

$\text{NaCl}$ ; ионы натрия (будем считать, что они изображены на рис. 245 черными шариками) образуют кубическую решетку с центрированными гранями, аналогично расположены и ионы хлора; таким образом, решетка  $\text{NaCl}$  представляет собой сочетание двух как бы вставленных друг в друга кубических решеток с центрированными гранями.

Кристаллы хлористого цезия  $\text{CsCl}$  построены из двух вставленных друг в друга простых кубических решеток (рис. 246); решетку  $\text{CsCl}$  можно рассматривать также как кубическую решетку одного рода ионов (например, цезия), пространственно-центрированную ионами другого рода (хлора).

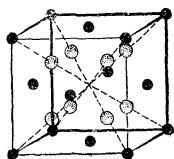


Рис. 248. Решетка флюорита  $\text{CaF}_2$ .

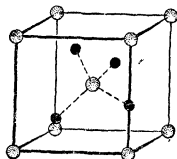


Рис. 249. Решетка куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

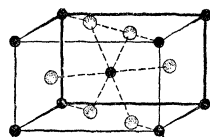


Рис. 250. Решетка рутила  $\text{TiO}_2$ .

Несколько сложнее решетка цинковой обманки  $\text{ZnS}$ . Здесь ионы одного рода образуют куб с центрированными гранями; ионы другого рода расположены на четырех диагоналях куба, на равных расстояниях от четырех ближайших ионов противоположного знака (рис. 247).

На рис. 248—250 показано: весьма распространенное в мире кристаллов строение флюорита  $\text{CaF}_2$ , решетки куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  и рутила  $\text{TiO}_2$  (черные шарики изображают положение: в первом случае — ионов кальция, во втором — ионов меди, в третьем — ионов титана).

## § 125. Понятие о кристаллохимии

Раньше предполагали, что причиной упорядоченного размещения частиц в кристаллах является анизотропность самих атомов: думали, что взаимодействие между атомами в сильной мере зависит от взаимной ориентации атомов. Однако оказалось, что главная причина упорядоченного размещения частиц в кристаллах более проста — это *принцип плотнейшей упаковки*. Вследствие взаимного притяжения частицы стремятся разместиться возможно ближе друг к другу, но при чрезмерном сближении проявляются силы отталкивания, вследствие чего каждая частица может быть уподоблена как бы непроницаемому шарикю определенного радиуса. В случае однородных частиц часто получаются, как было пояснено в предыдущем параграфе, решетки плотнейшей упаковки шаров (решетка с центрированными кубами и гексагональная). При плотнейшей упаковке шаров 26% объема приходится на пустоты между шарами.

В кристаллах химических соединений положительные и отрицательные ионы могут быть уподоблены шарикам *неодинакового радиуса*; в этом случае плотная упаковка шаров будет соответствовать (в зависимости от соотношения радиусов положительного и отрицательного ионов) тому или другому типу кристаллической решетки. Основываясь на новейших данных о радиусах ионов, норвежский ученый Гольдшмидт показал, что правило плотнейшей упаковки позволяет, исходя из химической формулы вещества, теоретически предвидеть кристаллическое строение вещества.

Исследования Гольдшмидта и его предшественников Косселя и Магнуса привели к созданию и быстрому развитию новой научной дисциплины — *кристаллохимии*. В основе кристаллохимии лежат наглядные геометрические соображения о том, какие виды кристаллических решеток могут получиться при том или ином способе плотной укладки шариков неодинакового радиуса. Анизотропность силового поля ионов сказывается, во-первых, в том, что в одних случаях осуществляется один способ плотной упаковки атомов, в других случаях — другой, во-вторых, в некоторых закономерных отступлениях от принципа плотной упаковки.

Принятое в кристаллохимии уподобление атомов и ионов несжимаемым шарикам, конечно, является условным — это только «модель» межатомных взаимодействий, геометрическое изображение явлений динамического характера. Истинные радиусы атомов и ионов меньше принимаемых в кристаллохимии. В действительности атомы (или ионы) в кристалле не соприкасаются друг с другом и не являются неподвижными, но колеблются относительно положений равновесия в узлах кристаллической решетки. В связи с тепловым расширением кристалла приходится считать, что кристаллохимический радиус атома при повышении температуры возрастает. Более того, одному и тому же атому в кристаллохимии приходится приписывать в некоторых случаях не вполне одинаковые размеры. Это является следствием того обстоятельства, что кристаллохимический радиус атома геометрически изображает эффект взаимодействия не только соседних атомов, но и суммарный эффект взаимодействия всех атомов.

Исследования Гольдшмидта показали, что важнейшим признаком физической систематики кристаллов является число ближайших равноудаленных частиц, окружающих какую-либо из частей кристалла. Это число называют *координационным числом решетки*, или, иначе, *антуражем*. Для пояснения понятия «антураж»<sup>1)</sup> обратимся к рис. 240, где изображена кубическая решетка с центрированными гранями. Вообразим в пространстве ряд соприкасающихся ячеек, подобных той, которая показана на рис. 240; нетрудно сообразить, что в указанной решетке каждый атом окружен две-

<sup>1)</sup> Французское слово *entourage* — о к р у ж е н и е, с р е д а.

надцатью равноудаленными соседями, иначе говоря, указанная решетка характеризуется антуражем 12. Рассматривая рисунки других решеток, нетрудно убедиться в справедливости нижеследующей таблицы антуражей:

Координационное число решетки (антураж)	Тип решетки
12	Кубическая с центрированными гранями Гексагональная плотнейшая
8	
6	Кубическая пространственно-центрированная Решетка хлористого цезия CsCl
4	
8 и 4	Простая кубическая Решетка каменной соли NaCl
6 и 3	
4 и 2	Решетка цинковой обманки ZnS Решетка флюорита CaF <sub>2</sub>
3 и 1	
	Решетка рутила TiO <sub>2</sub>
	Решетка куприта Cu <sub>2</sub> O
	Молекулярные решетки, например решетка CO <sub>2</sub>

Для пояснения характера кристаллохимических закономерностей приведем в качестве примера одно из простейших кристаллохимических правил, касающееся того типа соединений, с которыми физику чаще всего приходится иметь дело, а именно бинарных соединений: AX и AX<sub>2</sub> (где обычно А — металл, Х — металлоид). Основываясь на геометрических расчетах Магнуса условий плотной упаковки, Гольдшмидт установил и на большом числе примеров проверил нижеследующее правило:

Когда отношение радиусов ионов $\left(\frac{R_A}{R_X} \text{ или же } \frac{R_X}{R_A}\right)$ лежит в пределах	осуществляется решетка с антуражем
0,225 — 4,45	4
0,415 — 2,4	6
0,732 — 1,37	8
1 — 1	12

Так, из 16 соединений

MgO	CaO	SrO	BaO
MgS	CaS	SrS	BaS
MgSe	CaSe	SrSe	BaSe
MgTe	CaTe	SrTe	BaTe

для 15 соединений, а именно для всех перечисленных, кроме MgTe, отношение радиусов ионов лежит в пределах от 0,41 до 1,06. Согласно приведенному правилу это означает, что указанные 15 соединений должны кристаллизоваться в решетке с антуражем 6, т. е.

в решетке типа NaCl. И действительно, рентгенографическое изучение перечисленных кристаллов показало, что все они имеют структуру каменной соли. Для MgTe отношение радиуса иона магния к радиусу иона теллура равно 0,37. По вышеприведенному правилу Гольдшмидта это указывает на то, что MgTe должен кристаллизоваться в решетке с антуражем 4, т. е. в решетке типа CsCl. И действительно установлено, что MgTe имеет структуру CsCl.

Вышеприведенное правило, как и другие кристаллохимические правила, допускает некоторые исключения, которые, однако, в большинстве случаев можно предвидеть, если, помимо принципа плотной упаковки, принять во внимание учение о «поляризуемости ионов» (об этом будет речь во втором томе).

Геометрические представления, положенные Гольдшмидтом в основу кристаллохимии, в 1933 г. проф. Анатолий Федорович Капустинский дополнил некоторыми энергетическими выводами. Кристаллохимические закономерности, установленные Гольдшмидтом и Капустинским, были широко и продуктивно использованы акад. Александром Евгеньевичем Ферсманом (в 1934—1944 гг.) для придания нового направления геохимии — науке о распределении и истории химических элементов в земной коре.

Методы современной кристаллохимии послужили также основой для особого направления в теоретической химии, которое было развито в течение последних десятилетий проф. Юрием Владимировичем Ходаковым, доказавшим, что для предсказания возможных химических соединений и некоторых их свойств можно руководствоваться принципами, в которых идея о формообразующей роли антуража согласована с учетом влияния химической среды.

## § 126. Форма и рост кристаллов

Нередко можно наблюдать кристаллы симметричной, правильно ограненной формы. Однако чаще встречаются кристаллы неправильной формы — кристаллы, у которых чрезмерное развитие одних граней подавило в ущерб симметрии развитие других граней. Внешний вид кристалла зависит от условий его роста. Однако, каков бы ни был внешний вид кристалла, *углы между гранями всегда имеют величину, вполне определенную для данного типа кристаллов.* Этот основной закон кристаллизации — *закон постоянства углов между гранями кристалла* — был впервые установлен еще в 1669 г. датчанином Стеноном и вновь открыт и доказан спустя 100 лет французом Роме.

Методика экспериментального изучения оgranения кристаллов была в высокой мере усовершенствована Е. С. Федоровым, который первый ввел в употребление универсальный гониометр и столики с двумя и тремя осями вращения. (Будучи выдающимся теоретиком, Федоров вместе с тем своими экспериментальными