

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ

НОВЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР С ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ АТОМОВ

Появившиеся в 1948 г. расшифровки строения соединений тяжелых элементов, в частности, урановых, а также трансураниевых^(1,2), особенно хорошо укладываются в систематику структур, которая предложена автором⁽³⁾ и основным принципом которой является плотнейшая упаковка крупных ионов, главным образом анионов. Новые работы пополняют существовавшие в этой систематике лакуны, а также уточняют правила, по которым в схему, охватывающую преимущественно ионные структуры, входят гомеополлярно связанные атомы.

Структура α - UF_5 особенно четко дает „крещатый мотив“ $AХ_5$, который указан автором в его книге⁽³⁾, рис. 26, *m, y*), но который он смог иллюстрировать лишь соединением $2PCl_5 = [PCl_3]^+[PCl_6]^-$, укладываемым в этот мотив с очевидными оговорками. В структуре α - UF_5 мы, действительно, имеем соответствующий чистый мотив из тянущихся вдоль четверной оси непрерывных цепочек из U-октаэдров. Каждый U имеет 4 „собственных“ атома фтора (экваториальные) и 2 „разделенных“ (полюсы) — один с нижним U и другой с верхним, а всего 5 атомов соответственно формуле $AХ_5$. Цепочки из октаэдров в центре каждой ячейки смещены по высоте на $1/2$ октаэдра по сравнению с 4 цепочками из октаэдров в вершинах элементарного квадрата. На рис. 1 октаэдры этих двух сортов цепочек показаны, соответственно, сплошными и пунктирными линиями. Нетрудно видеть, что экваториальные атомы F из октаэдров, обозначенных сплошными линиями, совместно с полюсами пунктирных октаэдров образуют один сплошной слой кубической упаковки, и то же относится к экваториальным атомам пунктирных октаэдров и полюсам сплошных.

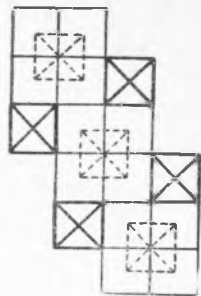


Рис.1

В кристаллах $BiOF$ осуществлен тот особенно простой мотив $AХ_2$ из октаэдров, который получается из укладки типа $NaCl - MgO - PbS$, если в этой укладке вдоль четверной оси пропустить (оставить незаселенным) каждый четный слой октаэдров (рис. 2). Понятно, что для этого нужно 2 сорта резко отличных по валентности анионов (O и F), ибо только тогда будет удовлетворено второе правило Паулинга (атомы F являются общими вершинами каждый для двух октаэдров, атомы O — общие вершины четырех октаэдров).

Неожиданно простым оказался гексагональный α - UO_3 . Исходным служит мотив мышьяковистого никеля — пирротина. Это, как известно, плотнейшая укладка октаэдров по двуслойному (просто „гексагональ-

ному⁴⁾ закону с 2 октаэдрами в элементарной ячейке. Формуле $2\text{FeS} = \text{Fe}_2\text{S}_2$ формула UO_3 противопоставляется непосредственно, но переписывается в виде $(\text{UO})\text{O}_2$. Две трети атомов O составляют плотнейшую двуслойную упаковку, причем одна половина октаэдров упаковки содержит в себе атомы U, а вторая — остальную треть атомов O,

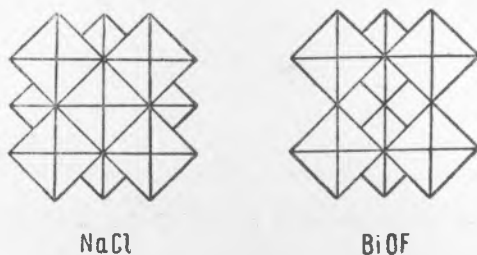


Рис. 2

которые уменьшили свой объем за счет „ураниловой“ связи с лежащими над и под этим O атомами U. Подобное сокращение „ионного радиуса“ аниона в том случае, когда этот анион связан гомеоплярно с одним или двумя атомами, было показано В. П. Бутузовым в лаборатории автора на примерах BaO_2 и FeS_2 ⁽⁴⁾. Эта треть O с атомами U образует „ураниловые“ цепочки... $\text{O} - \text{U} - \text{O} - \text{U} - \text{O} \dots$, тянущиеся параллельно шестерной зеркальной оси структуры (рис. 3).

Такое же уменьшение радиуса кислорода, входящего в ураниловый радикал, очень характерно сказывается в структуре UO_2F_2 . Радиус кислородного аниона обычно считается равным радиусу иона фтора. Здесь кислороды принадлежат ураниловому радикалу UO_2 и их радиусы резко уменьшаются. Напротив, ионы F сохраняют нормальный радиус, и именно они составляют плотнейшую упаковку (т. е. служат вершинами октаэдров и тетраэдров), в данном случае трехслойного (кубического) типа. Катионы U в октаэдрах и анионы F совместно образуют слоистую структуру типа CdCl_2 , в которой чередуются слои сплошь заселенных октаэдров со слоями из сплошь пустых октаэдров⁽²⁾, стр. 70, рис. 45). Уменьшившие свой объем ураниловые кислороды размещаются в примыкающих („приклеенных“) к каждому U-октаэдру сверху и снизу (закон кубической упаковки, см. ⁽²⁾) пустых тетраэдрах (рис. 4). Иначе описать эту структуру можно как кубическую укладку, в слоях которой вдоль тройной оси поочередно в одном слое заселены все октаэдры и пустуют все тетраэдры, а в другом заселены все

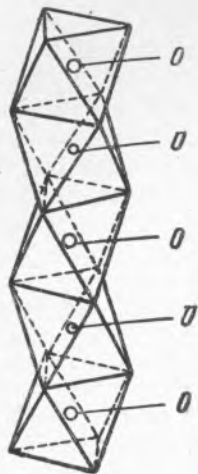


Рис. 3

тетраэдры и пустуют все октаэдры (отношение числа тетраэдров к числу октаэдров в каждом слое, как известно, равно 1:2). Легко видеть, что спайность типа CdCl_2 сохраняется в UO_2F_2 и проходит между ураниловыми кислородами одного слоя U-октаэдров и другого.

Еще ранее⁽⁵⁾ был установлен структурный тип, аналогичный CdCl_2 , но не слоистый. В самом деле, структура CdCl_2 — чередование вдоль тройной оси кубической упаковки октаэдров заселенных и пустых. Ничто не изменится ни в геометрии, ни в симметрии структуры, если и пустые октаэдры будут заселены, но атомами другого сорта. Это мы и имеем в NaCrS_2 . Но, конечно, эту структуру можно рассматривать как $\text{NaCl} - \text{MgO} - \text{PbS}$ -подобную, если формулу AX удвоить и написать ABX_2 . Октаэдры A чередуются целыми слоями с октаэдрами B вдоль тройной оси.

Структура $\text{CaUO}_4 = \text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ находится в таком же отношении к структуре NaCrS_2 , как UO_2F_2 к CdCl_2 . U-октаэдров каждого второго слоя кубической укладки имеют наклеенные на себя с двух сторон тетраэдры с ураниловыми кислородами. Октаэдры Ca этих наклеек не имеют.

С другой, предложенной выше точки зрения слои с Ca-октаэдрами содержат также и тетраэдры, заселенные ураниловыми кислородами, тогда как в слоях с U-октаэдрами все тетраэдры пустыют.

В книге автора структура тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ помещена рядом с La_2O_3 как второй (ромбоэдрический) пример слоистой структуры с формулой A_2X_3 . В обеих структурах мы имеем слоистый тип с чередованием в плотнейшей упаковке слоев заселенных толщиной в 2 октаэдра и незаселенных толщиной в 1 пустой октаэдр, но в La_2O_3 один сорт анионов и упаковка трехслойная, тогда как в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ два сорта анионов и упаковка девятислойная. В слоистых структурах $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, также в $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ и других при двух сортах анионов тип упаковки, как и в La_2O_3 , трехслойный (кубический).

Типично молекулярные кристаллы UCl_6 также построены по закону плотнейшей упаковки, с выделением одной шестой октаэдров, но не как в TeCl_6 (3) сочленением карбонатных мотивов заселенных в чередовании с пустыми. В UCl_6 высота упаковки всего два слоя и первоначальный мотив этих слоев карбонатный ((2), стр. 94, рис. 68) с заселенным октаэдром на заселенном же. Но далее в одном из слоев выкидывается треть всех (заселенных) октаэдров, а во втором те две трети, которые находятся над сохранившимися в нижнем этаже, и наоборот. Легко видеть, что ни один из атомов Cl, составляющих плотнейшую гексагональную (двухслойную) упаковку, при этом не будет потерян.

Очень подробно разобранный структура Cs_2PuCl_6 представляет собой гексагональный вариант K_2PtCl_6 (иногда этот тип называют типом K_2GeF_6) с K-атомами в двенадцатеричной координации (гексагональные „кубооктаэдры“) и атомами Pu в октаэдрах. ((3), стр. 153, рис. 114, 2).

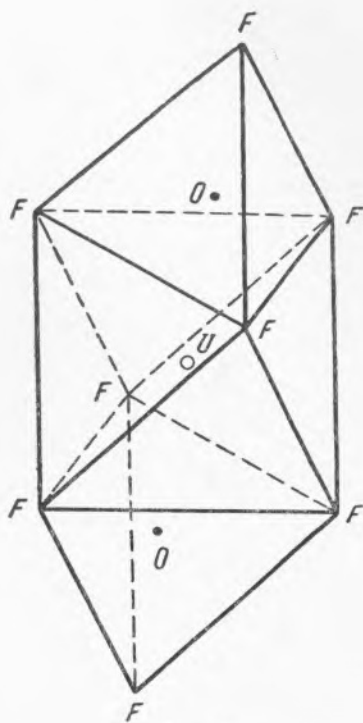


Рис. 4

Поступило
16 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. N. Zachariasen, Act. Crystal., 1, 265 (1948). ² В. Aurivillius, Ark. Kemi, Min. och Geol., 26, Н. 1 (1948). ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М.—Л., 1947. ⁴ В. П. Бутузов, ДАН, 58, 1411 (1947). ⁵ J. W. Boon et C. H. McGillavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 61, 910 (1942).