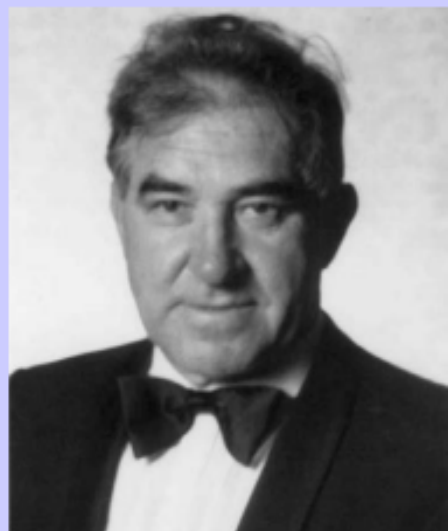


Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1928-2006)



- Эрвин Парте, почетный профессор Женевского университета и почетный профессор структурной химии Венского университета.
- В последний месяц Второй мировой войны весь класс Парте был призван защищать Вену от наступающей Советской Армии. В отличие от некоторых своих одноклассников, он пережил конфликт...
- Парте был очень активным и ценным членом Рабочей группы МСК по номенклатуре фазовых переходов.
- Парте работал в подкомитете по номенклатуре типов неорганических структур Комиссии IUCr по кристаллографической номенклатуре.



Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1928-2006)



- В честь Парте был назван минерал *партеит* – **сложный** алюмосиликат Ca: $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, относящийся к группе цеолитов.

Структура моноклинная, пространственная группа $C2/c$.
 $a = 21.5550\text{\AA} \mid b = 8.7610\text{\AA} \mid c = 9.3040\text{\AA} \mid \beta = 91.55^\circ$

Партеит (PARTHEITE), [1]

Атомные позиции

$\pm$ n/p	x/a	y/b	z/c	B(J)	Заселенность
1	0.0673	0.1832	0.2896	0.0000	Si
2	0.2398	0.0077	0.4621	0.0000	Si
3	0.1161	0.0844	0.6006	0.0000	Al
4	0.1999	0.3162	0.2858	0.0000	Al
5	0.3559	0.1991	0.0444	0.0000	Ca
6	0.0695	0.0181	0.2162	0.0000	O
7	0.0725	0.1719	0.4626	0.0000	O
8	0.1222	0.2883	0.2295	0.0000	O
9	0.1722	0.0363	0.0250	0.0000	O
10	0.2081	0.4669	0.4096	0.0000	O
11	0.2345	0.1550	0.3605	0.0000	O
12	0.2340	0.3599	0.1221	0.0000	O
13	0.0000	0.2632	0.2500	0.0000	O
14	0.3523	0.2673	0.2918	0.0000	OH
15	0.0712	0.5050	0.0159	0.0000	H ₂ O
16	0.4541	0.3070	0.0800	0.0000	H ₂ O

IMA1978-026

Sarp H, Deferne J, Bizouard H, Liebach B W (1979) La parthéite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un nouveau silicate naturel d'aluminium et de calcium, Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 59, 5-13

Parthéite was discovered by H. Sarp in rodingitic dykes from an ophiolitic zone in the Taurus Mountains, Southwest Turkey (Sarp et al., 1979). The mineral was originally described as a hydrated silicate of composition $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $Z=8$. In this paper we report its crystal structure and revised chemical composition. It will be shown that *parthéite* has a zeolite-like structure which contains both water *and* hydroxyl groups. As a consequence its oxygen tetrahedra framework is interrupted, and its correct formula is $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $Z=4$. A preliminary report on its structure has been given previously (Engel and Yvon, 1983).

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Э. Парте (1972)

Его *первое правило* выражается следующим образом

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

m – число атомов в формуле,

b_L – число неподеленных пар.

При $b_L = 0$ $n_e / m = 4$ первое правило Парте переходит в правило Гримма - Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур.



1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При $4 < n_e/m \leq 6$ появляются дефектные тетраэдрические структуры.

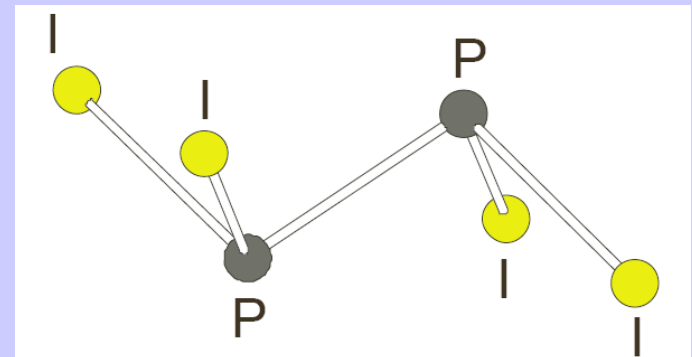
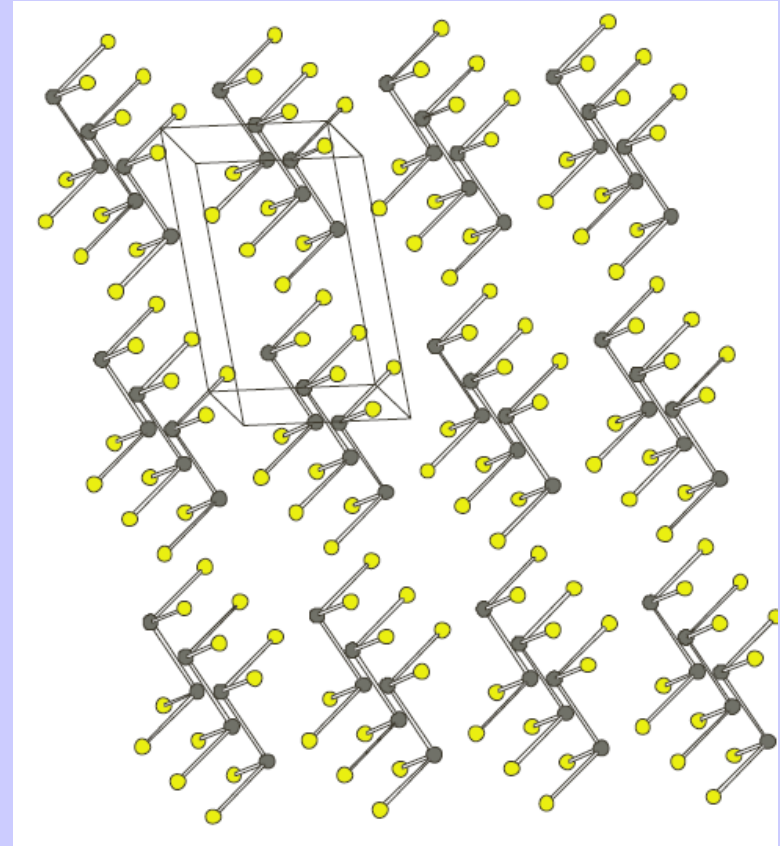
$ZnIn_2S_4$ ($n_e/m = 4,57$) имеет дефектную структуру типа **халькопирита** $CuFeS_2(Cu_2Fe_2S_4)$, в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций.

1-ое Правило Парте

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

При $n_e / m > 6$, то образуются молекулярные структуры.

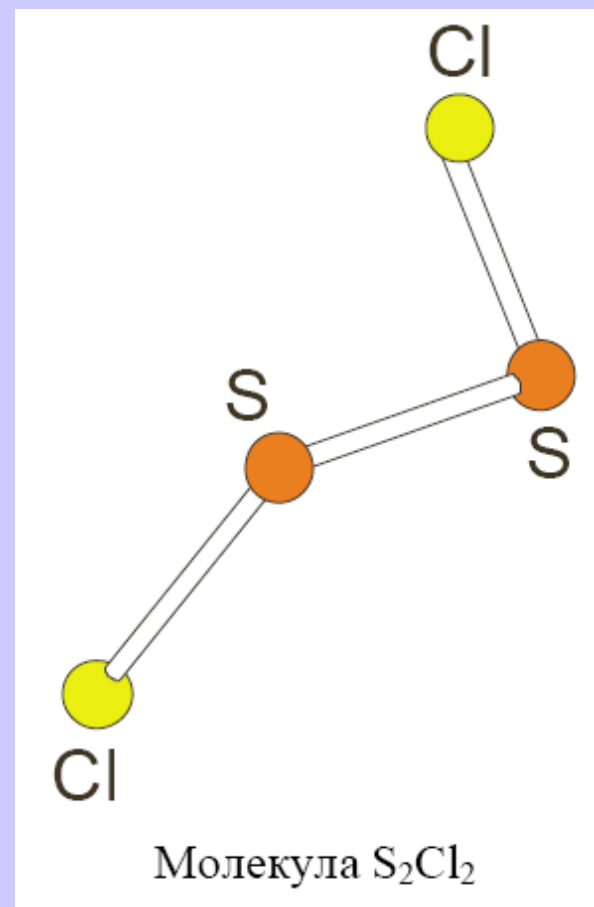
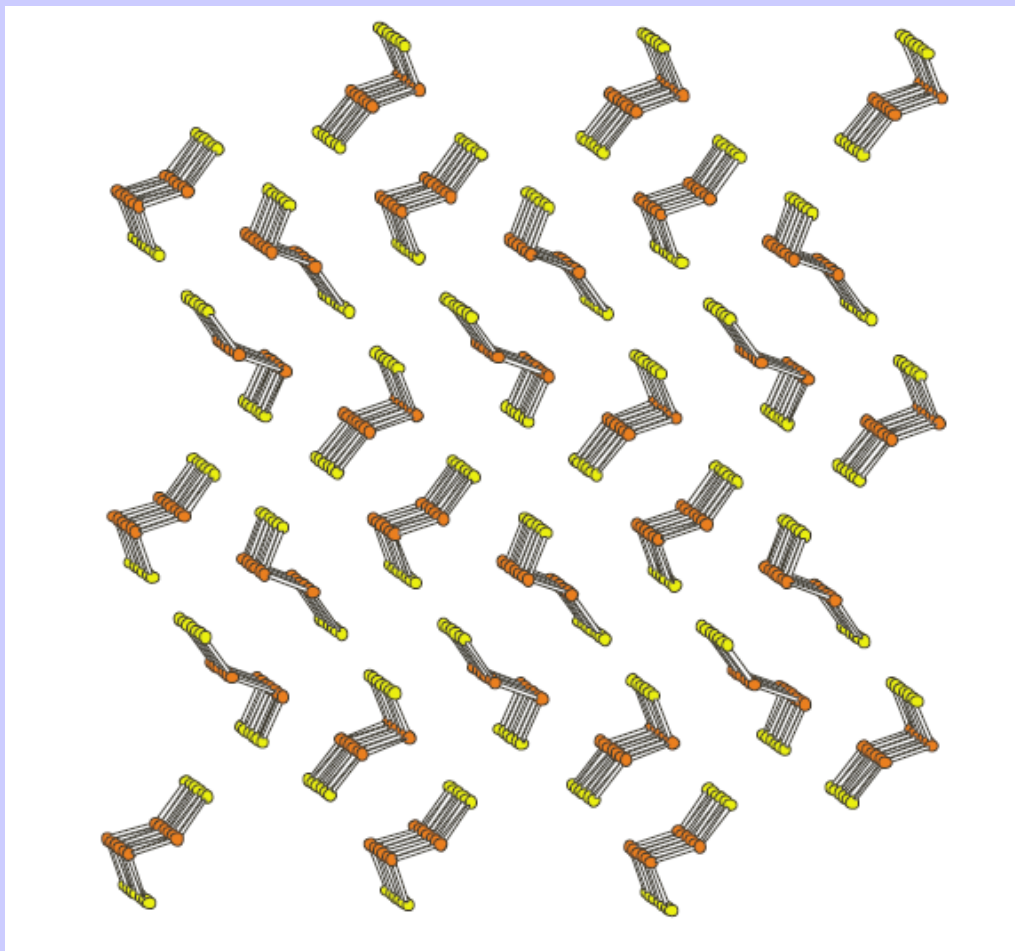
Например, структура **PI₂** ($n_e / m = 6,33$) образована молекулами P₂I₄,



Молекула P₂I₄

$$b_L / m = (n_e / m) - 4$$

структура **SCI** ($n_e/m = 6,5$) состоит из молекул S_2Cl_2 .



- **Второе правило Парте** записывается следующим образом

$$n_e / l = 8 - (k / l) b_{\text{ММ}} + b_{\text{ХХ}}$$

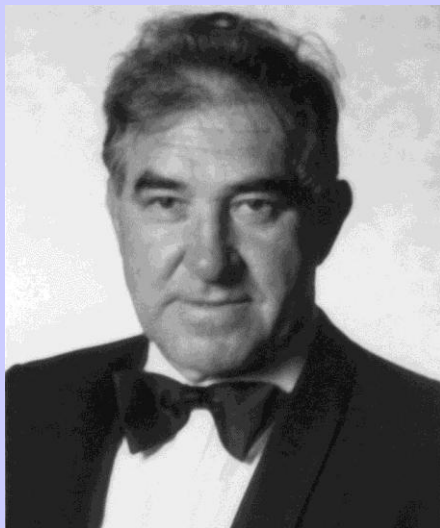
k - число катионов, l - число анионов, $b_{\text{ММ}}$ и $b_{\text{ХХ}}$ - числа связей катион - катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион - анион.

При $n_e / l = 8$ образуются **нормальные валентные соединения**, взаимодействия анион - анион и катион - катион отсутствуют ($b_{\text{ХХ}} = b_{\text{ММ}} = 0$).

Это условие отвечает, очевидно, возможности для аниона создать устойчивую восьмиэлектронную оболочку, т. е. стать подобным соседнему инертному газу, хотя это, конечно, не означает, что все 8 валентных электронов принадлежат безраздельно аниону.

Отметим, что нормальные валентные соединения могут образовываться как при полной (либо частичной) передаче электронов от электроположительного элемента к более электроотрицательному с образованием ионной связи, так и при относительно равномерном распределении электронов между атомами с образованием ковалентного связывания.

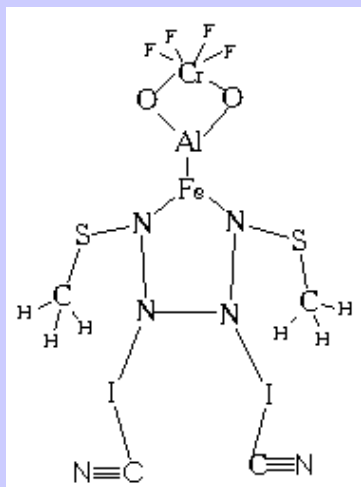
Нормальные валентные соединения



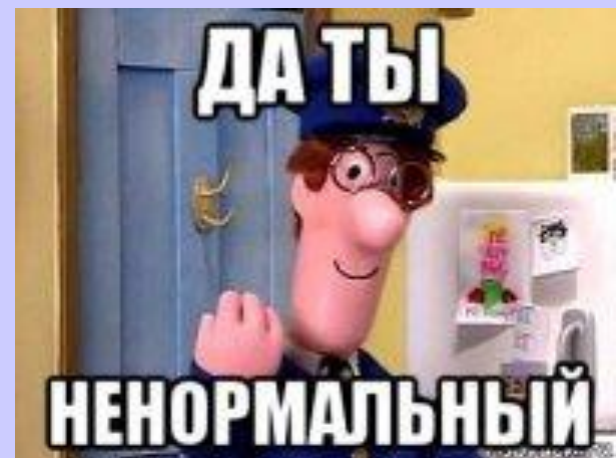
18 возможных составов бинарных нормальных валентных соединений

	Анионы X				
Катионы A	Группа	4	5	6	7
	6	-	-	-	AX_6
	5	-	-	A_2X_5	AX_5
	4	-	A_3X_4	AX_2	AX_4
	3	A_4X_3	AX	A_2X_3	AX_3
	2	A_2X	A_3X_2	AX	AX_2
	1	A_4X	A_3X	A_2X	AX

Заполним таблицу



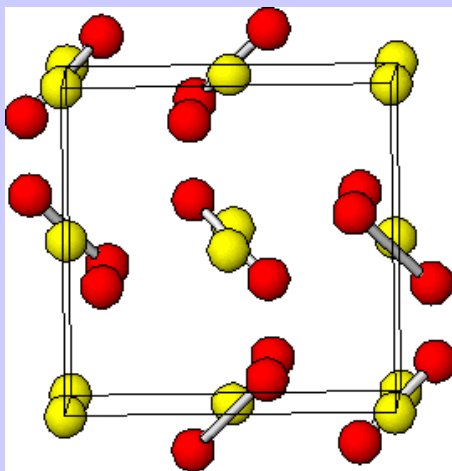
«Ненормальные» валентные соединения



Обобщенные валентные
соединения:
полианионные
И
поликатионные

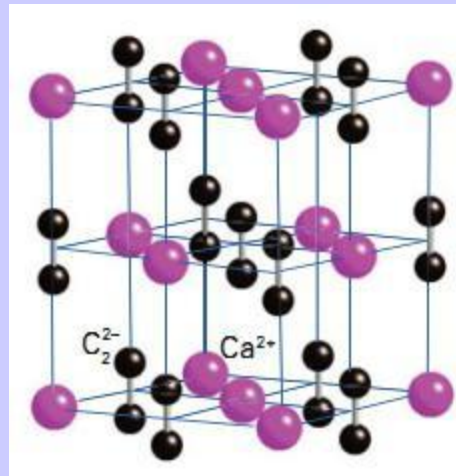
Если $n_e/l < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

Например, **ауростибит AuSb_2** ($n_e/l = 5,5$)
имеет структуру типа пирита с
«молекулярной» гантелью Sb_2 .



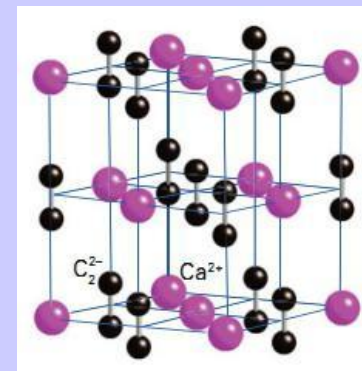
Если $n_e/l < 8$, т. е. электронов недостаточно,
то появляется возможность анион -
анионных взаимодействий.

Структура **карбида кальция CaC_2** ($n_e/l = 5$)
содержит молекулярные группы C_2 .



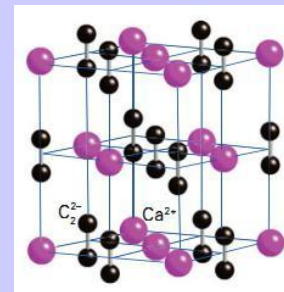
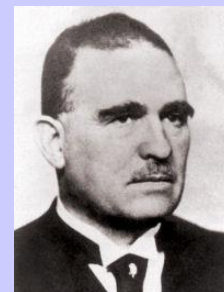
Карбид кальция CaC_2

События произошли в период острых таможенных конфликтов между Норвегией и Англией. До этого на протяжении многих лет Норвегия экспортировала в Англию карбид кальция, применявшийся, в частности, в ацетиленовых фонарях на рыбачьих лодках и судах



Ацетилен C_2H_2 выделяется в процессе гидратации карбида кальция в соответствии с реакцией $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{C}_2$. Пытаясь защитить свою химическую промышленность от иностранной конкуренции, Англия ввела высокие таможенные пошлины на ввозимые в страну органические соединения, к числу которых был отнесён и карбид кальция. Для Норвегии это решение грозило большими убытками, поскольку экспорт карбида кальция к тому времени достиг 30 000 тонн в год.

Карбид кальция CaC_2

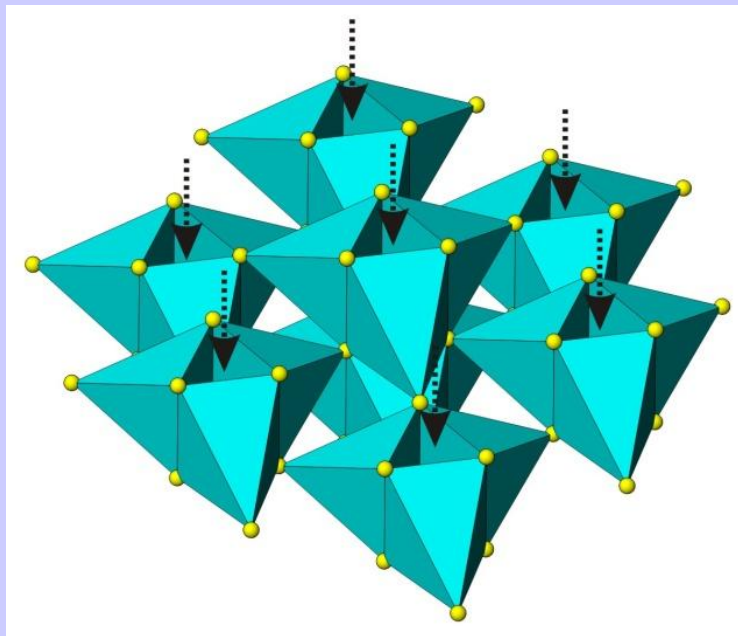


Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В. М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям.

Во время морского путешествия он по радиотелеграфу попросил провести рентгеноструктурное исследование этого соединения как в своей лаборатории в Осло, так и в лаборатории В. Г. Брегга в Лондоне. В результате в начале судебного заседания В. М. Гольдшмидт располагал точными сведениями о кристаллической структуре CaC_2

Таким образом, явная родственность структуры CaC_2 широко представленному именно среди неорганических соединений структурному типу NaCl , подкреплённая демонстрацией в суде модели кристаллической структуры, позволила Гольдшмидту выиграть это судебное дело в пользу Норвегии.

- Когда $n_e/l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно - акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион - катионных связей.
- Миллерит NiS $n_e/l = 16$ (если считать валентной всю незаконченную d -подоболочку никеля).



- КЧ никеля 5, а КП - полуоктаэдр. Такие полуоктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные «пустые внутри» каналы тригонального сечения. Атомы Ni «выглядывают» из оснований полуоктаэдров и осуществляют взаимодействие Ni-Ni.

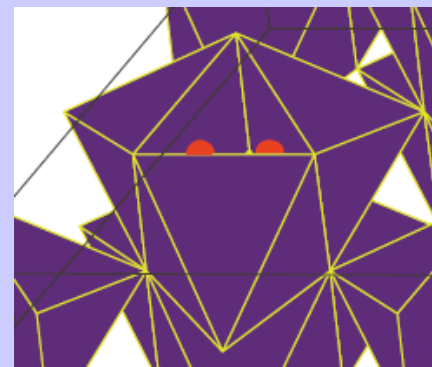
- Этот пример показывает, что в существенно ковалентных соединениях переходных металлов с незаполненными d -оболочками электронная конфигурация металла (катиона) должна служить не менее важным критерием выбора устойчивой взаимной координации атомов, чем условие завершения электронной оболочки аниона.
- На это обстоятельство обратил внимание Н.В.Белов, который предложил так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей
- Согласно ним, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму.

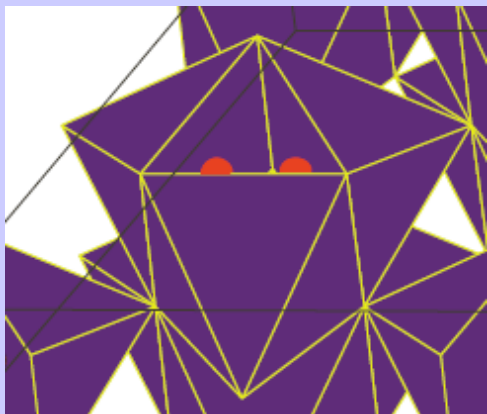
Так, в миллерите образование Ni-Ni связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. КЧ Ni и S равны 5.

Мысленно завершим оболочку аниона до S^{2-} , для чего потребуется временно «занять» два валентных электрона у каждого Ni.

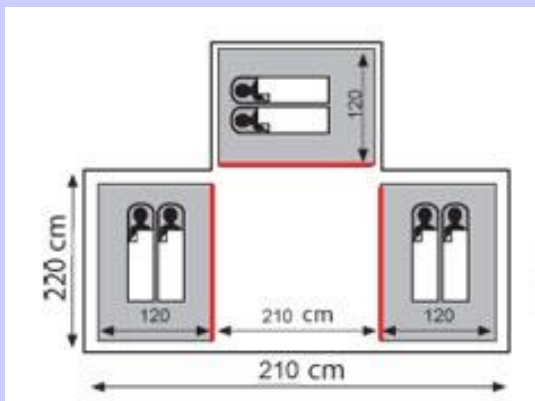
Во внешней оболочке последнего остается 8 электронов, и необходимо еще 10 для устойчивой 18-электронной конфигурации. Однако S^{2-} , окруженный пятью Ni^{2+} , способен дать только четыре донорные электронные пары.

Это вынуждает Ni образовывать кластеры Ni_3 , чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек.

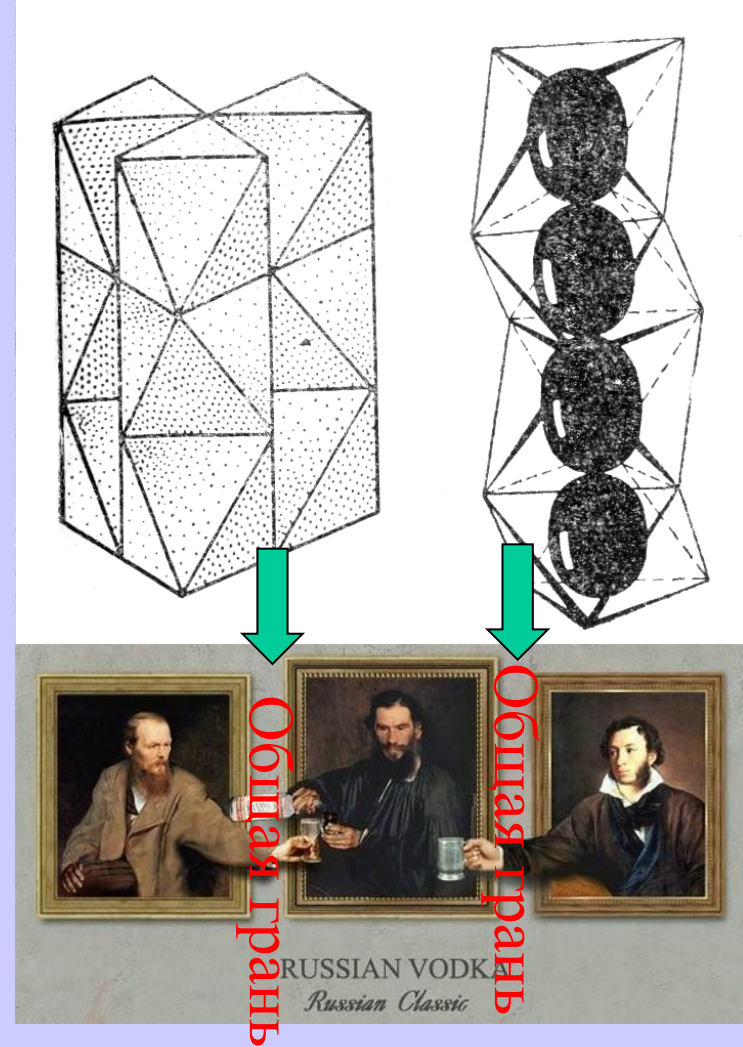




Кластеры Ni_3
втроем веселее!



- Типична кластеризация атомов Fe в **пирротине** $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, кубаните CuFe_2S_3 . Fe в пирротине получает недостающие ему для построения 18-электронной оболочки электроны путем обобществления граней соседних FeS_6 -октаэдров, которые образуют цепочечные кластеры (**опять на троих!**).



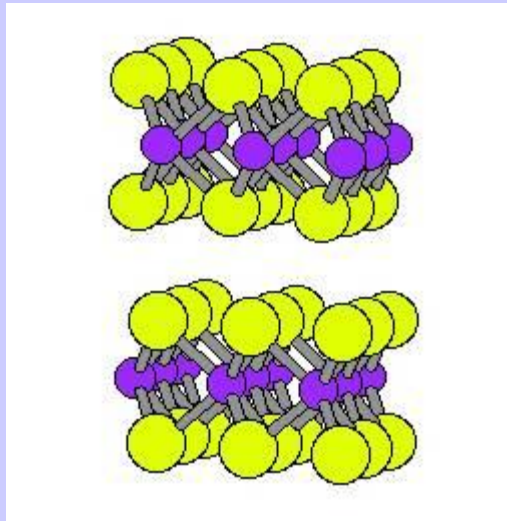
- Другое «число» Белова - **13**. Оно отвечает относительной устойчивости (по правилу Гунда) наполовину занятой d^5 -оболочки, характерной для переходных элементов из середины соответствующих групп - Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+} .

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита FeS_2 и слоистыми структурами типа молибденита MoS_2 и CdI_2 для существенно ковалентных халькогенидов.

Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединение MX_2 кристаллизуется в слоистой структуре, если металлический радиус атома М относительно велик, а если он меньше $1,35 \text{ \AA}$, то стабильной становится структура пирита. Он считал, что большие металлические атомы легче отдают сере электроны для завершения ее электронной оболочки, а малые - с трудом, что заставляет атомы серы объединяться в молекулярную гантель S_2 .

Своеобразны соотношения между структурным типом **пирита** и слоистыми структурами типа **молибденита** и **CdI₂** для существенно ковалентных халькогенидов.

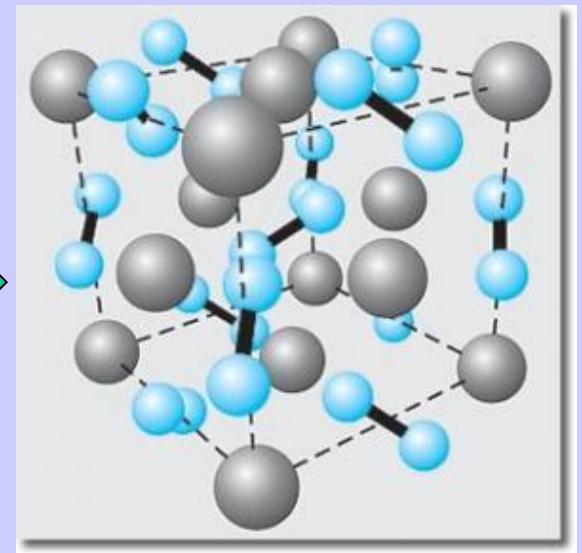
$R_M > 1,35 \text{ \AA}$



MoS₂



$R_M < 1,35 \text{ \AA}$



FeS₂

СТ

ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Критерии выбора

- Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери.
- Простые вещества с металлической ненаправленной связью, тяготеющие к образованию ПУ, образуют значительно более наполненные СТ. Так, ранг кубической ПУ (СТ Cu) равен 10, причем как для минералов (14) так и для неорганических соединений (2980 записей, естественно, с учетом интерметаллидов).
- Для гексагональной ПУ (СТ Mg) ранг по минералам равен 14 (12 самородных элементов). По неорганическим соединениям ранг понижается до 31 (847 записей ICSD 2023). Другие ПУ (4-х и 9-слойные) представлены значительно скромнее.

Таблица рангов среди минералов данные из базы ISCD2023

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям, PSD 2023	Обозначение ISCD 2023	Кол-во минералов ISCD 2023	Название минералов в соответствии с базой данных минкрисст http://mincryst.iem.ac.ru/rus/	Название минералов ISCD 2023 (англ.)
10	10	fcc(ccp)#Cu#γ-Mn	14	Алюминий, Атокит, Церий, Медь, Евгенит, Золото, Иридий, Свинец, Никель, Палладий, Платина, Родий, Серебро, Рустенбургит	Aluminium, Atokite, Copper, Cerium Eugenite, Gold, Iridium, Lead, Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium, Rustenburgite, Silver
14	31	hcp#Mg	12	Алларгентум, Кадмий, Гарутиит, Гексаферрум, Осмий, Рутениридосмин, Рутений, Шахнерит, Серебро, Титан, Вейшанит, Цинк	Allargentum, Cadmium, Garutiite, Hexaferrum, Osmium, Rutheniridosmine, Ruthenium, Schachnerite, Silver, Titanium, Weishanite, Zinc

Реализацией того или иного СТ для такого обширного класса соединений как интерметаллиды, к которым относятся соединения двух или нескольких металлических атомов между собой, управляет отдельный ряд правил, основанных как на геометрических, так и на электронных характеристиках элементов.

При соединении металлов разных химических элементов могут образовываться как неупорядоченные твердые растворы, так и соединения, обладающие собственной кристаллической структурой, отличной от родительских структур крайних членов *изоморфных рядов.*

Такие *промежуточные фазы* существуют в определенных интервалах концентраций — от достаточно широких в одних системах, до весьма узких в других (вплоть до строго определенной концентрации, соответствующей стехиометрическому соотношению между компонентами).

Среди промежуточных фаз можно отметить

фазы Юм–Розери
(электронные фазы)

фазы Лавеса

и другие.

К *электронным фазам Юм–Розери* относится большое число бинарных интерметаллических соединений, образованных двумя металлами с близкими размерами из следующих групп:

- 1) одновалентный или переходный металл (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh, Zn, Cd, Hg),
- 2) металл или полупроводник (Be, Mg, Cd, Al, Sn, Si, Ge, As, Sb, Bi) – с другой.

Эти соединения, характеризуются определенным VEC отношением:

$3/2=21/14$ (β , μ и ζ -фазы),

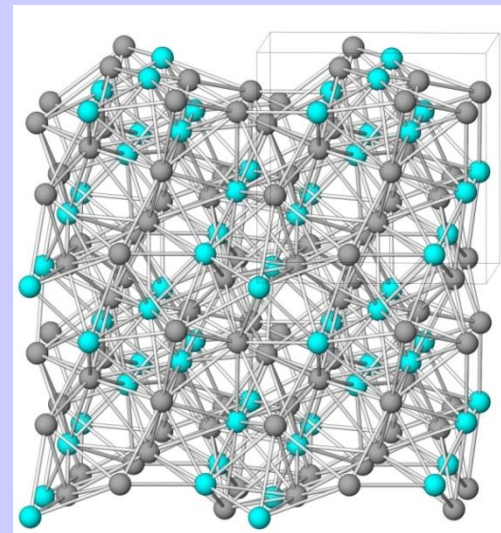
$21/13$ (γ -фазы),

$7/4=21/12$ (ε -фазы),

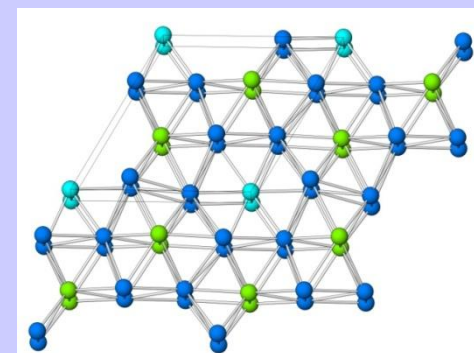
что, как правило, и определяет кристаллизацию в том или ином СТ. В фазах Юм–Розери расположение атомов по позициям чаще всего неупорядоченное.

β -фазы кристаллизуются в ОЦК структуре

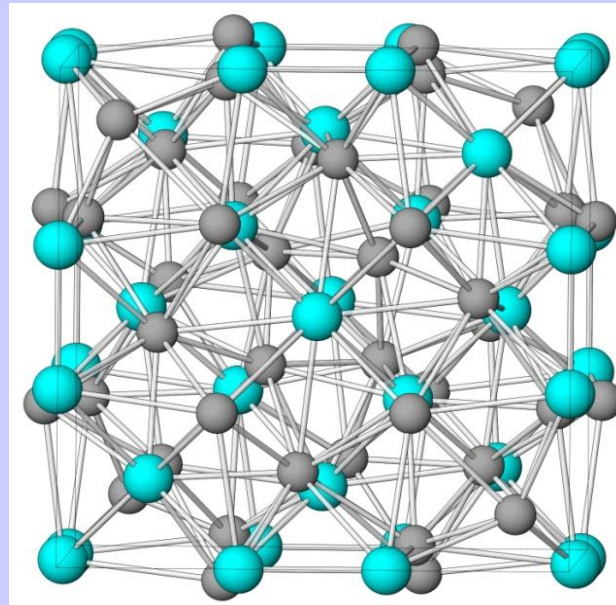
μ -фазы кристаллизуются в СТ β -Mn (кубическая сингония, пр. гр. $P4_132$). В этом СТ существуют две атомные позиции с кратностью 8 и 12, выделенные на рис. разным цветом (всего 20 атомов на ячейку). Каждая позиция имеет 12 ближайших соседей в диапазоне расстояний (в случае структуры β -Mn) от 2.36 до 2.69Å.



ζ -фазы кристаллизуются в гексагональных плотных структурах, относящихся к различным пространственным группам. В качестве примера на рис. приведена структура AgZn (атомы занимают 3 неэквивалентные позиции с кратностями 1, 2 и 6).



В СТ γ -латуни Cu_5Zn_8 (кубическая сингония, группа $I\bar{4}3m$ присутствуют две неэквивалентные позиции для атомов Cu с кратностями 8 и 12 и две неэквивалентные позиции для атомов Zn с кратностями 8 и 24 (рис.). Таким образом, элементарная ячейка содержит 52 атомные позиции которые в γ -фазах Юм-Розери занимают атомы разного типа. КЧ позиции Cu1= 12 (9Zn+3Cu), КЧ Cu2 = 13 (10Zn+3Cu), КЧ Zn1 = 12 (6Cu+6Zn), КЧ Zn2 = 11 (6Cu+5Zn). Межатомные расстояния первой координационной сферы в структуре Cu_5Zn_8 лежат в интервале 2.53 – 2.85 Å.



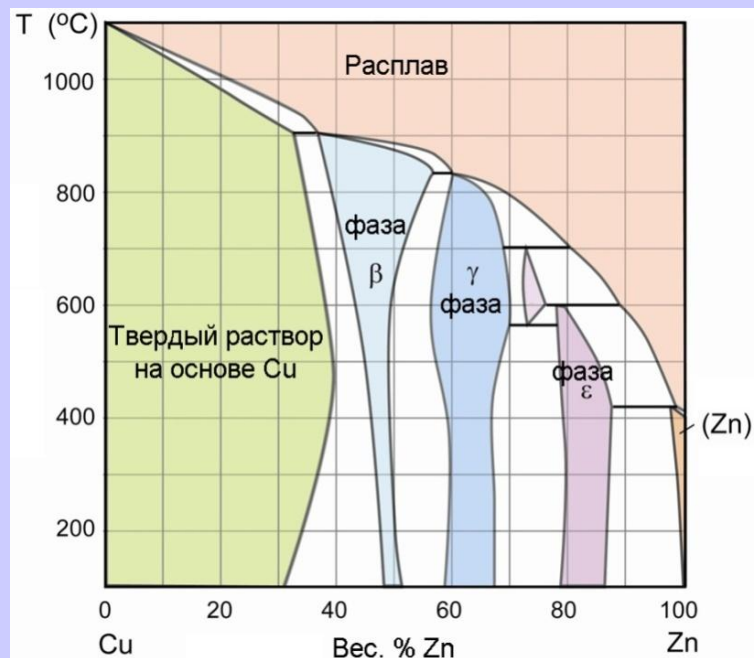
Структура ε -фаз отличается гексагональной симметрией, эти фазы часто кристаллизуются в пр. гр. $P6_3/mmc$, характерной для ГПУ.

Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	VEC	Фаза (СТ)
CuBe	1+2=3	2	3/2	β -фаза (ОЦК)
CuZn	1+2=3	2	3/2	
Cu ₃ Al	3+3=6	4	3/2	
Cu ₃ Ga	3+3=6	4	3/2	
Cu ₃ In	3+3=6	4	3/2	
Cu ₅ Si	5+4=9	6	3/2	
Cu ₅ Sn	5+4=9	6	3/2	
AgMg	1+2=3	2	3/2	
AgZn	1+2=3	2	3/2	
AgCd	1+2=3	2	3/2	
Ag ₃ Al	3+3=6	4	3/2	
Ag ₃ In	3+3=6	4	3/2	
AuMg	1+2=3	2	3/2	
AuZn	1+2=3	2	3/2	
AuCd	1+2=3	2	3/2	
FeAl	0+3=3	2	3/2	
CoAl	0+3=3	2	3/2	
NiAl	0+3=3	2	3/2	
NiIn	0+3=3	2	3/2	
PdIn	0+3=3	2	3/2	

Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формуле	VEC	Фаза (СТ)
Cu_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	γ-фаза (γ-латунь Cu_5Zn_8)
Cu_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Cu_5Hg_8	$5+16=21$	13	21/13	
Cu_9Al_4	$9+12=21$	13	21/13	
Cu_9Ga_4	$9+12=21$	13	21/13	
Cu_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	$31+32=63$	39	21/13	
Ag_5Sn_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_5Hg_8	$5+16=21$	13	21/13	
Ag_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
Au_5Zn_8	$5+16=21$	13	21/13	δ-фаза (δ-латунь Cu_5Zn_8)
Au_5Cd_8	$5+16=21$	13	21/13	
Au_9In_4	$9+12=21$	13	21/13	
$\text{Mn}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	ε-фаза (ε-латунь Cu_5Zn_8)
$\text{Pt}_5\text{Be}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$	$0+42=42$	26	21/13	
$\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$	$31+32=63$	39	21/13	

В конкретной бинарной системе могут проявляться все три фазы с различной электронной концентрацией. Например, в системе Cu–Zn соединение CuZn ($\text{VEC}=3/2=21/14$) имеет ОЦК-структуру, соединение Cu_5Zn_8 ($\text{VEC}=21/13$) имеет структуру γ -латуни (I -решетка Браве), и, наконец, соединение CuZn_3 ($\text{VEC}=7/4=21/12$) имеет гексагональную P -решетку Браве.

T - x диаграмма системы Cu-Zn

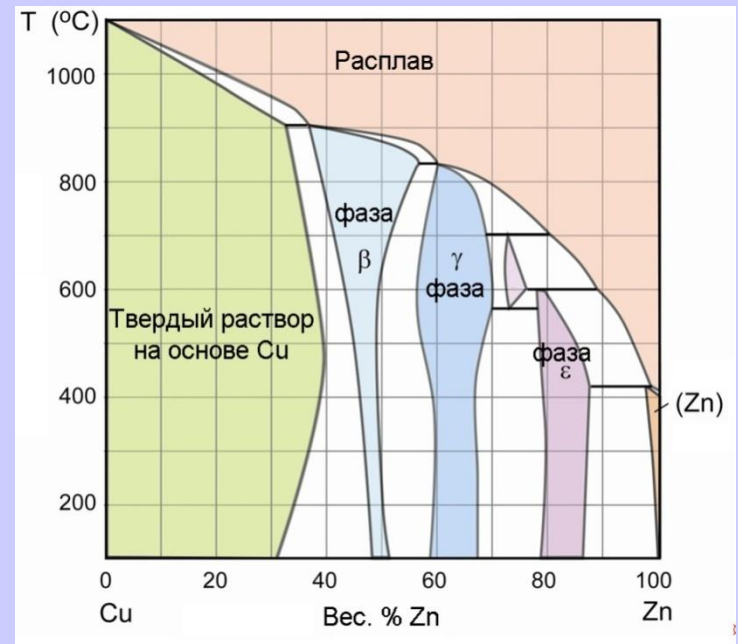


Во-вторых, в ряде случаев при приблизительно одинаковой электронной концентрации при различных температурах встречаются различные структуры.

Например, Ag_3Al , отмеченный в таблице как μ -фаза, является таковой лишь при низких температурах. При повышении температуры структура трансформируется до гексагональной ζ -фазы и далее до ОЦК β -фазы.

В-третьих, необходимо отметить, что многие фазы представляют собой твердые растворы, в которых соотношения компонентов (и, следовательно, значения VEC) могут меняться в определенных, иногда достаточно широких пределах. Как видно из рисунка, при различных температурах в системе Cu-Zn β -, γ - и ϵ -фазы устойчивы в достаточно широком диапазоне составов. Поэтому «реперные» параметры электронных концентраций, равные 21/14, 21/13 и 21/12 могут соблюдаться лишь приблизительно.

T-х диаграмма системы Cu-Zn



В-четвертых, как видно из таблицы, некоторым *d*-элементам (Fe, Co, Ni, Mn и др.) назначается нулевая валентность, когда они не отдают своих электронов в обобществленное электронное облако. Этот факт неоднократно обосновывался и экспериментально и теоретически и связан с легкостью, с которой у них образуется стабильная 18-электронная оболочка.

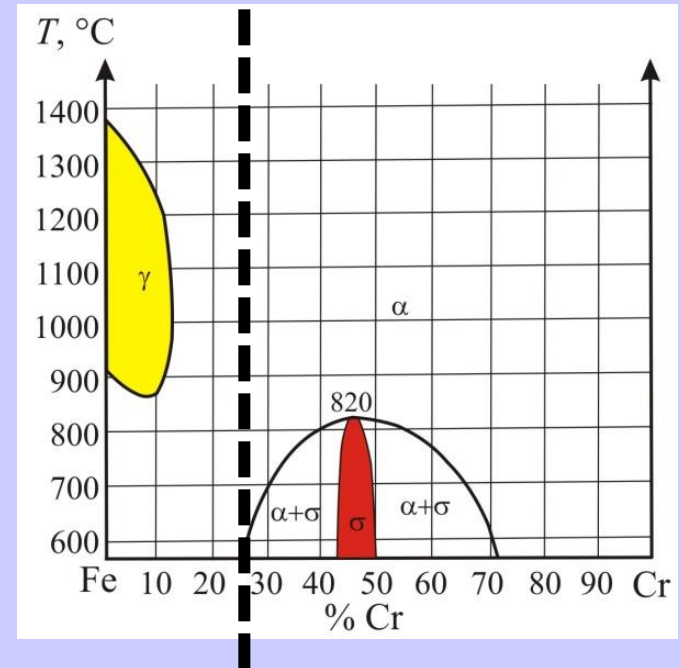
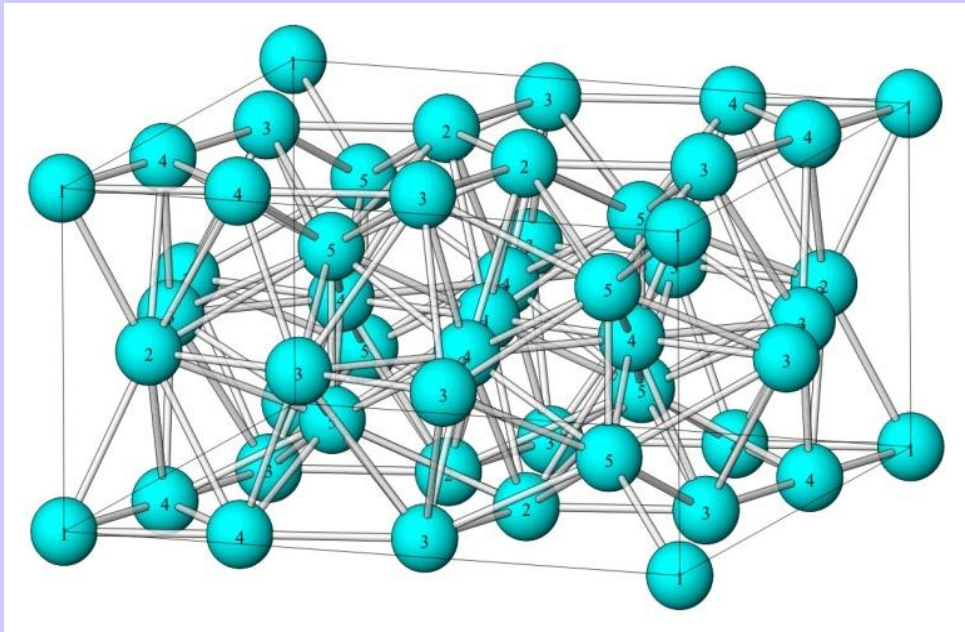
Как было отмечено *Юм-Розери*, стремление таких элементов, например, никеля, образовать заполненную группу из 18 электронов так велико, что в сплавах его электроны переходят на третий квантовый уровень (со сменой электронной конфигурации 2-8-16-2 на 2-8-18-0).

Так что если атом Ni и отдает свои электроны, то он и получает их в равном количестве от других атомов, не изменяя общее число своих электронов. В этой связи нулевая валентность таких элементов в таблице *является вполне обоснованной*.

В системах, содержащих в значительном количестве переходные металлы, особенно хром, ванадий, вольфрам и др., часто образуются промежуточные металлические фазы, называемые **σ -фазами**.

Эти фазы являются нежелательными, например, в сложных сталях, содержащих железо и хром, поскольку ухудшают механические характеристики материала, делая его более хрупким.





Выяснилось, что для образования таких фаз отношение атомных радиусов компонентов должно находиться в пределах 1,0–1,1, а $\text{VEC} = 6,5\text{--}7$ на атом ($d+s$).

σ -фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (группа $P4_2/mnm$). Элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных атомных позиций (всего 30 атомов)

К *фазам Лавеса*

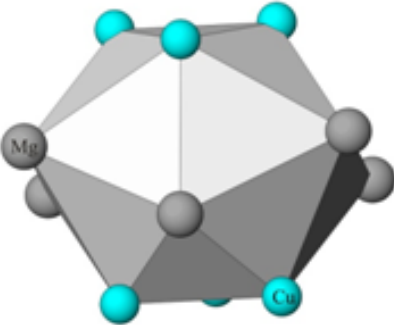
относят семейство плотноупакованных интерметаллических фаз, состав которых можно описать формулой AB_2 . Эти фазы образуются при значительном различии атомных радиусов атомов А и В, при этом атомы могут относиться как к простым, так и к переходным металлам.

Отношение r_A/r_B в структурах этих фаз находится в интервале от 1,08 до 1,67 (а идеальное соотношение, при котором объем атомов различается ровно в 2 раза равно 1,225).

Помимо геометрического фактора для образования фаз Лавеса важен и электронный – оптимальные VEC значение для образования структуры типа MgCu_2 равно 1,83 (на атом), для MgNi_2 – 1,93, а для MgZn_2 – 2,32.

Расположение атомов в этих плотных и компактных структурах чаще всего упорядоченное и характеризуется высокими координационными числами от 12 до 16. Большинство фаз Лавеса относятся к трем СТ: MgCu_2 , MgZn_2 и MgNi_2

Характеристика СТ фаз Лавеса

СТ <u>Лавеса</u>	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	$Fd\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Координация Mg	 КЧ Mg=16; КМ – [Mg₄M2₁₂]		
Координация M2	 КЧ M2=12; КМ – [Mg₆M2₆]		

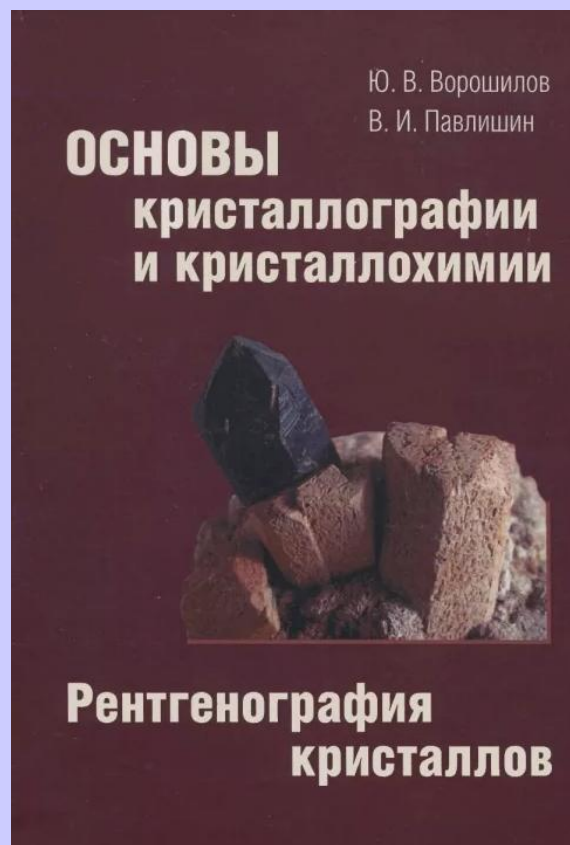
Характеристика СТ фаз Лавеса

СТ	<u>MgCu₂</u>	<u>MgZn₂</u>	<u>MgNi₂</u>
Пр.гр.	$Fd\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$

Схема чередования <u>лавесовских</u> полиэдров			
---	--	--	--

Тип MgCu_2		Тип MgZn_2		Тип MgNi_2
AgBe_2	LaMg_2	BaMg_2	MoBe_2	ReBe_2
BiAu_2	NaAu_2	CaAg_2	NbFe_2	$\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}$
CaAl_2	NbCr_2	CaCd_2	SrMg_2	$\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
CeAl_2	PbAu_2	CaMg_2	TaCo_2	$\text{Ta}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
CeCo_2	PrNi_2	CuLi_2	TiCr_2	HfCr_2
CeFe_2	TaCr_2	CrBe_2	TiFe_2	HfMo_2
HfCo_2	TiCr_2	FeBe_2	UNi_2	HfMn_2
HfV_2	TiCo_2	HfFe_2	WBe_2	$\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$
KBi_2	UAl_2	KNa_2	ZrMn_2	$\text{W}_{1-x}\text{Be}_{2+x}$
LaAl_2	ZrW_2	MnBe_2	ZrV_2	$\text{Mg}(\text{Zn},\text{Cu})_2$

Антифлюоритовые морфотропные ряды характерны и для интерметаллических соединений. Так, интересную систематику **фаз Цинтля** со структурными типами антифлюорита и его производных представили *Ворошилов и Павлишин* (2011). Взаимосвязь многих соединений этого ряда становится понятной, если рассмотреть их как фазы вычитания от базовой кубической F -ячейки (с сопоставимыми параметрами от 4,6 до 6,7Å), в которой заполнены все 4 высокосимметричные позиции Уайкоффа: A (0,0,0 + F), B (0,5, 0,5, 0,5 + F), C ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ + F) и D ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ + F)



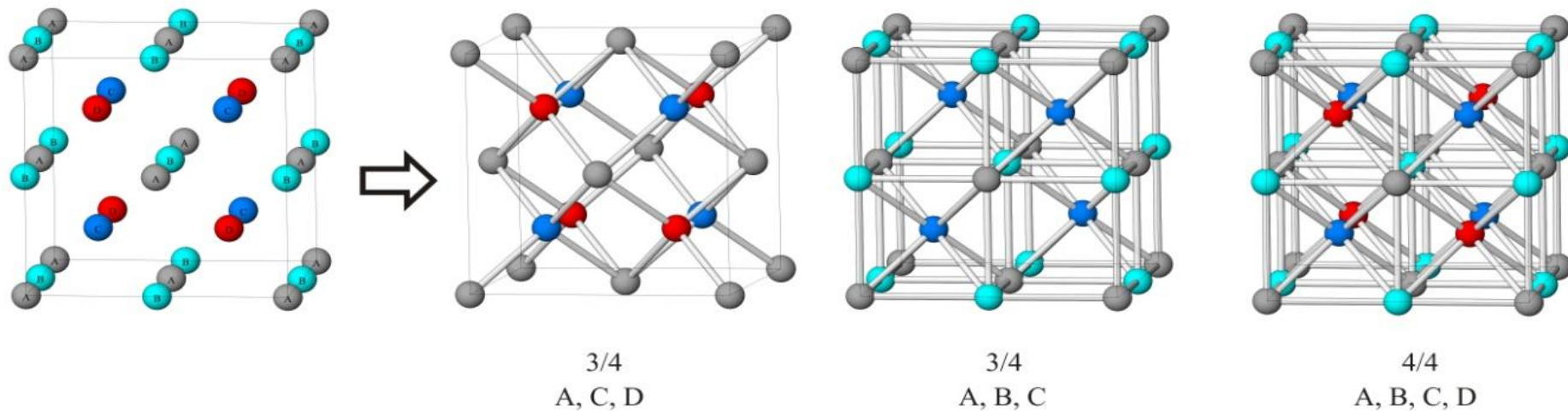
КНТ, Киев, 2011 г., 568 стр., УДК: 539.5, ISBN: 978-966-373-656-3

Учебник адресован студентам геологических, горных, физических и химических специальностей. Он состоит из четырех частей:

- 1) Основы геометрической кристаллографии;
- 2) Рентгеновский анализ кристаллов;
- 3) Основы кристаллохимии;
- 4) Симметрия и свойства кристаллов.

Книга завершается Практикумом, в состав которого входит более тысячи вопросов и задач для практических занятий и семинаров.

<https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-osnovy-kristallografii-i-kristallohimii-rentgenografiya-kristallov.pdf>

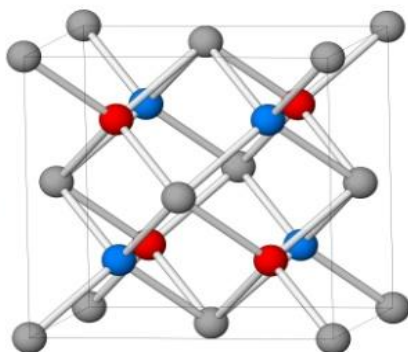
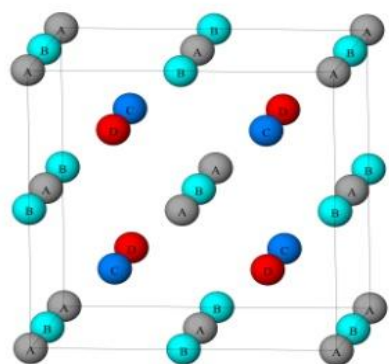


Структурно-позиционная взаимосвязь «антифлюоритового» морфотропного ряда фаз Цинтля, согласно [Ворошилов и Павлишин, 2011]

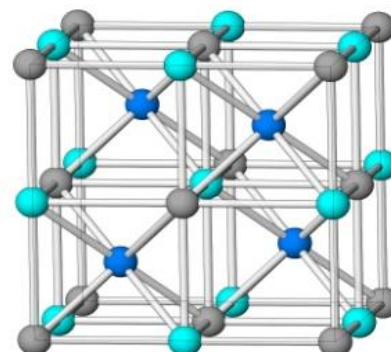
Фа́зы Ци́нтля - бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активных s-металлов с sр-элементами и (металлами и неметаллами) Ша-VIa гр., характеризующиеся образованием групп одинаковых sр элемента. Примеры фаз Цинтля - высшие (CaB_6 с октаэдрическими группировками B_6 и др.), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, в к-ром м.б. выделены группы $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$ и $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4-}$ и т.д. Особенность фаз Цинтля – гомодесмические связи и перенос заряда от атомов наиболее активных металлов к цепочкам элементов с полуметаллической и неметаллической природой.

Соединение	a, Å	Занятые позиции в структуре				СТ	Диэл. св-ва
		A (0,0,0 +F)	B (0,5, 0,5, 0,5 +F)	C (¼, ¼, ¼ +F)	D (¾, ¾, ¾ +F)		
Li ₂ O	4,61	O	-	Li	Li	антифлюорит	диэлектрик
Li ₂ S	5,71	S	-	Li	Li		полу- проводник
Li ₂ Se	6,01	Se	-	Li	Li		
Li ₂ Te	6,50	Te	-	Li	Li		
MgLiAs	6,21	As	-	Mg	Li	MgLiSb	
MgLiSb	6,61	Sb	-	Mg	Li		
MgLiBi	6,75	Bi	-	Mg	Li		
Mg ₂ Sn	6,75	Sn	-	Mg	Mg	антифлюорит	
MgCuSb	6,15	Sb	Mg	Cu	-	MgCuSb	
MgCuBi	6,26	Bi	Mg	Cu	-		
MgCuSn	6,22	Sn	Mg	Cu	-		
MgNiSb	6,04	Sb	Mg	Ni	-		
MgLi ₂ Sn	6,75	Sn	Mg,Li	Mg,Li	Mg,Li	Собств.	металл
MgNi ₂ Sn	6,05	Sn	Mg	Ni	Ni	Cu ₂ MnAl (фазы Гейслера)	
Cu ₂ MnAl	5,90	Al	Mn	Cu	Cu		
Cu ₃ Sb	6,00	Sb	Cu	Cu	Cu	Собств.	
Cu ₃ Al	5,84	Al	Cu	Cu	Cu		
Fe ₃ Al	5,78	Al	Fe	Fe	Fe		
α-Fe	5,72	Fe	Fe	Fe	Fe		

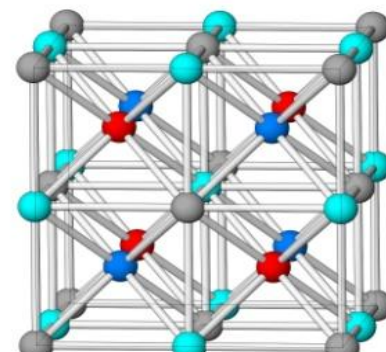
В топологии A, C, D, Vac[B] существуют как типичные диэлектрики (Li_2O -антифлюорит), так и полупроводники (например, Mg_2Sn), характер проводимости конкретного соединения определяется разницей электроотрицательностей атомов в каждом случае



3/4
A, C, D

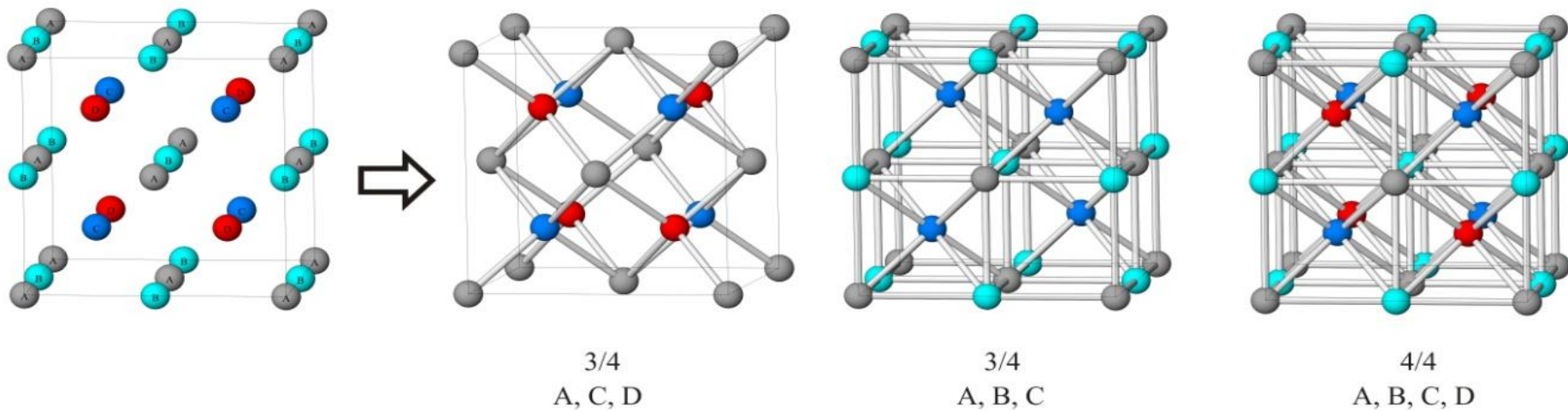


3/4
A, B, C

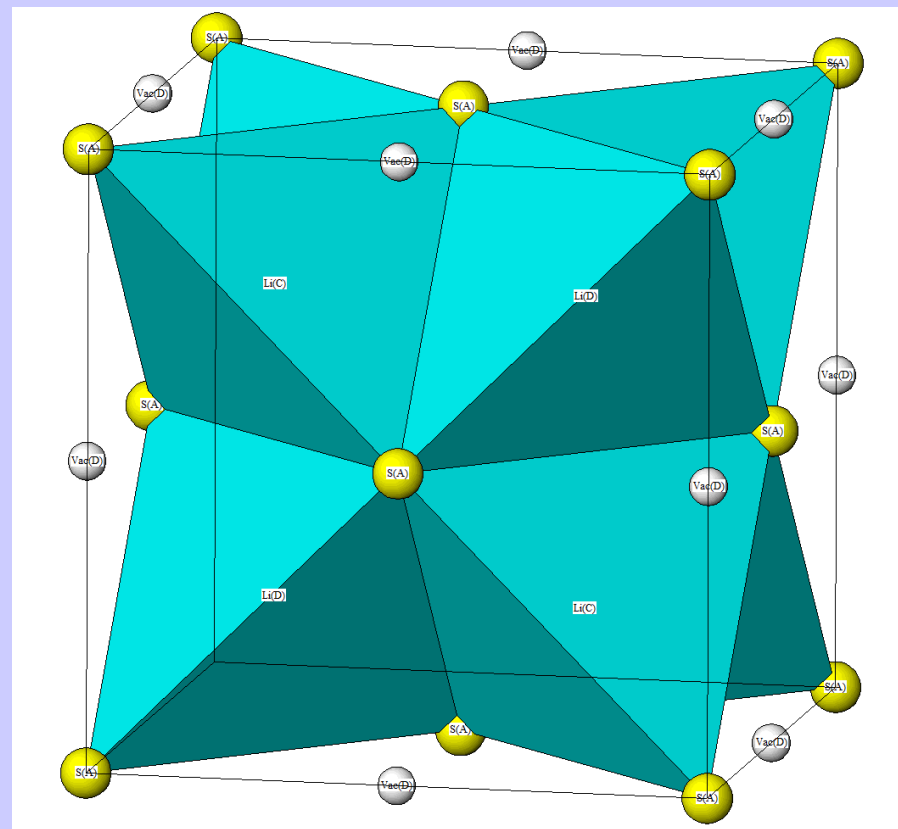
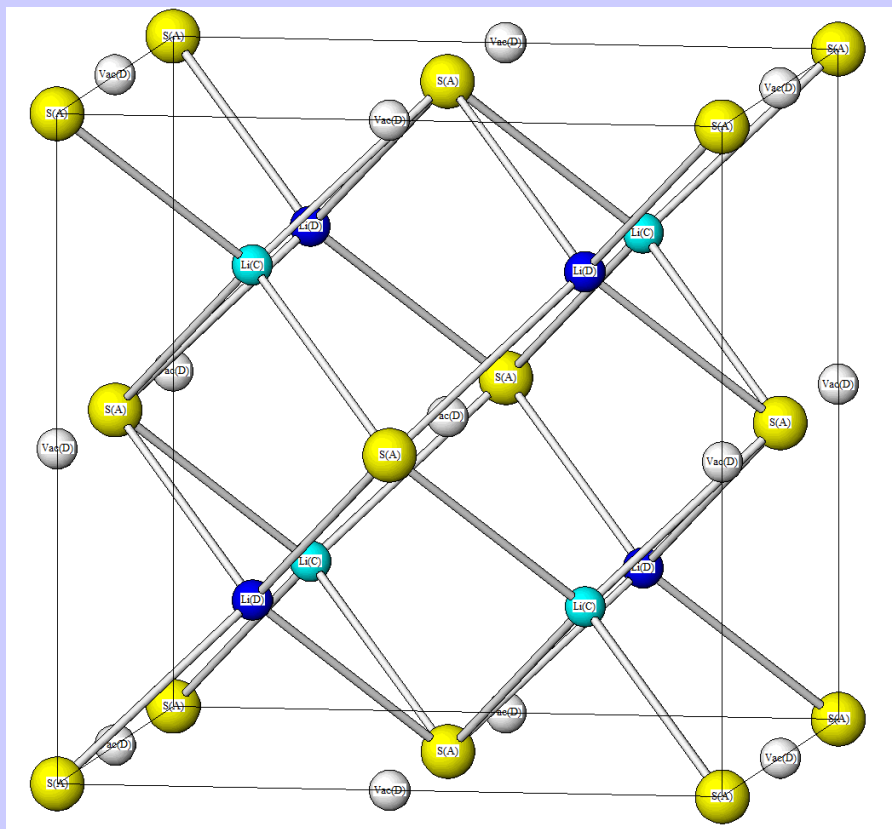


4/4
A, B, C, D

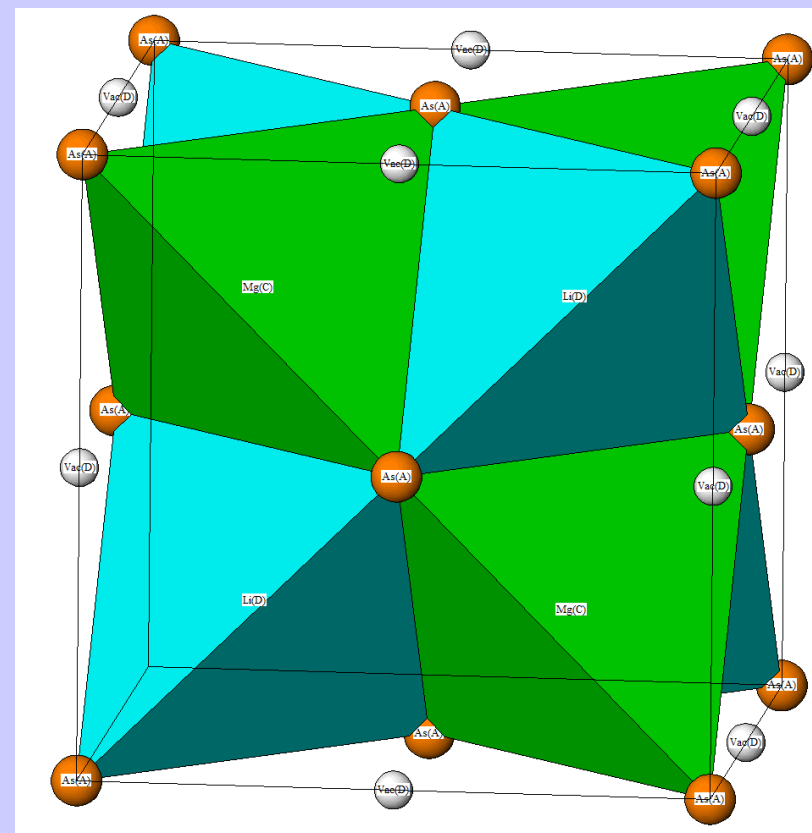
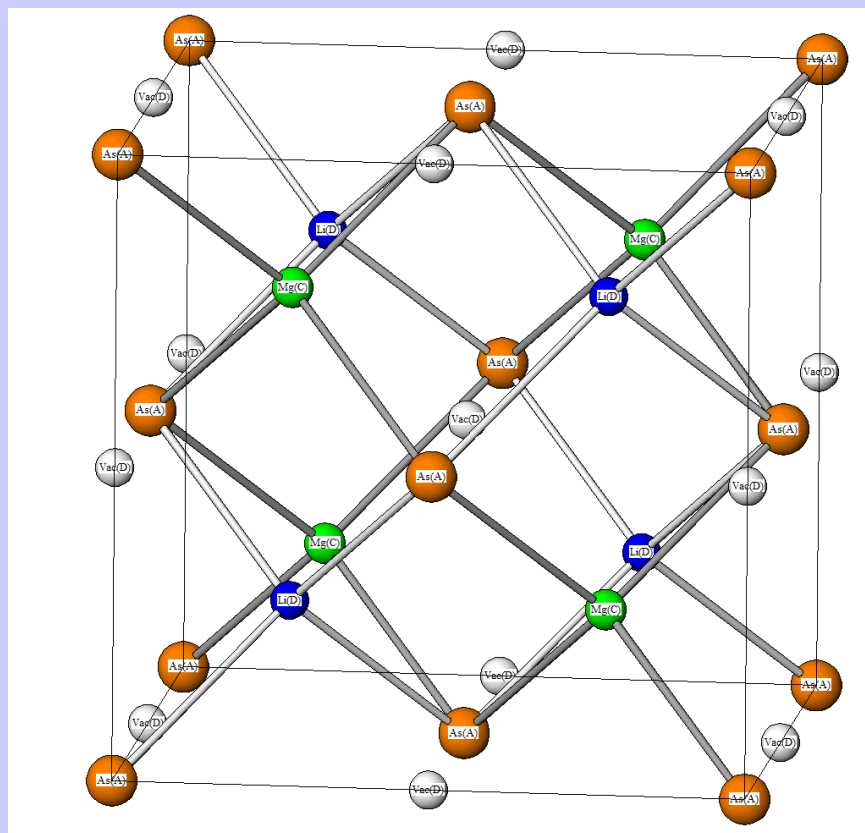
В топологии A, B, C, Vac[D], где средние КЧ больше, чем в предыдущем случае, существуют только полупроводниковые соединения типа $MgMX$, где M – Cu или Ni, а X – Sn, Sb, Bi.



	A	B	C	D
Li_2S	5,71	S	-	Li



	A	B	C	D
MgLiAs	6,21	As	Mg	Li



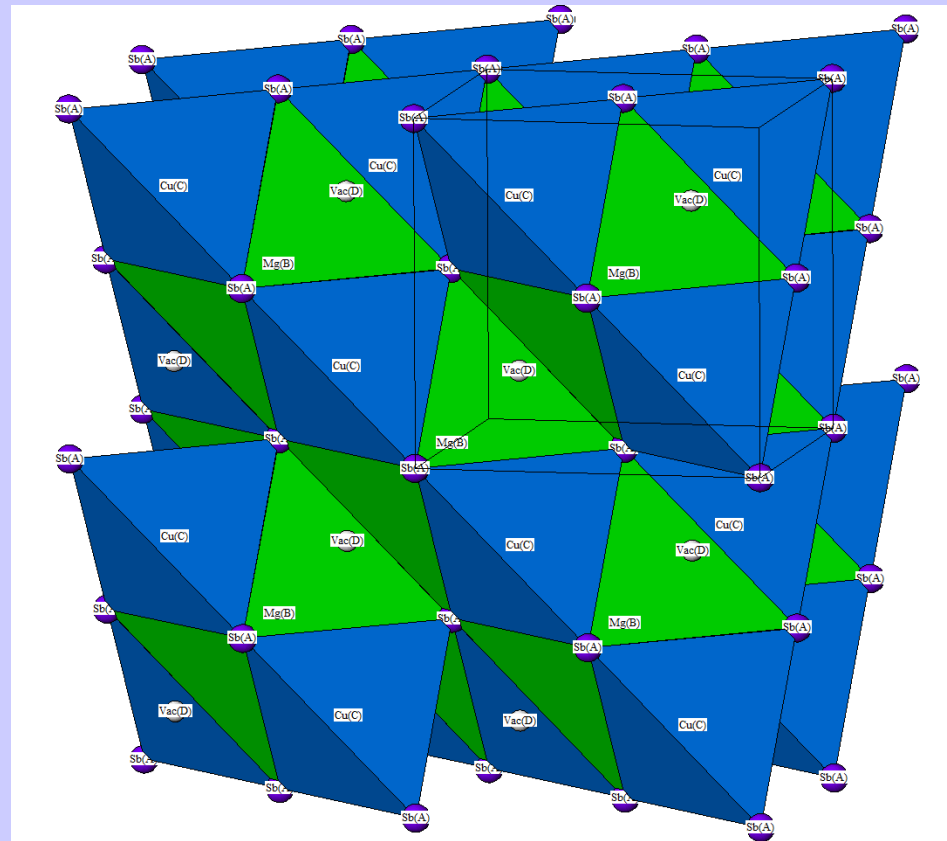
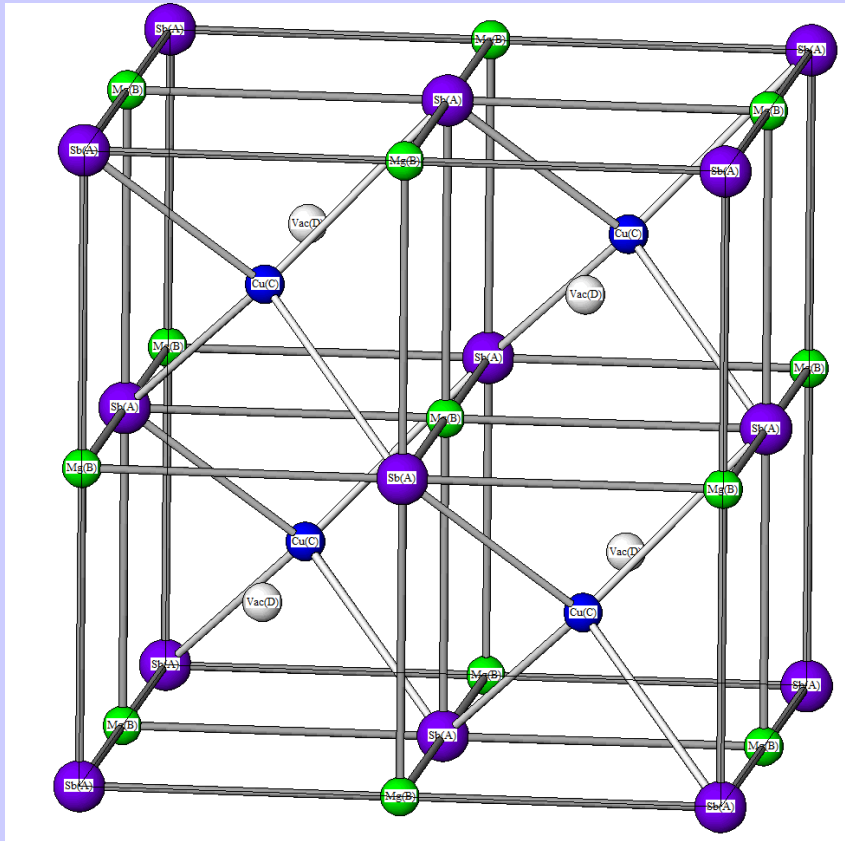
A

B

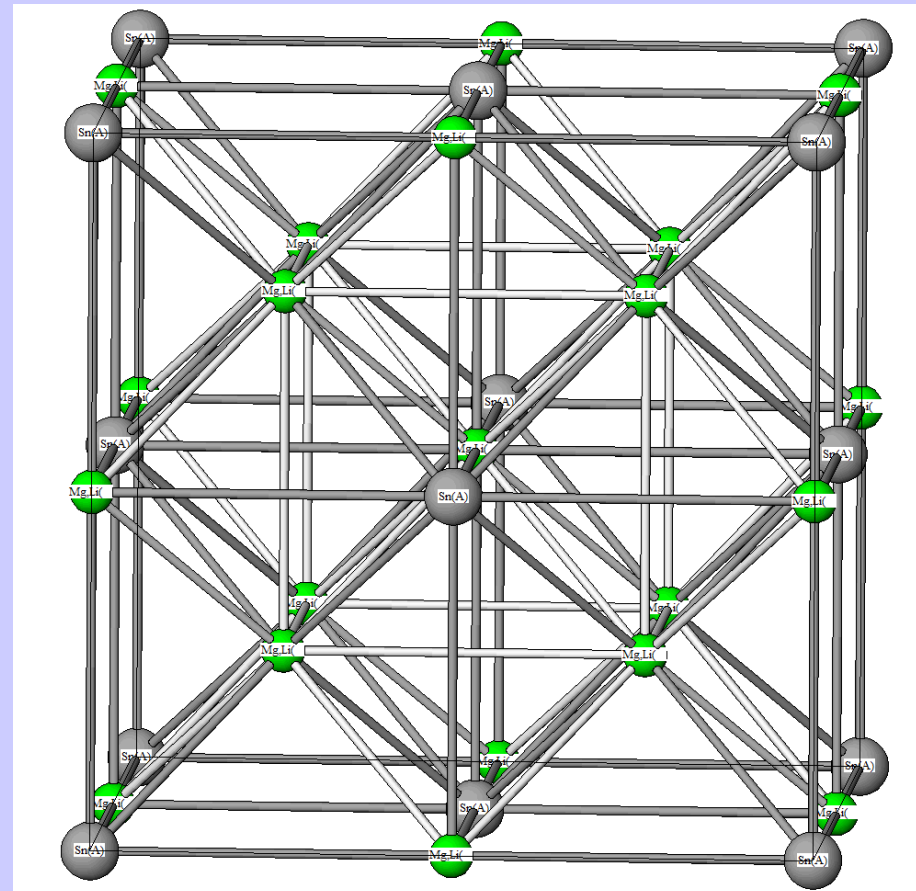
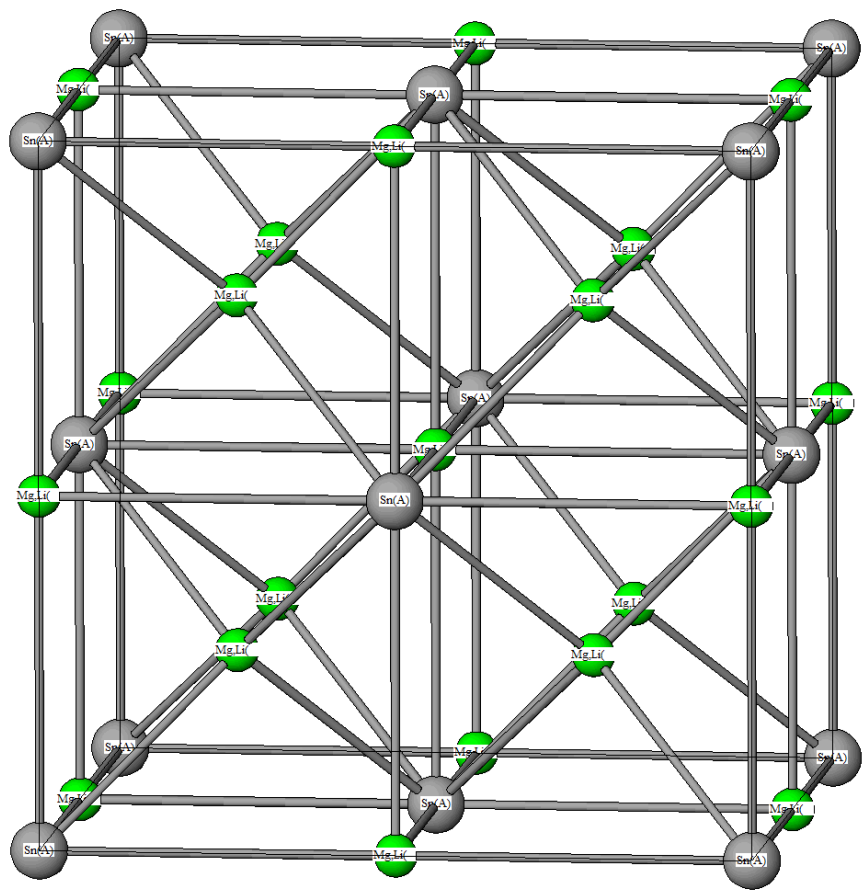
C

D

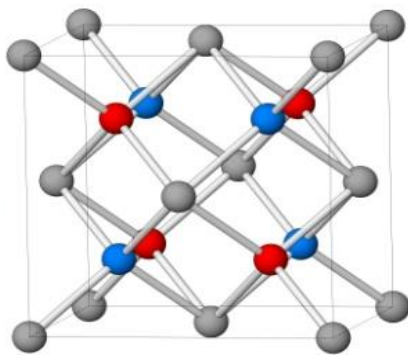
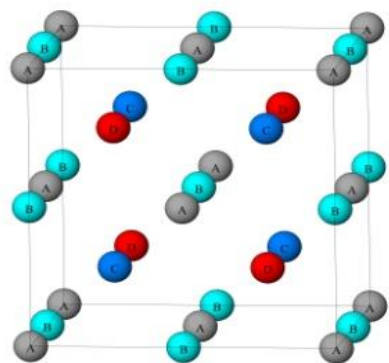
MgCuSb	6,15	Sb	Mg	Cu	-
--------	------	----	----	----	---



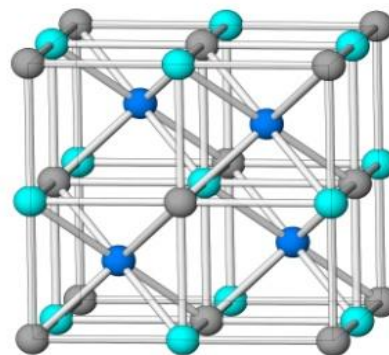
		A	B	C	D
MgLi ₂ Sn	6,75	Sn	Mg,Li	Mg,Li	Собств.



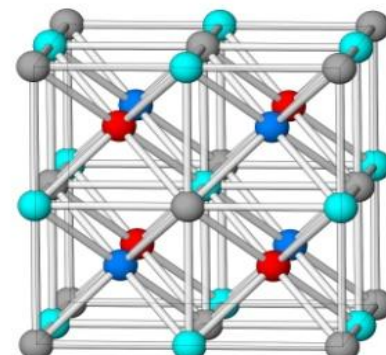
При заполнении всех возможных позиций возрастает степень упаковки, средние КЧ еще повышаются, что приводит к увеличению степени металличности соединения. Поэтому в топологии A, B, C, D полупроводники сменяются на интерметаллиды с металлической проводимостью.



$\frac{3}{4}$
A, C, D



$\frac{3}{4}$
A, B, C



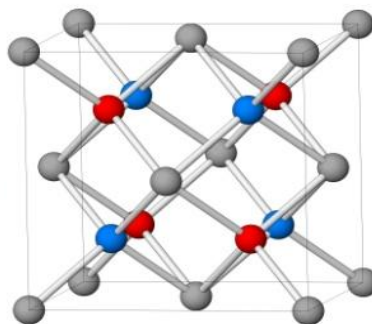
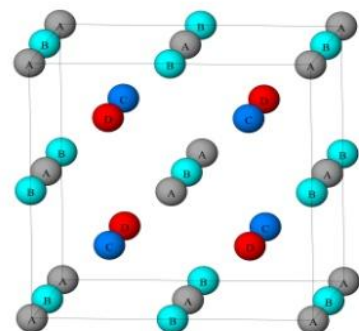
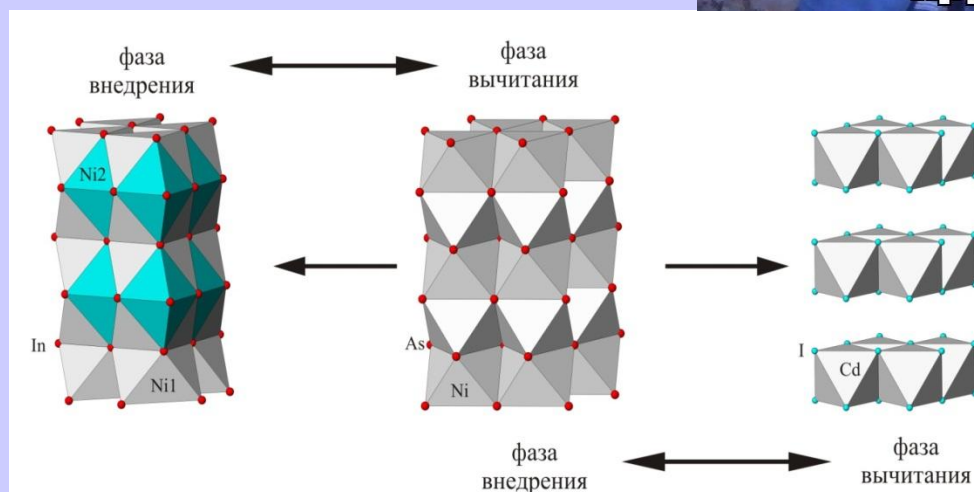
$\frac{4}{4}$
A, B, C, D

Завершает этот морфотропный ряд структурный тип α -Fe.

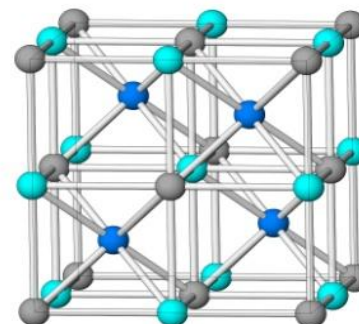
Как и в предыдущих рассмотренных примерах
этот ряд может быть представлен как гомологическое
семейство

с возможностью образования между соседями по
таблице твердых растворов при закономерном изменении
химического состава

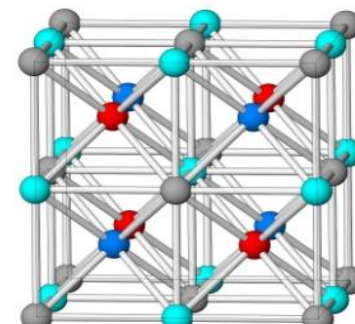
Структурная Гомология – это круто!



3/4
A, C, D

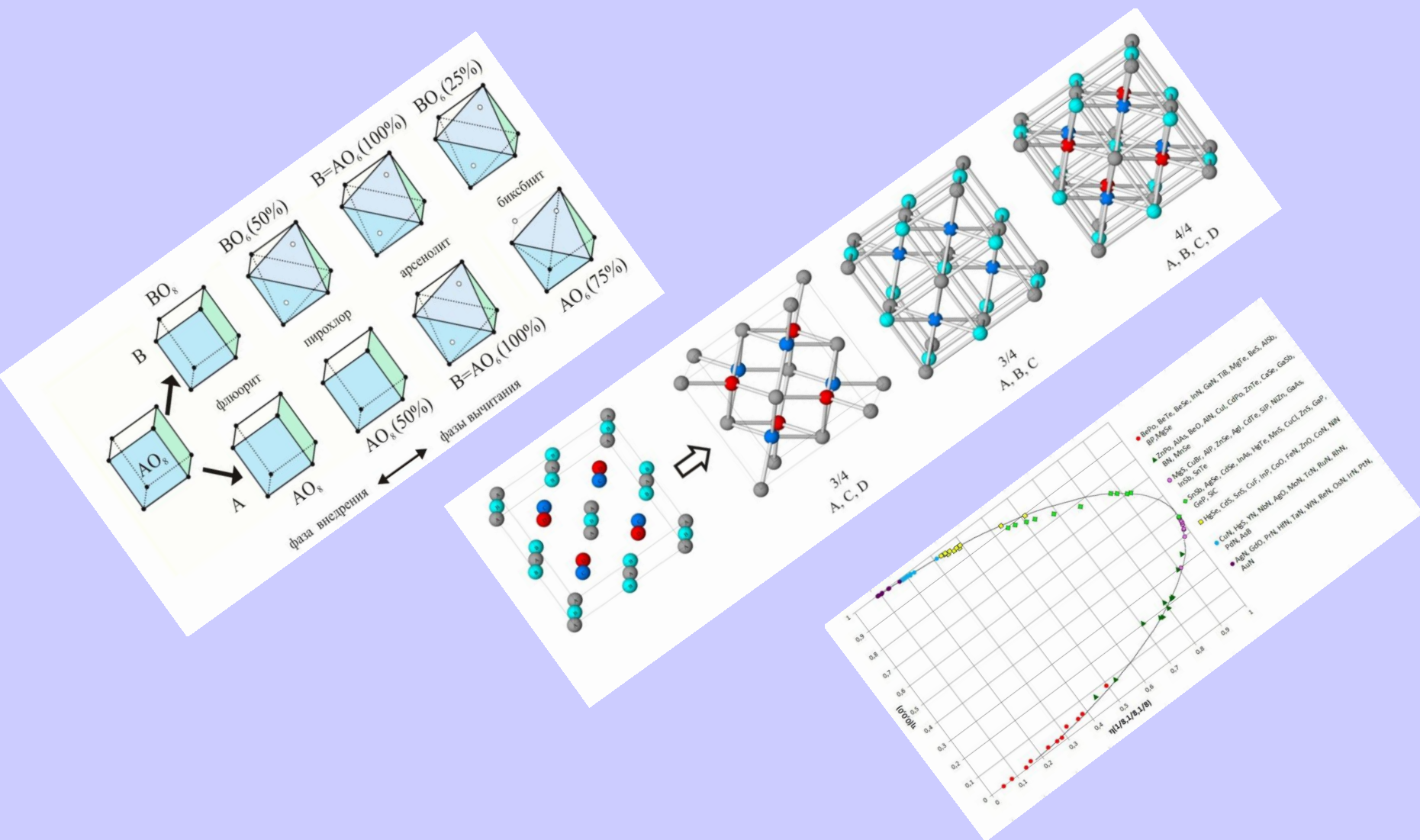


3/4
A, B, C



4/4
A, B, C, D

Структурная гомология. Часть 1



Гомология, как известно, занимает важное место в биологии, химии, математике и других науках. В кристаллографию это понятие ввел итальянский ученый К. М. Виола (1904) и развил Е. С. Федоров в 1907 г. при рассмотрении генеалогии различных кристаллических структур в результате деформации исходных кубической или гексагональной структур.

В кристаллохимии к представлениям о гомологии также обращались неоднократно (Е. С. Макаров, 1947; А. Магнели, 1953; В. Пирсон, 1957; П. И. Крипьякевич, 1963; И. Лима-де-Фариа, 1969; и многие другие).

- *Структурная гомология* - существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда.

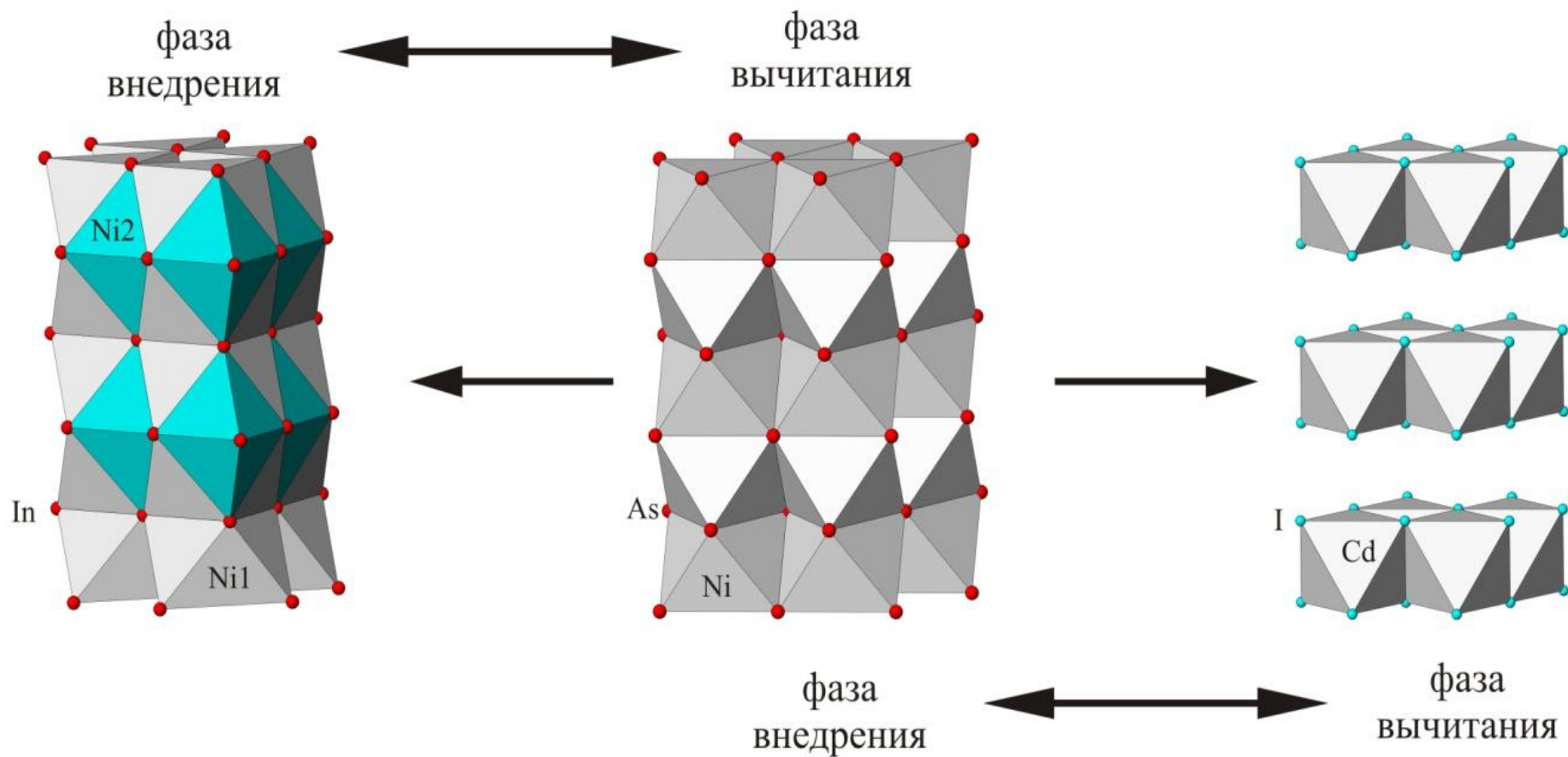
1. Гомологические ряды структур вычитания и внедрения

Понятие структурной гомологии подразумевает родственность кристаллического строения некоторого ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными переходными формами. Одним из механизмов образования такого постепенного гомологического ряда является внедрение атомов в вакантные позиции кристаллической структуры с образованием структур внедрения (и вычитания)

Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

Существует родственность структур в ряду CdI_2 - NiAs - Ni_2In . Характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку.

Если рассматривать структуру NiAs как основную (исходную), то структуру типа Ni_2In можно считать «заполненной», или *фазой внедрения*, по отношению к ней, а структуру типа CdI_2 «дефектной» структурой, или *фазой вычитания*.



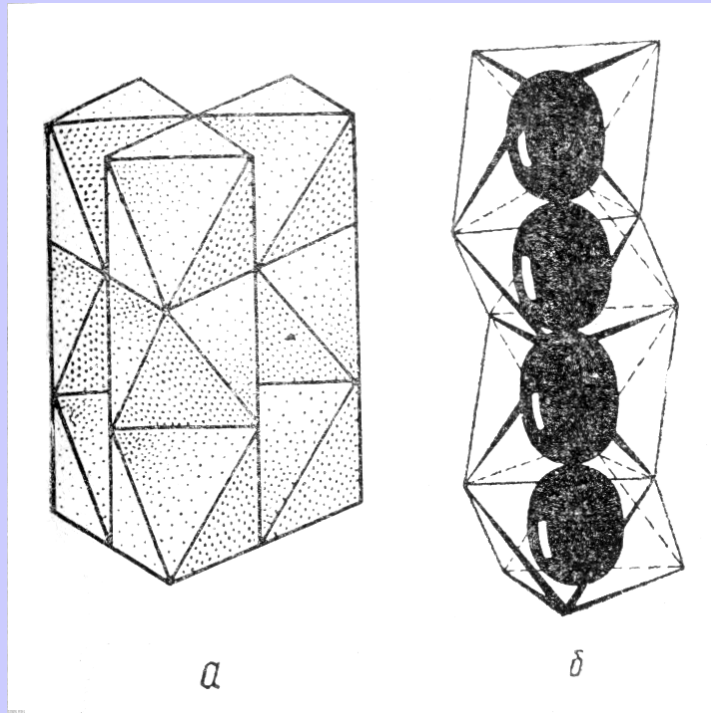
Гомологические связи вычитания-внедрения в ряду структурных типов



Оказывается возможным *непрерывный переход*
от структуры типа CdI_2 к структуре типа Ni_2In
через структуру типа NiAs в системах:
 Ni-Te , Ni-Sb , Ni-Sn и Ni-In
при переменном соотношении количеств
КОМПОНЕНТОВ.

Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

Дефектные и заполненные структуры часто образуют гомологические серии на основе некоторой исходной структуры. Так, пирротины с общей формулой Fe_{1-x}S являются дефектными производными структуры типа никелина NiAs - троилита FeS



Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

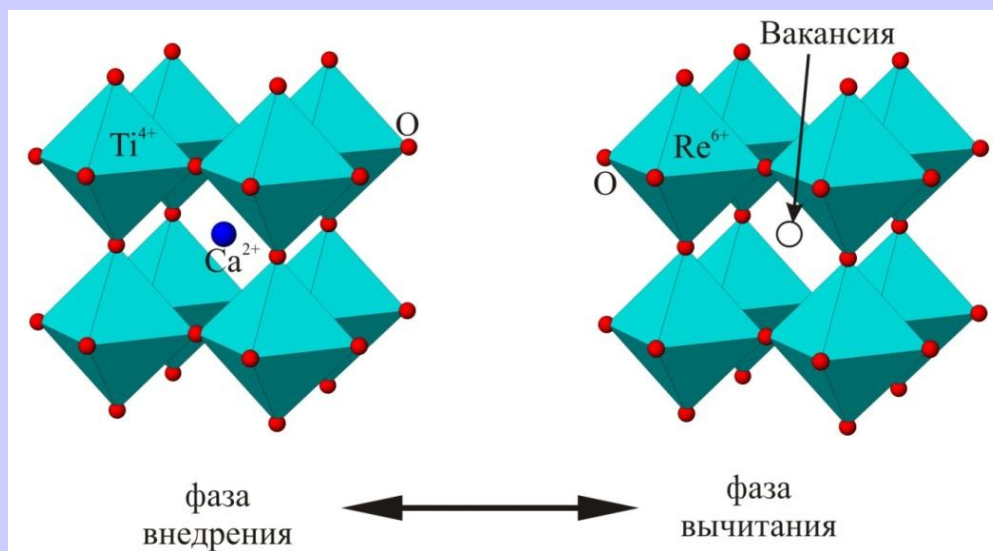
Тут необходимо заметить, что **троилит** – бездефектный сульфид железа FeS обнаружен исключительно в метеоритном веществе и нестабилен в окислительно-восстановительных условиях Земной поверхности. Поэтому земной пирротин Fe_{1-x}S всегда содержит железо в частично окисленном состоянии, его средняя валентность становится больше 2, что и приводит к образованию катионных вакансий для соблюдения баланса зарядов. Очевидно, что чем выше окислительный потенциал среды, в которой происходит рост кристаллов пирротина, тем больше отклонение формулы пирротина от стехиометрического троилита.

Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

В этом гомологическом ряду можно выделить целый ряд промежуточных относительно устойчивых фаз с постепенным понижением симметрии относительно исходного прототипа. Фазы $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ (91 % октаэдров заполнено), Fe_9S_{10} (90% октаэдров заполнено) - гексагональные, а клинопирротин Fe_7S_8 (88 % октаэдров заполнено) является моноклинным искажением структуры троилита.

Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

Ряд заполненных структур приводит от структуры типа ReO_3 к структуре типа перовскита в случае натрий (калий, цезий)-вольфрамовых бронз.



Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре CaTiO_3 (связанные вершинами октаэдры), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе NaWO_3 структура становится перовскитоподобной ($\text{W}^{\text{VI}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}}$, вольфрам переходит в пятивалентную форму)

2. Структурный прототип и его производные

1) Усложнение
состава

2) Упорядочение
состава

3) Усложнение
структуры

2. Структурный прототип

Усложнение прототипа может происходить за счет замены части атомов одной правильной системы на атомы другого химического элемента (усложнение состава).

2. Производные структуры», «вырожденные структуры

Пришли добрые гномы

Добрые гномы
делают структуры
производными



Понятие производных и вырожденных структур

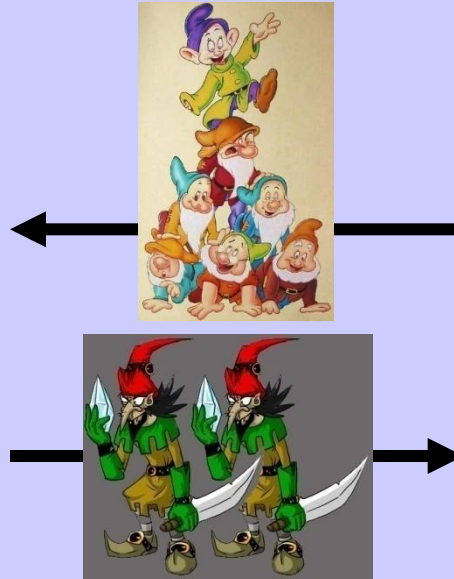
Пришли злые гномы



Злые гномы делают
структуры
вырожденными

Понятие производных и вырожденных структур

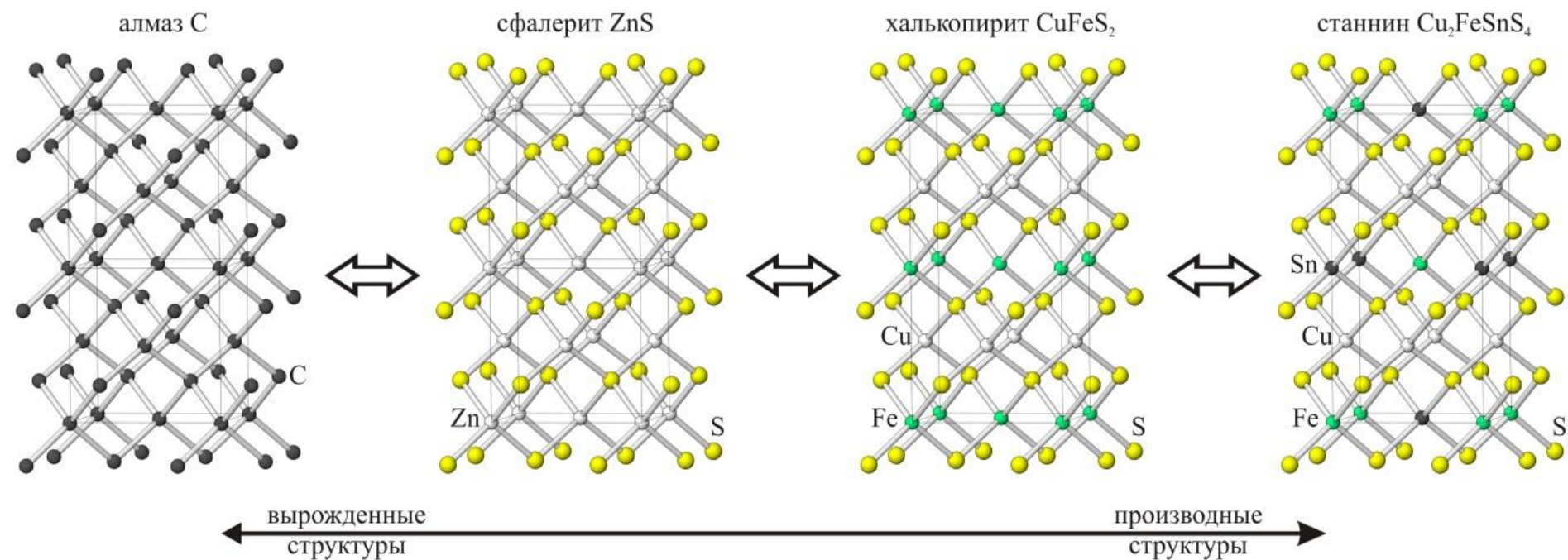
Сфалерит



Алмаз!

структура типа алмаза - ZnS (сфалерит) - CuFeS_2 (халькопирит) - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (станнин).

Симметрия в этом ряду понижается от кубической (алмаз, сфалерит) до тетрагональной.

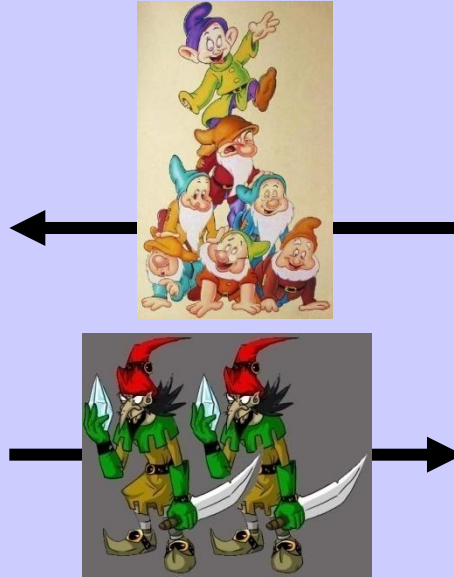


Ряд производных структур, имеющих в качестве прототипа структуру алмаза

Понятие производных и вырожденных структур

Вюртцит

Лонсдейлит



Структура типа **лонсдейлита** - ZnS (**вюртцит**) - CuFe_2S_3 (**кубанит**)
Симметрия понижается от гексагональной у лонсдейлита до ромбической у кубанита. 1 правильная система точек, занятая углеродом в исходных структурах алмаза и лонсдейлита, расщепляется сначала на 2 (в сфалерите и вюртците), затем на 3 (в халькопирите и кубаните).

Лонсдейлит

Dame ***Kathleen Lonsdale*** (1903-1971)

- In 1945 she became the first woman elected to the Royal Society of London,
- in 1956 she was created Dame of the British Empire

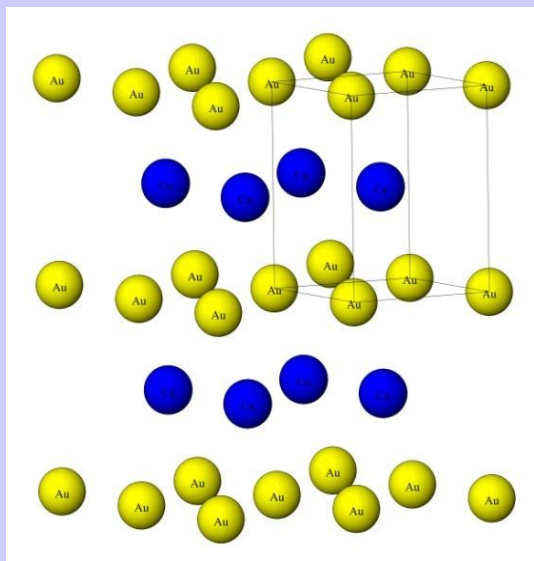


Упорядочение. Сверхструктуры

Если состав фазы с производной структурой тот же, что и у исходной, то такой переход от прототипа к производной структуре принято называть образованием *сверхструктуры*.

Сверхструктуры

Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора. Классическим примером является полиморфный переход ниже критической точки в 408°C сплава (Cu,Au) со случайным размещением Cu и Au по узлам гранецентрированной кубической ячейки с соотношением атомов 1:1 в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов

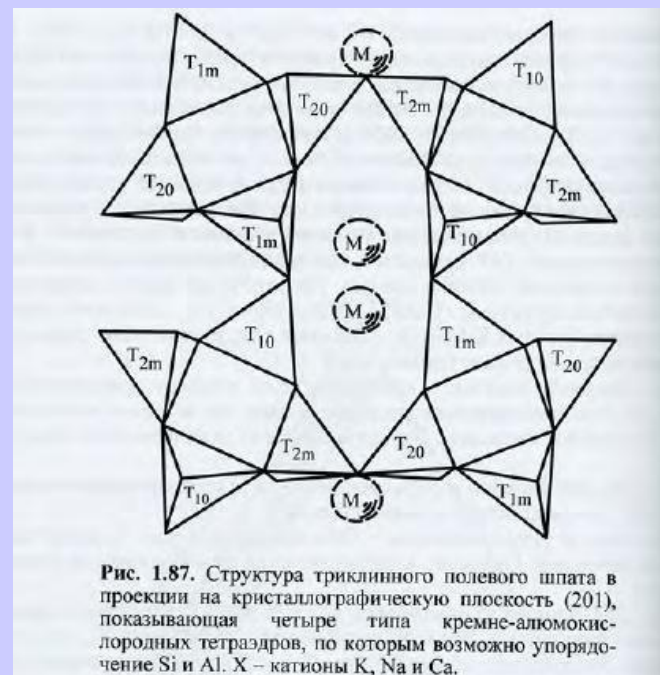


Послойное упорядочение атомов в твердом растворе (Cu,Au) как пример образования сверхструктуры CuAu. Выделена тетрагональная ячейка упорядоченной структуры.

Сверхструктуры

Другой, хорошо известный в минералогии пример - упорядочение атомов Al и Si в структуре калиевого полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклинному микроклину через структуру ортоклаза с промежуточной степенью упорядочения.

Геоспидометрия

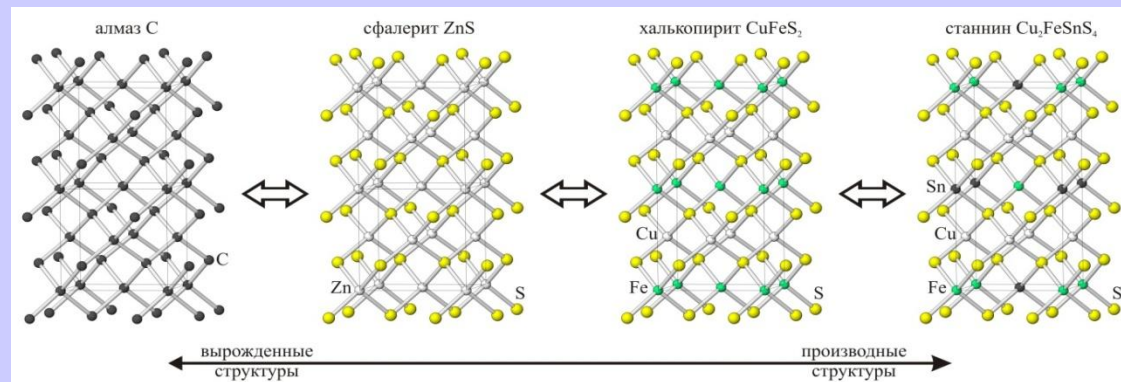


2. Структурный прототип

Усложнение прототипа может происходить путем изменений метрических характеристик структуры (смещением атомов из частных позиций, искажением параметров ячейки).

Так, моноклинная структура CrS, ромбические структуры MnP и NiP являются результатом той или иной деформации прототипной гексагональной структуры никелина NiAs. Структура SnS является ромбически, а SnSe - ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т. д. Такие «почти симметричные» относительно некоторой исходной группы симметрии структуры называют *псевдосимметричными*.

Более точное количественное определение псевдосимметрии кристаллических структур можно дать, если рассматривать кристалл не как набор точек, а как непрерывную *функцию распределения электронной плотности в кристалле*



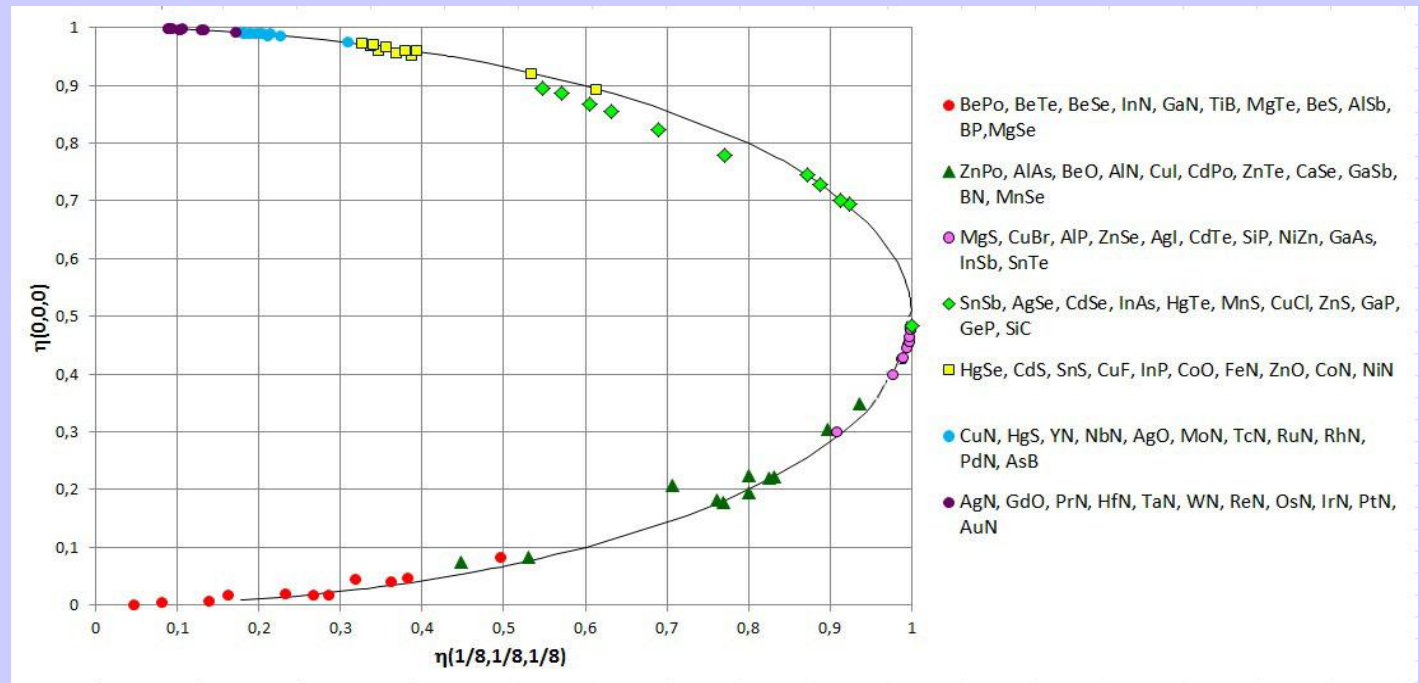
Если рассмотреть с этих позиций ряд производных структур, изображенных на рис. то можно сказать, что значительная часть структуры халькопирита инвариантна (неизменна) относительно переноса на вектор, равный половине ребра элементарной ячейки. Кроме того, значительная часть функции $\rho(\vec{r})$ инвариантна относительно переноса и на вектор $0\ 0\ 0 \rightarrow \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, который для структуры сфалерита был бы «чистой» F-трансляцией. Количественное определение параметров псевдосимметричности возможно как на основании анализа функции $\rho(\vec{r})$, так и на простейших точечных моделях атомной структуры.

В этом случае мерой псевдосимметричности служит величина, определяемая отклонением отдельных точек-атомов от некоторых симметричных позиций. Алгоритм, основанный на таком анализе атомных смещений реализован в программе **PSEUDO**, которая является частью кристаллографического сервера Бильбао <http://www.cryst.ehu.es/>. Для более точного определения меры псевдосимметричности с учетом функции $\rho(\vec{r})$ используются функционалы $\eta(\rho(\vec{r}))$, подробно описанные в работах [Чупрунов и др. 1988; Чупрунов, 2015]. Описанный подход реализован в программе **PSEUDOSYMMETRY** [Сомов и Чупрунов, 2014].

Рассмотрим в качестве первого примера результаты анализа псевдосимметричных соотношений для структурного типа сфалерита. Кристаллические структуры, принадлежащие этому структурному типу содержат в элементарной ячейке два независимых атома с атомными номерами Z1 и Z2 в частных позициях группы Fm-3m:

Позиция	Симметрия позиции	Координаты			
$4a$	$-43m$	0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
$4c$	$-43m$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$

На рис. представлена двумерная диаграмма степени инвариантности функции при отражении в центрах инверсии (000) и $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$ для различных псевдосимметричных кристаллов структурного типа сфалерита

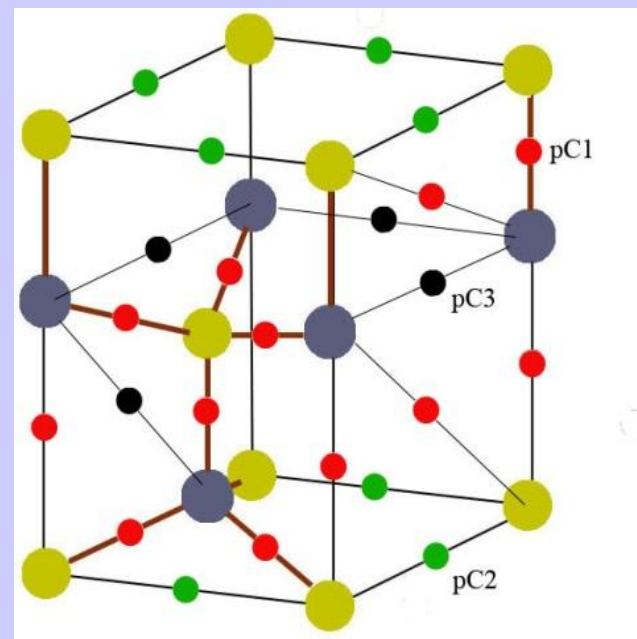


η -диаграмма структурного типа сфалерита для степени инвариантности 77 атомных структур относительно инверсии в точках (000) и $(1/8, 1/8, 1/8)$ [Чупрунов, 2015]. Сплошная линия – расчет в приближении точечных атомов

В качестве второго примера разберем результаты анализа псевдосимметричных соотношений для структурного типа вюрцита, который описывается пространственной группой $R\bar{6}_3mc$ и описывается как гексагональная плотнейшая упаковка анионов с заполнением половины тетраэдрических пустот одной ориентации катионами. Элементарная ячейка этого структурного типа содержит два аниона X (атомы серы) и два катиона A (атомы цинка), которые располагаются по частным правильным системам точек $2b$ с разными значениями свободного параметра z : $1/3$ $2/3$ z и $2/3$ $1/3$ $z+1/2$. Для одного из атомов величина z полагается равной нулю, а для другого – приближаться к высоте тетраэдрической пустоты в двухслойной ПУ = $3/8$ (0,375).

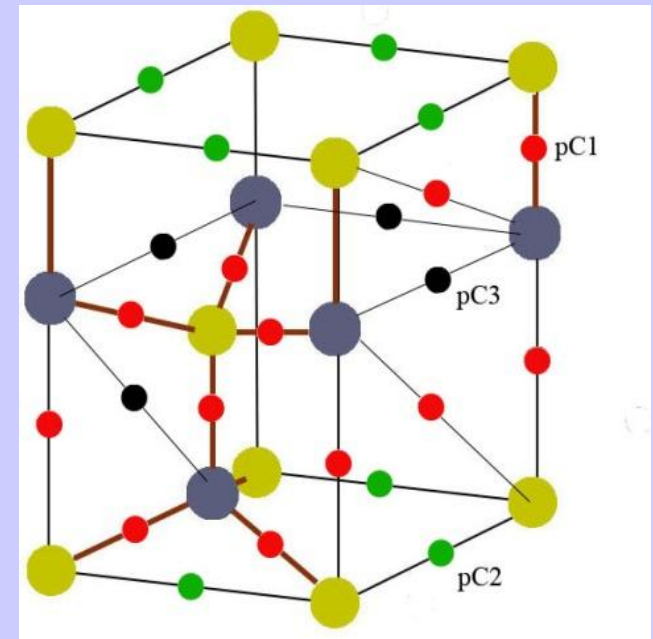
Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

Первый тип, обозначаемый на рис как pC1 (8 центров на ячейку), соответствует случаю, когда центры атомов А при действии операции инверсии накладываются на центры атомов Х и наоборот. Эти центры лежат на серединах связей и на серединах отрезков, соединяющих центры валентно несвязанных атомов А и Х



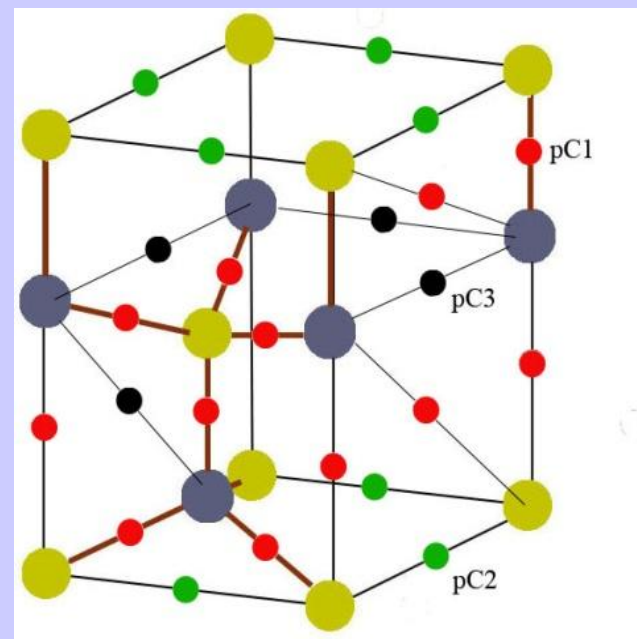
Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

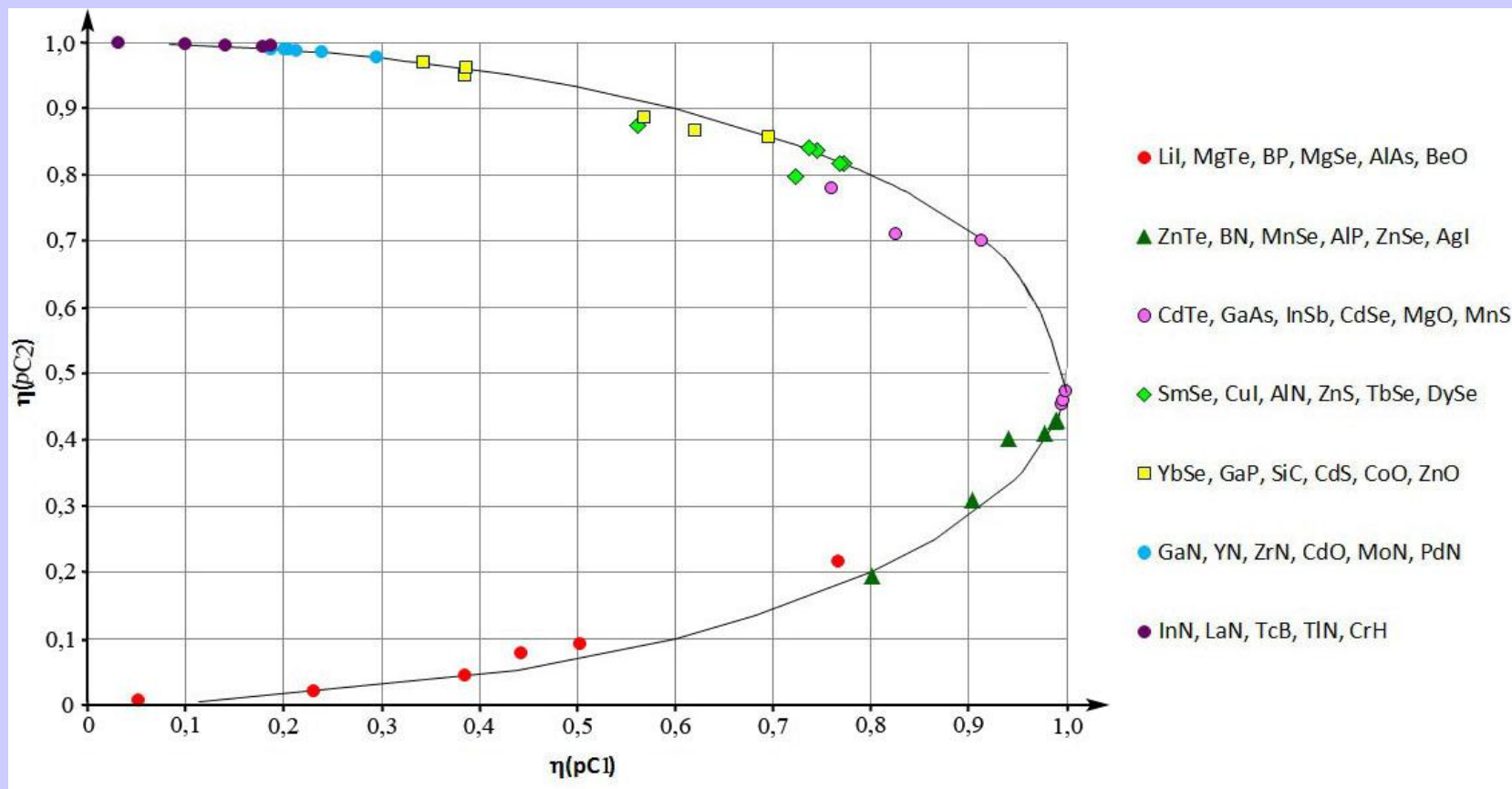
Второй тип центров инверсии $pC2$ (2 центра на ячейку), соответствует центрам инверсии подрешетки атомов А, и лежит на серединах отрезков, соединяющих эти атомы.



Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

Третий тип центров псевдоинверсии $pC3$ (2 центра на ячейку), соответствует центрам инверсии подрешетки атомов X, и лежит на серединах отрезков, соединяющих атомы X.

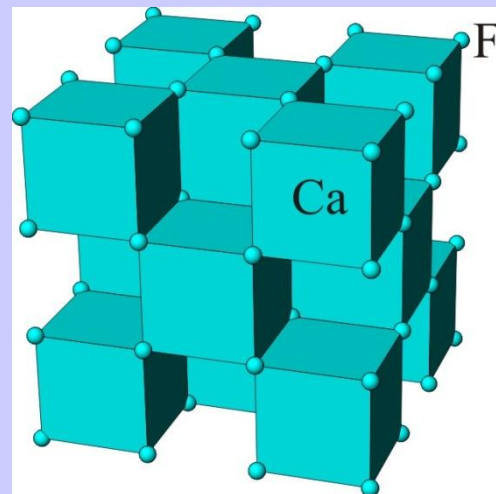




η -диаграмма структурного типа вюрцита для степени инвариантности относительно 2 центров вседоинверсии 41 атомных структур [Чупрунов, 2015]. Сплошная линия – расчет в приближении точечных атомов

Производные (вторичные) мотивы

Особенно благоприятной для построения различных производных (вторичных) мотивов является структурный тип флюорита, причем как во фторидном (CaF_2), так и оксидном (ZrO_2 , CeO_2) варианте химических составов

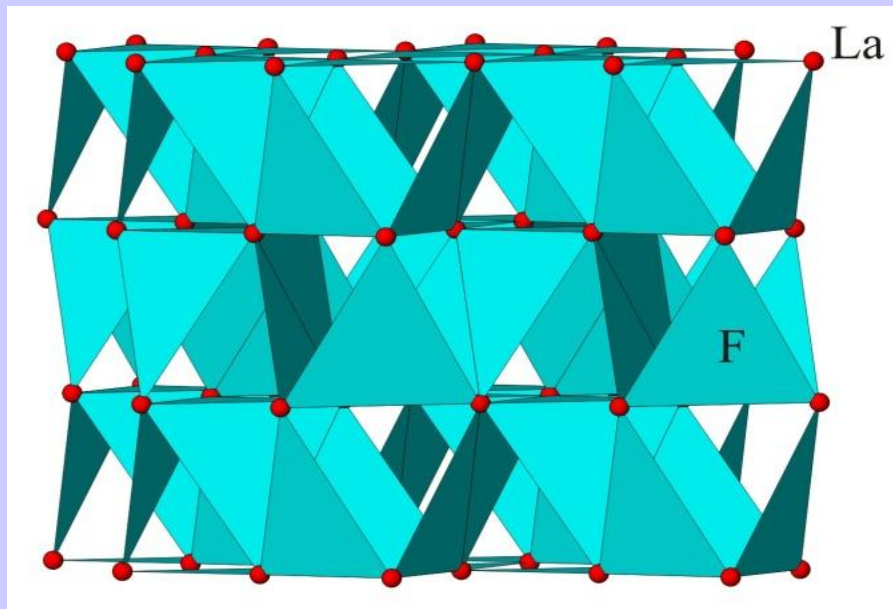


Так, близкородственными структуре флюорита являются тригональный *тисонит* LaF_3 и ромбический $\beta\text{-YF}_3$. Если в этих структурах в роли ведущих ионов, выстраивающих достаточно плотную упаковку, рассмотреть не анионы, как обычно, а достаточно крупные катионы Y^{3+} и La^{3+} , то обнаружится, что они образуют гексагональную (двухслойную) упаковку с заполнением $3/8$ тригональных пустот анионами F^-

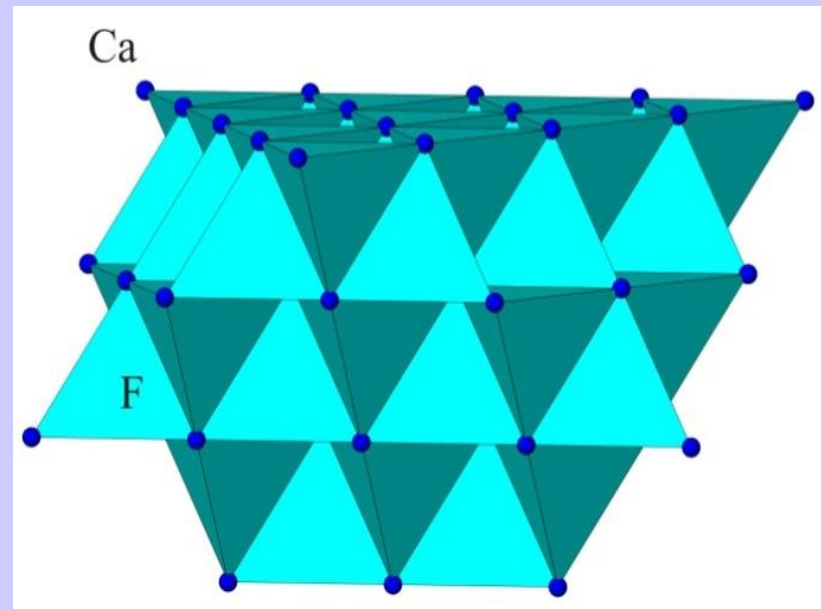
Производные (вторичные) мотивы

Во флюорите катионы Са в таком представлении образуют кубическую трехслойную плотнейшую упаковку, при этом ионы F^- смещаются из тригональных в тетраэдрические пустоты, занимая их полностью. Родственность этих структур (LaF_3 и $\beta-YF_3$ можно считать «заполненными» по отношению к флюориту, поскольку общее число анионов в «пустотах» в 1,5 раза больше) обеспечивает возможность изоморфизма по следующей схеме: $2CaF_2 + F_2 \leftrightarrow 2LaF_3$ с образованием многочисленных промежуточных составов

Производные (вторичные) мотивы



Структура тисонита в
анион-центрированном
аспекте



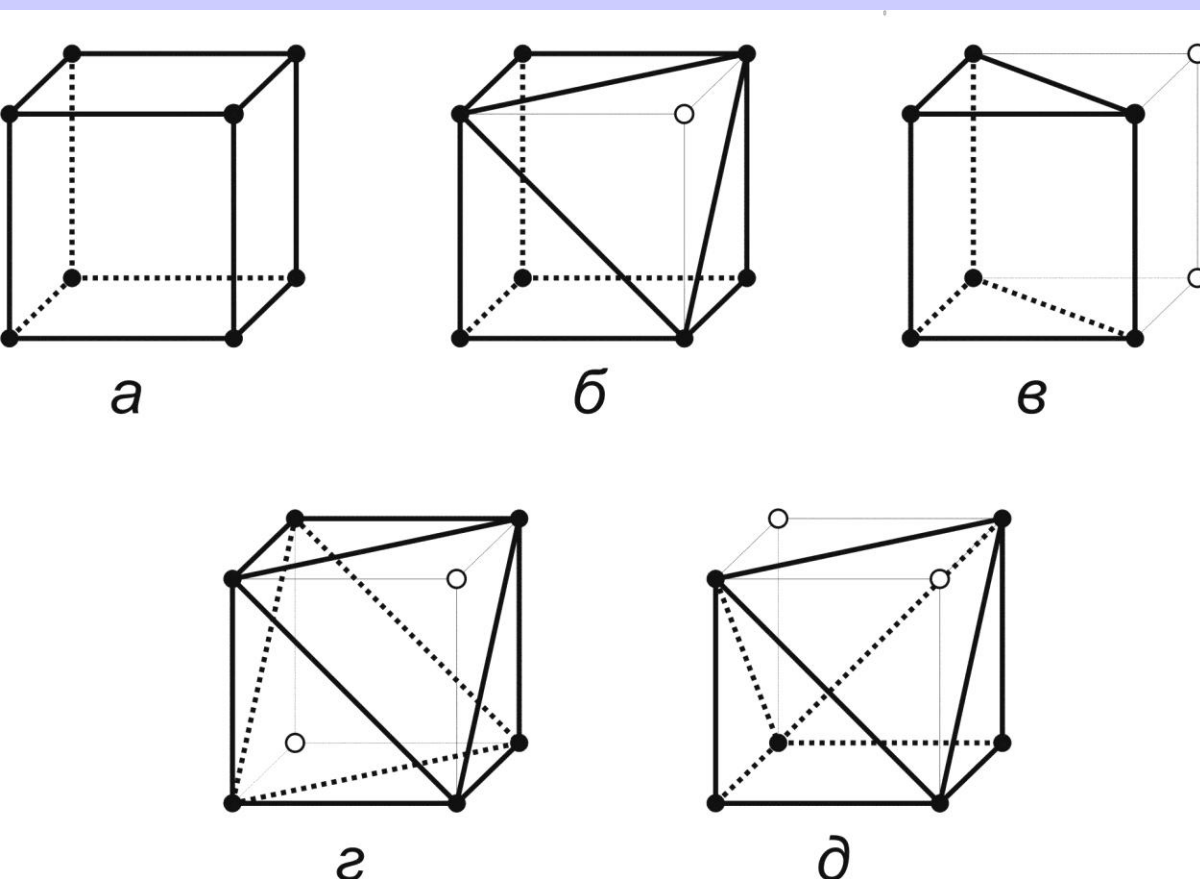
Структура флюорита в
анион-центрированном
аспекте

Родство структур CaF_2 и LaF_3 , YF_3 сказывается в образовании между ними твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ (Ln – лантаноид). Этот случай был назван В. М. Гольдшмидтом изоморфизмом с заполнением пространства (ср. - заполненные структуры) из-за появления в пустых кубах структуры флюорита добавочных ионов F^- .

Подобным образом становятся объяснимыми и обычные твердые растворы $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{UO}_2) - \text{Ln}_2\text{O}_3$, которые, однако, приводят к образованию дефектных структур (вакансии в кислородных позициях).

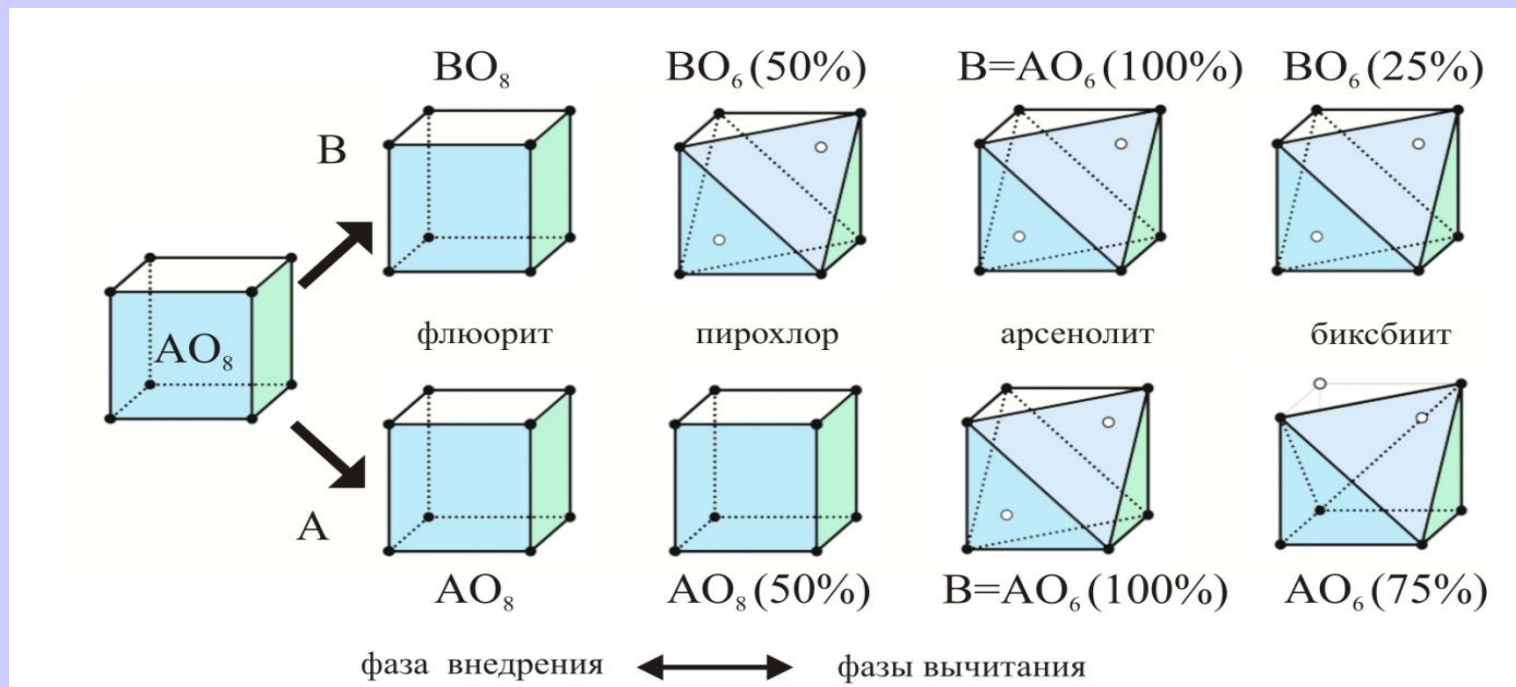
Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур дал Н.В. Белов

Рассмотрим флюорит, пирокслоры с общей формулой $A_2B_2X_7$, сенармонтит Sb_2O_3 и арсенолит As_2O_3 , биксбиит $(Mn, Fe)_2O_3$



Многогранники, возникающие из куба за счет усечения вершин (удаления анионов):
a - куб,
б - семивершинник,
в - тригональная призма,
г - уплощенный октаэдр,
д - шестивершинник с одной квадратной гранью.

Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур



Общая схема гомологического ряда
дефектных структур на основе флюорита



Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур

В структуре *пироклоров* в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдры. В сохранившихся кубах располагаются более крупные катионы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах – более мелкие (Nb, Ta, Ti и др.).

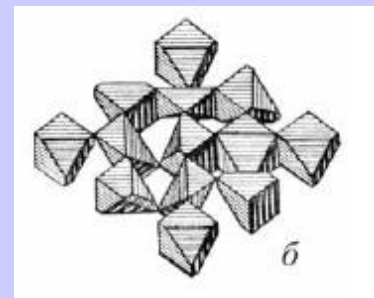
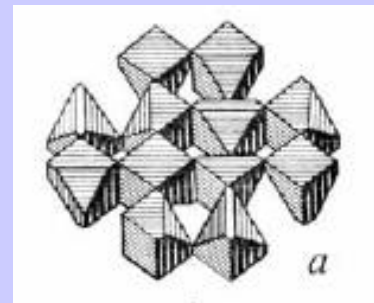
В структуре *сенармонтита* Sb_2O_3 - *арсенолита* As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров. Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр. Атомы Sb(As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра.

Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур

В структуре *биксбиита* $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива CaF_2 усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней. При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью

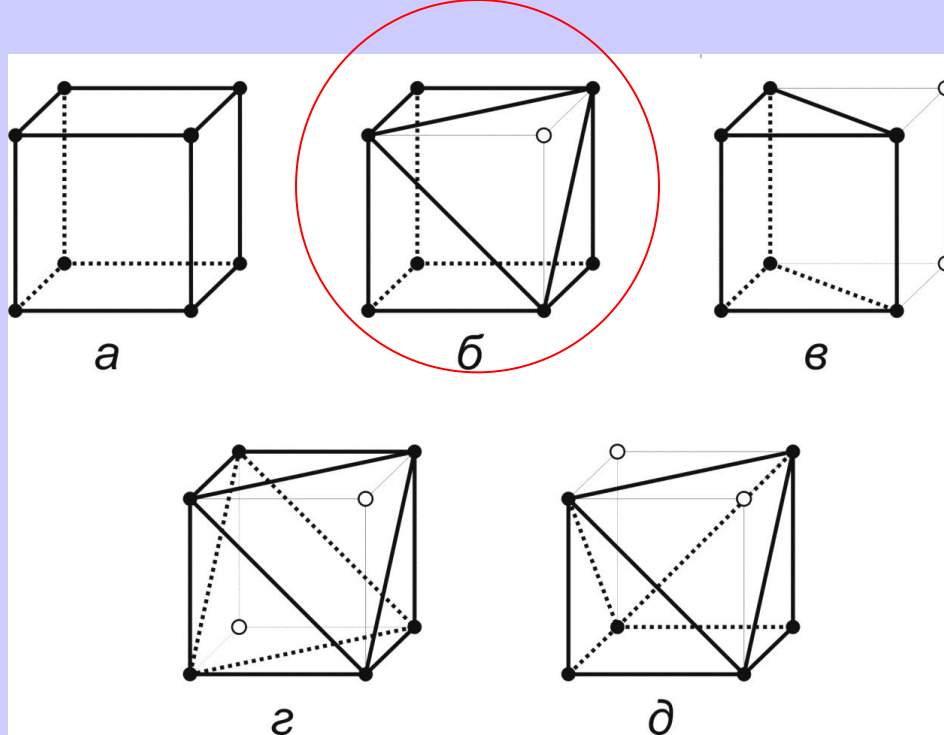
Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани

в следующем - половина по телесной диагонали и половина по диагонали грани



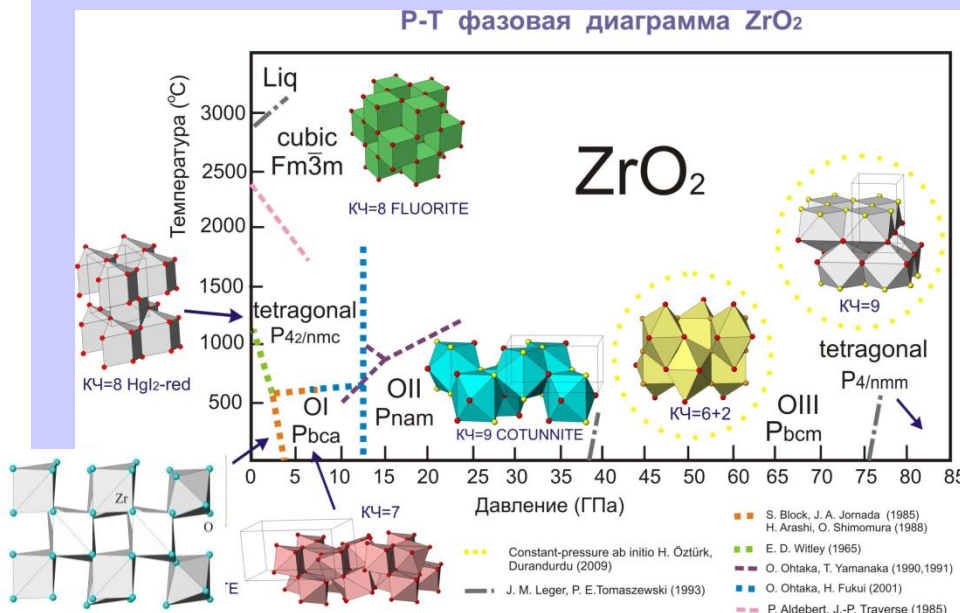
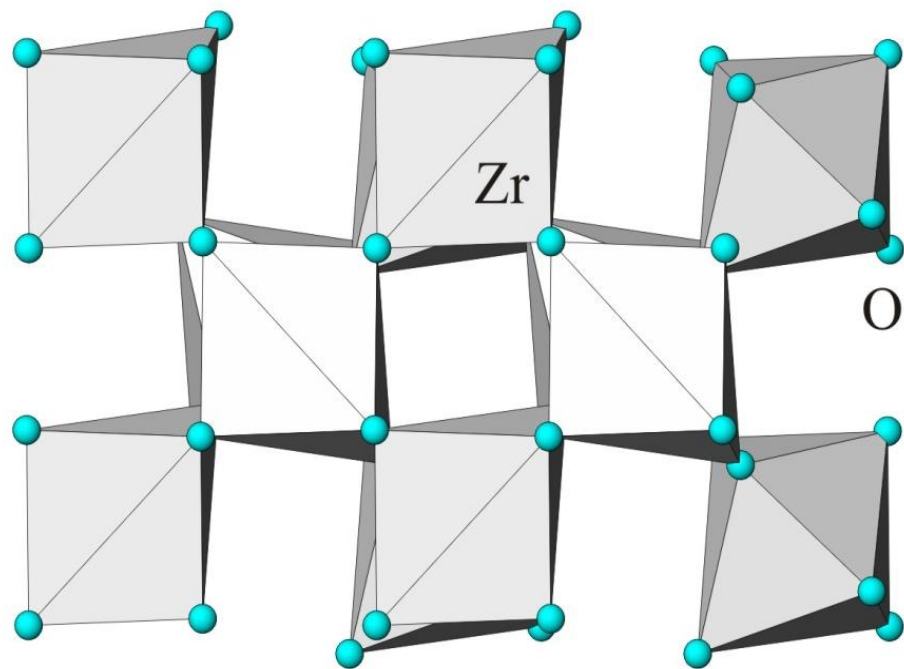
Близкое родство к структуре биксбиита обнаруживает сложный марганцевый оксид *браунит* и один из лунных минералов – *транквилит* (сложный оксид титана, железа и кремния). Таким образом, можно сказать, что флюоритоподобные структуры оказались чрезвычайно разнообразными и гибкими в выборе вариантов химического наполнения.

Гомологическое родство вышеперечисленных структурных типов проявляется не только в геометрическом сходстве полиэдров, но сказывается и на возможности образования между ними протяженных твердых растворов при закономерном изменении химического состава.



Отметим, что вариант «б», представленный на рис. также физически реализуется в кристаллической структуре одной из многочисленных модификаций ZrO_2 - бадделеите

В этой структуре укладка ZrO_7 -полиэдров, связанных между собой вершинами и ребрами, осуществляется колонками в шахматном порядке, что позволяет рассматривать этот структурный тип как переходный от флюорита к рутилу TiO_2 , в котором сходным образом происходит сочленение октаэдров TiO_6 .



Как видно из формулы соотношение катионов и анионов равно 1:2, что не позволяет рассматривать бадделеит в $A_4X_{8-0} \leftrightarrow A_4X_{8-1} \leftrightarrow A_4X_{8-2}$ гомологическом ряду. Поскольку КЧ Zr в бадделеите равно 7, то такой ZrO_7 -многогранник имеет два разных сорта кислородных вершин и два набора Zr-O межатомных расстояний.

Спасибо за внимание!

