übersicht in: Gorter E. W., Philips Res. Rept., 9, 245 (1954).
48. Vgl. Übersicht in: Blasse G., Crystal Chemistry and Some Magnetic Properties of mixed metal oxides with spinell structure, Dissertation Universität Leiden, 1964.
49. Barth T. W. F., Posnjak E., Z. Krist., 82, 325 (1932).
50. Verwey E. J. W., Braun P. B., Gorter E. W., Romeijn F. C., van Santen J. H., Z. Phys. Chem., 198, 6 (1951).
51. Verwey E. J. W., Haaijman P. W., Physica, 8, 979 (1941).
52. Braun P. B., Nature, 170, 1123 (1952).
53. Gorter E. W., Philips Res. Rept., 9, 403 (1954).
54. Rooymans C. J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 78 (1959).
55. Steigmann G. A., Sutherland H. H., Goodyear J., Acta Cryst., 19, 967 (1965).
56. Rooksby H. P., Rooymans C. J. M., Clay. Minerals Bull., 4, 234 (1961).
57. Roth W. L., Acta Cryst., 13, 140 (1960).
58. Rüdorff W., Kändler J., Babel D., Z. anorg. allg. Chem., 317, 261 (1962).
59. Dickinson R. G., J. Am. Chem. Soc., 44, 774 (1922).
60. Adams J., AuCoin T. R., Wolff G. A., J. Electrochem. Soc., 109, 1050 (1962).
61. Flahaut J. et al., Bull. Soc. Chim. France, 2382 (1961).
62. Hahn H. et al., Z. anorg. allg. Chem., 264, 184 (1951); 283, 138 (1956).
63. Dulac J., Durif A., Compt. Rend., 251, 747 (1960).
64. Gaines A. M., Perrotta A. J., Stephenson D. A., Am. Cryst. Assoc. Meeting, Gatlinburg, Tenn., USA, 27.6. bis 2.7.1965.
65. Ringwood A. E., Nature, 198, 79 (1963); 187, 1019 (1960).
66. Reinen D., Habilitationsschrift, Universität Bonn, 1965.

Литература к главе 21

1. Atoji M., Medrud R. C., J. Chem. Phys., 31, 332 (1959).
2. Atoji M. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1804 (1958).
3. Austin A. E., Acta Cryst., 12, 159 (1959).
4. Abrahams S. C., Kalnajs J., Acta Cryst., 8, 503 (1955).
5. Hunt E. B., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 73, 4777 (1951).
6. Zachariassen W. H., Acta Cryst., 5, 17 (1952).
7. Klemm W., Busmann E., Z. anorg. allg. Chem., 319, 297 (1963).
8. Marsh R. E., Shoemaker D. P., Acta Cryst., 6, 197 (1953).
9. Busmann E., Z. anorg. allg. Chem., 313, 90 (1961).
10. Witte J., Schnering H. G., von, Z. anorg. allg. Chem., 327, 260 (1964).
11. Schäfer H., Janzon K. H., Weiss A., Angew. Chem., 75, 451 (1963); 77, 258 (1965).
12. Oftedal J., Z. Krist., 66, 517 (1928).
13. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, 1, 509 (1956).
14. Rundqvist S., Nature, 185, 31 (1960).
15. Übersichtsartikel siehe: Wiebenga E. H., Havinga E. E., Boswijk K. H., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 133 (1961).
16. Mooney R. C. L., Z. Krist., 90, 143 (1935).
17. Mooney Slater R. C. L., Acta Cryst., 12, 187 (1959).
18. Hack R. J., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 73, 4321 (1951); vgl. auch Broekema J., Havinga E. E., Wiebenga E. H., Acta Cryst., 10, 596 (1957).
19. Übersichtsartikel siehe: Foss O., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 237 (1960).
20. Abrahams S. C., Grison E., Acta Cryst., 6, 206 (1953).
21. Don T. Cromer, Acta Cryst., 12, 36, 41 (1959).
22. Busmann E., Lohmeyer S., Z. anorg. allg. Chem., 312, 53 (1961).
23. Krebs H., Ludwig Th., Z. anorg. allg. Chem., 294, 257 (1958).
24. O структуре KP_{15} см. Schnering H. G., Schmidt H., Angew. Chem., 79, 323 (1967).
25. Böhm J., Hassel O., Z. anorg. allg. Chem., 160, 152 (1927).
26. Kiessling R. et al., Acta Chem. Scand., 3, 90, 595, 603 (1949).
27. Russel V. et al., Acta Cryst., 6, 870 (1953).
28. Post B., Glaser F. W., Moskovitz D., Acta Met., 2, 20 (1954).
29. Obrowski W., Naturw., 48, 428 (1961).
30. McMasters O. P., Gschneider K. A., jr., in Waber I. T., Chiotti P., Miner W. N., Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, J. M. D. Special Report № 13; Am. Inst. of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., Edwards Brothers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1964, S. 93; Gschneider K. A., Jr., Bare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton N. Y. (1961).
31. Laves F., Naturw., 31, 145 (1943).
32. Zalkin A., Sands D. E., Bedford R. G., Krikorian O. H., Acta Cryst., 14, 63 (1961).
33. Zusammenfassende Literatur: Rüdorff W., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 224 (1959); Hennig G. R., Progr. Inorg. Chem., 1, 125 (1959); Croft R. C., Quart. Rev. London, 14, 1 (1960).
34. Rüdorff W., Rüdorff G., Z. anorg. allg. Chem., 253, 281 (1947).
35. Rüdorff W., Schulze E., Z. anorg. allg. Chem., 277, 156 (1954).

36. Ubbelohde A. R., Blachman L. C. F., Mathews J. F., *Nature*, **183**, 454 (1959).
37. Rüdorff W., *Chimia (Aarau)*, **19**, 489 (1965).
38. Juza R., Wehle V., *Naturw.*, **52**, 560 (1965).
39. Rüdorff W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **245**, 383 (1941).
40. Eeles W. T., Turnbull J. A., *Proc. Roy. Soc. London*, **A283**, 179 (1965).
41. Juza R., Schmeckenbecher A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **292**, 34, 46 (1957).
42. Rüdorff W., *Angew. Chem.*, **75**, 130 (1963).
43. Cowley J. M., Iberg J. A., *Acta Cryst.*, **9**, 421 (1956).
44. Hennig G. R., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1443 (1952).
45. Zintle E., Dullenkopf W., *Z. Phys. Chem.*, **B16**, 183, 195 (1932).
46. Grube G. et al., *Z. Elektrochem.*, **42**, 201 (1936); *Z. anorg. allg. Chem.*, **38**, 869 (1932).
47. Klemm W., *Proc. Chem. Soc. London*, 329 (1958).
48. Brauer G., Mitius A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 325 (1942).
49. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 94 (1949).
- 49a. Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Clarendon Press, 1962, S. 774.
50. Stäckelberg M., von Neumann F., *Z. Phys. Chem.*, **B19**, 314 (1932).
- 50a. *Strukturbericht II*, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1937.
51. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **7**, 81 (1954).
52. Bertauf F., Blum P., *Compt. Rend.*, **229**, 666 (1949).
53. Обзорные статьи о бориды и силициды: Aronsson B., *Arkiv Kemi*, **16**, 379 (1960); Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S., *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen London, 1965.

Литература к главе 22

1. Libau F., Систематика силикатов, *Naturw.*, **49**, 481 (1962); Wittmann A., Структурная химия германатов, *Fortschr. Mineral.*, **43**, 230 (1966); vgl. [39].
2. Rinne F. et al., *Z. Krist.*, **59**, 230, 548 (1924).
3. Hauke K., Zemann J., *Naturw.*, **50**, 91 (1963).
4. Gibbs G. V. et al., *Acta Cryst.*, **16**, A13 (1963).
5. Smith D. K., Majumdar A., Ordway F., *Acta Cryst.*, **18**, 787 (1965).
6. Taylor W. H., West J., *Proc. Roy. Soc.*, **A117**, 517 (1928); *Z. Krist.*, **70**, 461 (1929).
7. Zachariassen W. H., *Z. Krist.*, **73**, 1 (1930).
8. Cruickshank D. W. J., Lynton H., Barclay G. A., *Acta Cryst.*, **15**, 491 (1962).
9. Мамедов Х. С., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В., *ДАН СССР*, **126**, 574 (1959).
10. Zachariassen W. H., *Z. Krist.*, **74**, 139 (1930).
11. Henshaw D. E., *Mineral. Mag.*, **30**, 585 (1955).
12. Bragg W. L., West J., *Proc. Roy. Soc. London*, **111**, A59 (1926).
13. Heide H. G., Boll-Dornberger K., *Acta Cryst.*, **8**, 425 (1955).
14. Buerger M. J., Burnham C. W., Peacor D. R., *Acta Cryst.*, **15**, 583 (1962).
15. Byström A., *Arkiv Kemi Min. Geol.*, **15B**, 7 (1941).
16. Warren B. E., Bragg W. L., *Z. Krist.*, **69**, 168 (1928).

- 16a. Bijvoet J. M., Kolkmeijer N. H., Mac Gillavry C. H., *X-Ray Analysis of Crystals*, Butterworths, London, 1951.
17. Libau F., *Acta Cryst.*, **12**, 180 (1959).
18. Белов Н. В., Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, М., 1961.
19. Thilo E., *Angew. Chem.*, **77**, 1056 (1965).
20. Schnering H. G., von Hoppe R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **312**, 99 (1961).
21. Warren B. E., *Z. Krist.*, **72**, 42 (1929).
22. Zussman J., *Acta Cryst.*, **12**, 309 (1959).
23. Taylor W. H. et al., *Z. Krist.*, **68**, 503 (1920); **71**, 205 (1929); **80**, 428 (1931).
24. Burnham C. W., *Z. Krist.*, **118**, 127 (1963).
25. Đurovič S., Dávidová S., *Acta Cryst.*, **15**, 1051 (1962).
26. Мамедов Х. С., Белов Н. В., *ДАН СССР*, **104**, 615 (1955).
27. Pauling L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**, 123 (1930).
28. Gruner J. W., *Z. Krist.*, **88**, 412 (1934).
29. Pauling L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**, 578 (1930).
30. Brindley G. W., Oughton B. M., Robinson K., *Acta Cryst.*, **3**, 408 (1950).
31. Steinfink H. S., *Acta Cryst.*, **11**, 191, 195 (1958).
32. Brindley G. W., Robinson K., *Mineral. Mag.*, **27**, 242 (1946).
33. Newnham R. E., Brindley G. W., *Acta Cryst.*, **9**, 759 (1956); *Mineral. Mag.*, **32**, 683 (1961).
34. Noll W., Kircher H., *Naturw.*, **37**, 540 (1950); **39**, 158 (1952); *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 219 (1951).
35. Jagodzinski H., *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 97 (1953).
36. Jackson W. W., West J., *Z. Krist.*, **76**, 211 (1931); **85**, 160 (1933).
37. Hofmann U. et al., *Z. Krist.*, **86**, 340 (1933); **98**, 299 (1937); *Angew. Chem.*, **68**, 53 (1956).
38. Taylor W. H., Naray-Szabó St., *Z. Krist.*, **77**, 146 (1931).
39. Bragg L., Claringbull G. F., *Crystal Structures of Minerals*, Bell G. & Sons Ltd., London, 1965; Eitel W., *Silicate Science*, Bd. 1, Academic Press N. Y., 1964.
40. Bergerhoff G., Nowacki W. et al., *Experientia*, **12**, 418 (1956); *Neues Jahrb. Mineral.*, **9**, 193 (1958).
41. Saalfeld H., *Z. Krist.*, **115**, 132 (1961).
42. Barth T. F. W., *Norsk Geol. Tidsskr.*, **9**, 40 (1926); Pauling L., *Z. Krist.*, **74**, 213 (1930).
43. Bode H., Teuier G., *Acta Cryst.*, **8**, 611 (1955).
44. Reed T. B., Breck D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
45. Howell P. A., *Acta Cryst.*, **13**, 737 (1960).
46. Broussard L., Shoemaker D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1041 (1960).
47. Fischer K. F., Meier W. M., *Fortschr. Mineral.*, **42**, 50 (1965).

Литература к главе 23

1. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **7**, 305 (1954).
2. Craven B. M., Sabine T. M., *Acta Cryst.*, **20**, 214 (1966).
3. Tazaki H., *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **10A**, 55 (1940); *Chemical Abstracts*, **34**, 4318 (1940).
4. Marezio M., Plettinger H. A., Zachariassen W. H., *Acta Cryst.*, **16**, 594 (1963).
5. Chopin F., Hardy A., *Compt. Rend. Paris*, 261 (1965).

6. Zachariassen W. H., Plettinger H. A., Acta Cryst., 16, 376 (1963).
7. Krogh-Moe J., Acta Cryst., 18, 1088 (1965).
8. Morimoto N., Mineral. J. (Japan), 2, 1 (1956).
9. О структуре $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$: Marezio M., Plettinger H. A., Zachariassen W. H., Acta Cryst., 16, 975 (1963).
10. Ihara M., Krogh-Moe J., Acta Cryst., 20, 132 (1966).
11. Marezio M., Plettinger H. A., Zachariassen W. H., Acta Cryst., 16, 390 (1963).
12. Corbridge D. E., Acta Cryst., 13, 263 (1960).
13. Jost K. H., Acta Cryst., 17, 1539 (1964); vgl. auch McDonald W. S., Cruickshank D. W. J., Acta Cryst., 22, 37, 43, 48 (1967).
14. Zachariassen W. H., Acta Cryst., 17, 749 (1964).
15. Zachariassen W. H., в печати.
16. Zachariassen W. H., Acta Cryst., 16, 385 (1963).
17. Ito T., Mori H., Acta Cryst., 6, 24 (1953).
18. Павлов П. В., Белов Н. В., Кристаллография, 4, 324 (1960).
19. Krogh-Moe J., Acta Cryst., 13, 889 (1960).
20. Krogh-Moe J., Arkiv Kemi, 14, 439 (1959).
21. Krogh-Moe J., Acta Cryst., 18, 77 (1965).
22. Zachariassen W. H., Acta Cryst., 16, 380 (1963).
23. Zusammenfassende Literatur über Borate: Tenpnyson Ch., Fortschr. Mineral., 41, 64 (1963).
24. Vgl. zusammenfassenden Artikel: Wadsley A. D., in L. Mandelcorn, Non Stoichiometric Compounds, Academic Press, N. Y. — London, 1964, S. 98.
25. Byström A. M., Acta Chem. Scand., 3, 162 (1949).
26. Glemser O., Ber. dtsh. chem. Ges., 72, 1879 (1939).
27. Vosburgh W. C., J. Electrochem. Soc., 106, 839 (1959).
28. Glemser O., Gattow G., Meisick H., Z. anorg. allg. Chem., 309, 1, 20 (1961).
29. Ewing F. J., J. Chem. Phys., 3, 203 (1935).
30. Hoppe W., Z. Krist., 103, 73 (1941); 104, 11 (1942).
31. Busing W. R., Levy H. A., Acta Cryst., 11, 798 (1958).
32. Bärnighausen H., Acta Cryst., 16, 1073 (1963).
33. Gondrand M., Bertaut E. F., Bull. Soc. France, Mineral Cryst., 86, 301 (1963).
34. Byström A., Byström A. M., Acta Chem. Scand., 3, 146 (1950).
35. Wadsley A. D., Andersson S., Nature, London, 192, 551 (1961).
36. Dryden J. S., Wadsley A. D., Trans. Faraday Soc., 54, 1574 (1958).
37. Mackay A. L., Mineral. Mag., 32, 545 (1960).
38. Fleischer M., Am. Mineralogist., 45, 176 (1960).
39. Wadsley A. D., Acta Cryst., 6, 443 (1953).
40. Andersson G., Magnéli A., Acta Chem. Scand., 4, 793 (1950).
41. Magnéli A. et al., Arkiv Kemi, 6, 133 (1953); Acta Chem. Scand., 2, 50 (1948); 9, 1382 (1955).
42. Glemser O., Sauer H., Z. anorg. allg. Chem., 252, 144 (1943).
43. Magnéli A., Arkiv Kemi, 1, 513 (1950).
44. Vgl. zusammenfassenden Artikel: Kihlberg L., Arkiv Kemi, 21, 471 (1963).
45. Roth R. S., Wadsley A. D., Acta Cryst., 18, 643 (1965).
46. Roth R. S., Wadsley A. D., Acta Cryst., 18, 724 (1965); 19, 32 (1965).
47. Wadsley A. D., Acta Cryst., 14, 664 (1961).

48. Magnéli A., Blomberg B. et al., Acta Chem. Scand., 5, 372 (1951); 9, 1382 (1955).
49. Bither T. A., Gillson J. L., Young H. S., Inorg. Chem., 5, 1559 (1966).
50. Graham J., Wadsley A. D., Acta Cryst., 14, 379 (1961).
51. Magnéli A., Arkiv Kemi, 1, 213, 269 (1949).
52. Bernoff R. A., Conroy L. E., J. Am. Chem. Soc., 82, 6261 (1960).
53. Goodman G., J. Am. Ceram. Soc., 43, 105 (1960).
54. Galasso F., Katz L., Ward R., J. Am. Chem. Soc., 81, 5898 (1959).

Литература к главе 24

1. Rundle R. E. et al., Acta Cryst., 6, 487 (1933); J. Phys. Chem., 61, 45 (1957); J. Am. Chem. Soc., 79, 3017 (1957); 81, 755 (1959).
2. Meuthen B., Stackelberg M., von, Z. anorg. allg. Chem., 305, 279 (1960).
3. Gray H. B., Ballhausen C. J., J. Am. Chem. Soc., 85, 260 (1963).
4. Кругманн К., Habilitationsschrift Stuttgart (1964); Z. anorg. allg. Chem., в печати.
5. Кругманн К., Mattes R., Z. anorg. allg. Chem., 332, 247 (1964).
6. Mondorif., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 11, 567 (1942).
7. Borth R. M., Pauling L., Phys. Rev., 39, 537 (1932).
8. Кругманн К., Хаузен Н. Д., Z. anorg. allg. Chem., в печати.
9. Van Niekerk J. N. et al., Acta Cryst., 6, 227, 501 (1953).
10. Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С., ДАН СССР, 146, 1102 (1962).
11. Lawton D., Mason R., J. Am. Chem. Soc., 87, 921 (1965).
12. Vgl. zusammenfassenden Artikel: Schäfer H., Schnering H. G., von, Angew. Chem., 76, 833 (1964).
13. Schäfer H., Schnering H. G., von, Tillack J., Kühnen F., Wöhrle H., Baumann H., Z. anorg. allg. Chem., в печати.
14. Simon A., Schnering H. G., von, Schäfer H., Z. anorg. allg. Chem., в печати.
15. Bauer D., Schnering H. G., von, Z. anorg. allg. Chem., в печати.
16. Schäfer H., Schnering H. G., von, Niehues K. J., Nieder-Vahrenholz H. G., J. Less-Common Metals, 9, 95 (1965).
17. Simon A., Schnering H. G., von, Wöhrle H., Schäfer H., Z. anorg. allg. Chem., 339, 155 (1965).
18. Bauer D., Schnering H. G., von, Schäfer H., J. Less-Common Metals, 8, 388 (1965).
19. Cotton F. A., Haas T. E., Inorg. Chem., 3, 10 (1964).
20. Powell H. M., Wells A. F., J. Chem. Soc., 1008 (1935).
21. Hoard J. L., Goldstein L., J. Chem. Phys., 3, 199 (1935).
22. Wessel G. J., Ijdo D. J. W., Acta Cryst., 10, 466 (1957).
23. Brosset C., Arkiv Kemi Min. Geol., 12A, 4 (1935).
24. Watson W. H., Jr., Waser J., Acta Cryst., 11, 689 (1958).
25. Babel D., Rüdorff W., Naturw., 51, 84 (1964).
26. Lewis J., Machin D. L., Nyholm R. S., Pauling L., Smith P. W., Chem. Ind. (London), 259 (1960).
27. Schnering H. G., von, Habilitationsschrift, Münster, 1963.
28. Dahl L. F., Tao J. Chiang, Seabaugh P. W., Larsen M. M., Inorg. Chem., 3, 1236 (1964).
29. Schnering H. G., von, Brodersen K., persönliche Mitteilung

30. Tsai K. R., Harris P. M., Lassetre E. N., J. Phys. Chem., **60**, 345 (1956).
31. Schnering H. G., von, Naturw., **53**, 359 (1966).
32. Schnering H. G., von, Wöhrle H., Naturw., **50**, 91 (1963).
33. Dahl L. F., Wampler D. L., Acta Cryst., **15**, 903 (1962); J. Am. Chem. Soc., **81**, 315 (1959).
34. Schnering H. G., von, Wöhrle H., Schäfer H., Naturw., **48**, 159 (1961).
35. Magnéli A., Andersson G., Acta Chem. Scand., **9**, 1378 (1955).

Литература к главе 25

1. Хансен М., Структура двойных сплавов, Metallurgizdat, М., 1941.
2. Vgl. Barrett C. S., Structure of Metals, McGraw-Hill, N. Y., Toronto, London, 1952.
3. Vgl. Pearson W. B., Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, N. Y., Paris, Los Angeles, 1958.
4. Bradley A. J., Jay A. H., Proc. Roy. Soc. London, **A136**, 210 (1932); J. Iron Steel Inst., **125**, 339 (1932).
5. Hume-Rothery W., J. Inst. Metals, **35**, 309 (1926).
6. Pauling L., Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., **18**, 400 (1932); J. Chem. Phys., **1**, 430 (1933).
7. Grimm H. G., Z. Elektrochem., **31**, 474 (1925).
8. Grimm H. G., Sommerfeld A., Z. Physik, **36**, 36 (1926).
9. Laves F. et al., Metallwirtschaft, **14**, 645 (1935), Z. Krist., **A101**, 78 (1939).
10. Dehlinger U., Schulze G. E. R., Z. Krist., **102**, 377 (1940).
11. Schubert K., Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
- 11a. Vgl. zusammenfassenden Artikel: McMasters O. P., Gschneider K. A., in I. T. Waber, P. Chiotti, W. N. Miner, Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, I. M. D. Special Report № 13; Am. Inst. of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., Edwards Brothers, Inc., Ann. Arbor., Mich., 1964, S. 93 und K. A. Gschneider jr., Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton, N. Y. (1961).

Литература к главе 26

1. Tamman G., Aggregatzustände, Voss, Leipzig, 1923; Der Glaszustand, Voss, Leipzig, 1933.
2. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VIII. Vid. Akad. Ser. Oslo, № 8, 137 (1926).
3. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932).
4. Brady G. W., J. Chem. Phys., **27**, 300 (1957).
5. Douglas R. W., in «Non-crystalline Solids», hrsg. von Fréchet V. P., John Wiley & Sons, 1960, 382.
6. Thilo E., J. Polymer Science, **48**, 69 (1960).
7. Grunze H., Silikattechnik, **7**, 134 (1956).
8. Jost K. H., Wodke F., Makromol. Chemie, **53**, 1 (1962).
9. Dietzel A., Poegel H. J., Atti III Congr. Int. Vetro, Venedig 1953, S. 219.
10. Thilo E., Wieker Ch., Wieker W., Silikattechnik, **15**, 109 (1964).

11. Vogel W., Angew. Chem., **77**, 109 (1965); «Struktur und Kristallisation der Gläser», VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.
12. Biltz W., Weibke F., Z. anorg. allg. Chem., **203**, 845 (1932); Glas-techn. Ber., **10**, 577 (1932).
13. Dietzel A., Glas-techn. Ber., **22**, 212 (1949).
14. Порай-Кошиц Е. А., Структура стекла, т. 1. Тезисы докладов конференции по структуре стекла, Изд. АН СССР, Л., 1953.
15. Vogel W., Silikattechnik, **10**, 241 (1959).
16. Brau P. J., et al., Phys. Chem. Glasses, **4**, 37, 47 (1963); **6**, 113 (1965).
17. Prietzschk A., Z. Physik, **117**, 483 (1941).
18. Hilsch R., in «Non-Crystalline Solids», hrsg. von Fréchet V. P., John Wiley & Sons, 1960, S. 351.
19. Другие методы получения стеклообразных пленок: Маскелзие J. D., Modern Aspects of the Vitreous State, Bd. III, Butterworth, London, 1964, S. 149; J. Am. Ceram. Soc., **48**, 487 (1965).
20. Krebs H., Z. Naturf., **12b**, 795 (1957); Z. anorg. allg. Chem., **272**, 288 (1953).
21. Krebs H., Z. anorg. allg. Chem., **265**, 156 (1951).
22. Schmitz-Dumont O., Z. anorg. allg. Chem., **243**, 113 (1939); Angew. Chem., **50**, 415 (1937).
23. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Структура стекла, т. 2. Тезисы докладов Третьей всесоюзной конференции по стеклообразному состоянию. Изд. АН СССР, Л., 1959.
24. Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R., J. Am. Ceram. Soc., **42**, 450 (1959); **43**, 274 (1960).
25. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Шило В. П., Ж. техн. физ., **3(5)**, 912 (1958).
26. Vgl. Pearson A. D., «Sulfide, Selenide and Telluride Glasses» in Маскелзие J. D., Modern Aspects of the Vitreous State, Bd. III, Butterworth London, 1964, S. 29.
27. Vgl. Kolomiets B. T., Physica status solidi, **7**, 359, 713 (1964).
28. Pearson A. D., Northover W. R., Dewald J. F., Peck W. F., jr., Advances in Glass Techn., VI. Congress on Glass, Washington DC 1962, Plenum Press N. Y., 1962, S. 357.
29. Hilton A. R., Brau M., Infrared Phys., **3**, 69 (1963).
30. Hilton A. R., Jones C. E., Brau M., Infrared Phys., **4**, 213 (1964); Phys. and Chem. of Glasses, **7**, 105 (1966).
31. Hilton A. R., Brau M., persönliche Mitteilung.
32. Krebs H., Hermsdorf H., Thurn H., Welte H., Winkler L., nicht veröffentlicht.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Теория химической связи

- Поллинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М. — Л., 1947.
 Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
 Нартманн Н., Die chemische Bindung, Springer, Berlin (1964).
 Preuss H., Quantenchemie für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse, 1966.
 Preuss H., Grundriss der Quantenchemie, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1962.
 Preuss H., Quantentheoretische Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim, Bd. I, 1963; Bd. II, 1965; Bd. III in Vorbereitung.

- Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publ., N. Y. — London, 1964.
- Figgis B. N., Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., N. Y. — London — Sydney, 1966.
- Schäfer H. L., Gliemann G., Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1967.
- Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, «Мир», М., 1964.
- Hartmann H., Theorie der chemischen Bindung, Springer, Berlin—Göttingen — Heidelberg, 1954.

Кристаллохимия

а. Учебники

- Эванс Р., Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, М. — Л., 1948.
- Hiller J. E., Grundriss der Kristallchemie, W. de Gruyter & Co., Berlin, 1952.
- Kleber W., Einführung in die Kristallographie, VEB Technik, Berlin, 1961.
- Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1962.
- Zemann J., Kristallchemie, Sammlung Göschen, Bd. 1220/1220a, W. de Gruyter & Co., Berlin, 1966.

б. Специальная литература

- Белов Н. В., Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф., Кристаллическая структура минералов, «Мир», М., 1967.
- Eitel W., Silicate Science, Bd. I, Academic Press, N. Y., 1964.
- Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Изд. ЛГУ, Л., 1963.
- Hume-Rothery W., The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, 1963.
- Parthé E., Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach, Science Publ., N. Y. — London — Paris, 1964.
- Сюше Ж. П., Физическая химия полупроводников, «Металлургия», М., 1964.

в. Справочники

- Pearson W. B., A Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys, Pergamon Press, London — N. Y. — Paris — Los Angeles, 1944, 1958.
- Schubert K., Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1964.
- Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 4, Kristalle, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955.
- Wyskoff R. W. G., Crystal Structures, Interscience Publ., N. Y., 2. Aufl., Bd. 1, 1963, Elemente und Verbindungen, RX und RX_2 ; Bd. 2, 1964, Verb. RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 ; Bd. 3, 1965, Verb. $R_x(MX_4)_y$, $R_x(M_nX_p)_y$, Hydrate und Ammoniakate; Bd. 4, 5 in Vorbereitung.
- Обзор структур, дополнительные тома, Z. für Kristallographie, Herausg. Ewald P. P., Hermann C., Herrmann K., Gott-

fried C., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig; Bd. 1 (1931) bis Bd. 7 (1943), umfassend die Literatur 1913—1939. Structure Reports, Publ. for the International Union of Crystallography, Herausg. Wilson A. J. C., Pearson W. B., Oosthoek N. V. A., Utrecht; beginnend mit Bd. 8, umfassend die Literatur von 1940—1941.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА
К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Теория химической связи

- Веселов М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул, изд. 2-е, Физматгиз, М., 1962.
- Шусторович Е. М., Природа химической связи, Изд. АН СССР, М., 1963.
- Карапетьянец М. Х., Дракин С. И., Строение вещества, «Высшая школа», М., 1968.
- Коулсон Ч., Валентность «Мир», М., 1965.
- Спайс Дж., Химическая связь и строение, «Мир», М., 1966.
- Грей Г., Электроны и химическая связь «Мир», М., 1967.
- Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, «Мира», М., 1968.
- Слэтер Дж., Электронная структура молекул, «Мир», М., 1965.

Кристаллохимия

- Бергер Л. И., Прочухан В. Д., Тройные алмазоподобные полупроводники, «Металлургия», М., 1968.
- Горюнова Н. А., Сложные алмазоподобные полупроводники, «Советское радио», М., 1968.
- Медведева З. С., Халькогениды элементов IIIб подгруппы периодической системы, «Наука», М., 1968.
- Бокий Г. Б., Кристаллохимия, Изд. МГУ, М., 1960.
- Сборник «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов», под ред. Г. Б. Бокия, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964.
- Грум-Гржимайло Н. В., Химические связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Григорович В. К., Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, «Наука», М., 1966.
- Оболончик В. А., Лашкарев Г. В., Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актинидов, «Наукова думка», Киев, 1966.
- Радзиковская С. В., Марченко В. И., Сульфиды редкоземельных металлов и актинидов, «Наукова думка», Киев, 1966.
- Корнилов И. И., Металлиды и взаимодействие между ними, «Наука», М., 1964.
- Чижигов Д. М., Счастливый В. П., Селен и селениды, «Наука», М., 1964.
- Чижигов Д. М., Счастливый В. П., Теллур и теллуриды, «Наука», М., 1966.
- Глазов В. М., Жидкие полупроводники, «Наука», М., 1968.
- Стеклообразные полупроводники, сб. статей, Изд. МГУ, Л., 1962.
- Лебедев В. И., Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии, Изд. ЛГУ, 1969.

Содержание

Предисловие	5
Предисловие автора	7
1. Атом и его строение	9
1.1. Доказательства реальности атомов	9
1.2. Доказательства реальности электронов	9
1.3. Масса электрона	10
1.4. Размеры атома и атомного ядра	11
1.5. Распределение электронов в атомах	11
2. Строение электронных оболочек	13
2.1. Энергетические уровни электронов	13
2.2. Волновая природа электрона	18
2.3. Уравнение Шредингера	20
2.4. Решение уравнения Шредингера для атома водорода	25
3. Периодическая система элементов	44
3.1. Спин электрона и принцип Паули	44
3.2. Периодическая система элементов	45
4. Простая связь	53
4.1. Химическая связь в молекуле водорода	53
4.2. Гибридизация <i>s</i> - и <i>p</i> -состояний	56
4.2.1. <i>sp</i> -Гибридизация	58
4.2.2. <i>sp</i> ² -Гибридизация	59
4.2.3. <i>sp</i> ³ -Гибридизация	60
5. Системы с кратными связями	63
5.1. Двойные связи	63
5.2. Тройные связи	64
5.3. Кумулированные кратные связи. Суперпозиция валентных структур	64
5.4. Сопряженные связи	67
5.5. Ароматические соединения	69
5.6. Применение метода валентных связей для описания простых неорганических соединений	72
6. Применение метода валентных связей для описания комплексных соединений	75
6.1. Гибридизация <i>s</i> - и <i>p</i> -состояний	75
6.2. Гибридизация <i>s</i> -, <i>p</i> - и <i>d</i> -состояний	76
7. Метод молекулярных орбиталей	81
7.1. Молекула водорода	81
7.2. Двухатомные молекулы, состоящие из легких атомов	83
7.3. Молекула метана	84
7.4. Система π -электронов в бензоле	85

8. Семь кристаллографических координатных систем	87
9. Структуры элементов (типы А)	91
9.1. Структуры металлов	91
9.1.1. Кубическая объемноцентрированная решетка; структура типа вольфрама (тип А2)	91
9.1.2. Кубическая гранецентрированная решетка (кубическая плотнейшая упаковка); структура типа меди (тип А1)	92
9.1.3. Гексагональная плотнейшая упаковка, структура типа магния (тип А3)	94
9.2. Атомные радиусы металлов; металлическая связь	96
9.3. Структуры неметаллов и полуметаллов	100
9.3.1. Инертные газы	100
9.3.2. Галогены	100
9.3.3. Халькогены	102
9.3.4. Элементы подгруппы азота	106
9.4. Связь в кристаллах элементов V, VI и VII главных подгрупп	111
9.5. Элементы подгруппы углерода	116
10. Основные структуры соединений АВ (типы В)	122
10.1. Структура типа хлористого цезия CsCl (тип В 2)	122
10.2. Структура типа поваренной соли NaCl (тип В 1)	123
10.3. Производные структуры поваренной соли	124
10.4. Структура цинковой обманки ZnS (тип В 3)	125
10.5. Структура вюртцита ZnS (тип В 4)	127
10.6. Производные структуры ZnS	129
11. Химическая связь в кристаллах АВ	129
11.1. Ионная модель структуры кристаллов	129
11.2. Ионные радиусы	134
11.3. Координационные числа	137
11.4. Энергия решетки	139
11.5. Радиусы Полинга	142
11.6. Объяснение физических свойств по ионной модели	143
11.7. Распределение электронной плотности и химическая связь в гетерополярных кристаллах со структурой цинковой обманки и каменной соли	149
12. Аналоги структуры NaCl	149
12.1. Структура теллурида германия GeTe	150
12.2. Структура сульфида олова SnS (тип В 16)	151
12.3. Структура типа иодида таллия TlI	153
12.4. Структура киновари HgS (тип В 9)	155
13. Другие структуры соединений АВ	155
13.1. Структура нитрида бора BN	155
13.2. Структура окиси свинца PbO	157
13.3. Структура сульфида платины PtS (тип В 17)	158
13.4. Структура арсенида никеля NiAs (тип В 8)	161
14. Координационные структуры соединений АВ₂ (типы С)	161
14.1. Структура плавикового шпата CaF ₂ (тип С 1) и ее производные	161
14.2. Структура рутила TiO ₂ (тип С 4)	165

14.3. Модификации SiO_2	167
14.3.1. Структура кристобалита SiO_2 (тип С 9)	167
14.3.2. Структура тридимита SiO_2 (тип С 10)	168
14.3.3. Структура кварца SiO_2 (тип С 8)	168
14.3.4. Структура коэзита SiO_2	168
14.3.5. Общие свойства модификаций SiO_2	169
14.4. Производные структуры модификаций SiO_2	169
14.5. Структура куприта Cu_2O (тип С 3)	171
14.6. Структура пирита FeS_2 (тип С 2)	171
15. Слоистые структуры соединений AB_2	173
15.1. Структура иодида свинца PbI_2 (тип С 6)	173
15.2. Структура хлорида кадмия CdCl_2 (тип С 19)	174
15.3. Связь в структурах типа PbI_2 и CdCl_2	175
15.4. Структура молибденита MoS_2 (тип С 7)	177
15.5. Структура иодида ртути HgI_2 (тип С 13)	179
15.6. Производные структуры PbO	179
16. Ценные и ленточные структуры соединений AB_2	182
16.1. Структура дисульфида кремния SiS_2 (тип С 42)	182
16.2. Структура хлорида палладия PdCl_2 (тип С 50)	182
17. Молекулярные структуры соединений AB_3	184
17.1. Структура дибромиды ртути HgBr_2 (тип С 24)	184
18. Структуры соединений A_2B_3	186
18.1. Структуры соединений A_2B_3 в качестве производных других структурных типов	186
18.2. Структура корунда Al_2O_3 (тип D 5 ₁)	186
18.3. Структура теллурида висмута Bi_2Te_3 (тип С 33)	188
18.4. Структура антимонита Sb_2S_3 (тип D 5 ₂)	189
18.5. Структура ауринпигмента As_2S_3	191
19. Соединения AB_3	193
19.1. Слоистые структуры CrBr_3 (тип D O ₅) и $\text{Al}(\text{OH})_3$	193
19.2. Структура нитрида лития Li_3N	194
19.3. Структура тизонита $(\text{La}, \text{Ce})\text{F}_3$ (тип D O ₆)	195
19.4. Структура трехокиси рения ReO_3 (тип D O ₉)	197
20. Тройные соединения	199
20.1. Структура перовскита CaTiO_3 (тип E 2 ₁)	199
20.2. Производные структуры перовскита	203
20.3. Структура шпинели MgAl_2O_4 (тип H 1 ₁)	205
21. Структуры с полианионами из одинаковых атомов	209
21.1. Островные структуры	209
21.1.1. Структура карбида кальция CaC_2 (тип С 11а)	209
21.1.2. Структуры с группами X_4	210
21.1.3. Структура полийодидов	210
21.1.4. Структуры полисульфидов	211
21.2. Цепные структуры	213
21.2.1. Структура LiAs	213
21.2.2. Структура HgPbP_{14}	214
21.3. Слоистые структуры	215
21.3.1. Структура CaSi_2 (тип С 12)	215
21.3.2. Структура AlB_2 (тип С 32)	216

21.3.3. Соединения графита	216
21.4. Структуры с трехмерным каркасом	220
21.4.1. Структура NaTi (тип В 32)	220
21.4.2. Структура ThSi_2	221
21.4.3. Структура CaB_6 (тип D 2 ₁)	221
22. Структуры с полианионами, образованными атомами нескольких элементов; силикаты	223
22.1. Островные структуры	223
22.1.1. Структура оливина Mg_2SiO_4 (тип H 1 ₂)	223
22.1.2. Структура тортвайтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (тип S 2 ₁)	224
22.1.3. Структура трикальцийсиликатгидрата $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$	225
22.1.4. Структура бенитоита $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$ (тип S 3 ₂)	225
22.1.5. Структура берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ (тип S 3 ₁)	227
22.2. Цепные структуры	228
22.3. Ленточные структуры	230
22.4. Плоские сетчатые структуры	231
22.4.1. Группа тальк — пиррофиллит	233
22.4.2. Группа хлорита	234
22.4.3. Группа каолина	234
22.4.4. Группа слюды	235
22.4.5. Группа монтмориллонита	235
22.4.6. Сетки с дисиликатными группами	236
22.5. Силикаты с трехмерным каркасом	235
22.5.1. Полевые шпаты	236
22.5.2. Цеолиты	237
23. Другие структуры с полианионами, образованными атомами нескольких элементов	240
23.1. Соединения бора с кислородом	240
23.1.1. Островные структуры	240
23.1.2. Цепные структуры	243
23.1.3. Слоистые структуры	244
23.1.4. Трехмерные каркасные структуры	244
23.2. Соединения кислорода с переходными металлами	246
23.2.1. Производные структуры рутила	246
23.2.2. Производные структуры ReO_3	248
23.2.3. Структуры с цепями из октаэдров	253
24. Структуры со связями металл—металл	255
24.1. Структуры с плоскими комплексами, расположенными один над другим	255
24.2. Структуры с октаэдрическими кластерами $[\text{Me}_6]$	257
24.3. Связи металл — металл в структурах, построенных из октаэдров $[\text{MeX}_6]$	262
25. Сплавы	265
25.1. Твердые растворы и сверхструктура	265
25.1.1. Сплавы Cu-Au	265
25.1.2. Сплавы Fe-Al	266
25.2. Фазы Юм-Розери	267
25.3. Фазы Лавеса	270

26. Стекла	272
26.1. Определение стеклообразного состояния	272
26.2. Причины стеклообразования	272
26.2.1. Стекла с пространственной сетчатой структурой	272
26.2.2. Стекла с цепной структурой	274
26.2.3. Стекла, состоящие из смеси молекул различной формы	274
26.2.4. Стекла из одинаковых молекул, упаковка которых в кристаллическую решетку затруднена	275
26.3. Микроструктура стекол	275
26.4. Специальные стекла	276
26.4.1. Стекла, образуемые окисью бора	276
26.4.2. Свинцовые стекла	276
26.4.3. Стекла с водородными мостиковыми связями	277
26.4.4. Металлы и соли в стеклообразном состоянии	277
26.5. Халькогенидные стекла	278
26.5.1. Халькогены в стеклообразном состоянии	278
26.5.2. Бинарные халькогенидные стекла	278
26.5.3. Тройные халькогенидные стекла	279
26.6. Электропроводность в упорядоченных и неупорядоченных структурах	280
Литература	281

Г. Кребс

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор Г. МАНУЙЛОВА

Переплет художника А. Куцова

Художественный редактор Н. Блинов

Технический редактор Н. Новлева

Корректор И. Максимова

Сдано в производство 22/IV 1970 г. Подписано к печати 19/XI 1970 г.
 Бумага № 1. 60×90^{1/16} = 9,5 бум. л. Усл. печ. л. 19,00. Уч.-изд. л. 16,38.
 Изд. № 3/5226. Цена 1 р. 41 к. Зак. 1390.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Главолиграфпрома Комитета по печати
 при Совете Министров СССР. Москва, 88. Угрешская, 12.