

БИБЛИОГРАФИЯ

Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Издательство Академии Наук СССР, 1947, стр. 226, рис. 174. Цена 19 р. в переплёте.

Примерно 30 лет существует структурный анализ кристаллов; исходя из опытных данных в отношении дифракции рентгеновских лучей кристаллом, удаётся определить расположение центров атомов внутри элементарной ячейки. Эта работа проделана уже для огромного числа кристаллов; среди простых соединений типа АВ (анион А, катион В) почти невозможно найти соединение, не подвергавшееся рентгеновскому исследованию. Вполне естественно, что с течением времени центр тяжести рентгеновских структурных исследований переносится на всё более и более сложные соединения; строение молекул, состоящих из 10—20 и более атомов,— вот что интересует исследователя настоящего времени. Как же производится структурное исследование в этом случае? Если оставить без рассмотрения некоторое количество счастливых случаев (например, таких, когда молекула содержит один тяжёлый атом, занимающий в решётке центр симметрии), то можно сказать, что в принципе невозможно при решении структурной задачи избежать метода проб и ошибок. Это значит, что решение структурной задачи должно начинаться от модели, в отношении которой исследователь может получить расчёт, сравниваемый с опытом цифры. Если опыт не подтвердит первой модели, то на очереди проверка второй и т. д. Это и есть метод проб и ошибок. Вполне понятно, что, не имея руководящей нити при подборе возможной модели, мы сделаем работу определения строения более или менее сложной молекулы большей частью невозможной и, в лучшем случае, выполнимой с затратой титанического труда.

По мере накопления наших знаний о строении кристалла стала постепенно появляться некоторая уверенность в наличии общих принципов в построении кристалла из атомов и ионов. Самым главным из них можно смело объявить принцип «боязни пустоты», т. е. принцип плотнейшей упаковки.

В книге Н. В. Белова показано, как, пользуясь общими принципами кристаллохимии, можно найти ограниченное число возможных решений — моделей структуры,— выбор из которых далее может быть сделан рентгеновским экспериментом. Эта книга показывает, как с единой точки зрения можно рассмотреть весь мир кристаллов. Она показывает наличие аналогий там, где их невозможно было бы подметить без кристаллохимического подхода, и делает понятными ряд особенностей в поведении и свойствах кристаллов, которые до сих пор были загадками. Впервые появляется книга, в которой даётся не описание, а объяснение строения кристаллов. При этом она представляет в основном исследование автора.

Работу Н. В. Белова можно рассматривать почти как непосредственное продолжение работ великого Фёдорова. Сам автор отмечает в предисловии эту связь, указывая, что с одной из работ — работой по изгонам, в которой пространство заполняется двумя сортами многогранников — читателю

придётся не раз сталкиваться в тексте. Можно с радостью отметить, что советская наука не упустила своего ведущего места в «области структурной кристаллографии» — честь развития идей плотной упаковки, как основной идеи кристаллохимии, принадлежит нашим «структурщикам» и, прежде всего, Н. В. Белову.

Исходя из сказанного, рецензент рассматривает книгу Н. В. Белова как выдающееся событие в мировой кристаллографической литературе.

Книга разбивается на шесть глав: 1) Симметрия плотнейших шаровых упаковок. 2) О пустотах между шарами плотнейшей упаковки. 3) Структурные мотивы AX_1 , AX_2 и т. д. 4) Структуры с координационными числами 8 и 12. 5) Псевдосимметрия и двойникование. 6) Новые структуры, решённые на основе принципов плотнейшей упаковки. Основная тема книги изложена по сути дела в 4-х главах; две последние главы, на долю которых отведено лишь 8 страниц, являются небольшими, хотя и существенными примечаниями.

В первой главе рассматриваются все возможные виды плотных упаковок шаров. Выводятся пространственные группы, в которых возможно образование плотнейшей шаровой упаковки. Даются правила, по которым легко исследовать все возможные случаи плотнейших упаковок с повторением структуры через заданное число слоёв. Предлагается простая и ясная символика, отражающая способы укладки плотных шаровых слоёв по отношению друг к другу. Приводится полный перечень всех плотнейших упаковок. Подробный разбор симметрических особенностей плотнейшей упаковки и наличие хороших иллюстраций полностью вводят читателя в курс основных идей теории шаровых упаковок.

Во второй главе убедительно показывается необходимость перехода от моделирования структур шарами к изображению их при помощи полиэдров. Два типа пустот в плотнейших шаровых упаковках позволяют ограничиться двумя полиэдрами — октаэдром и тетраэдром, центры которых находятся в центре пустот, а вершины — в центрах шаров. «Крупное тело шароаниона, его плоть, распределяется по окружающим дыркам», — образно пишет автор. Рождение полиэдров иллюстрируется исключительно ясными, прекрасно выполненными рисунками.

Первые две главы — это теоретическое введение. В следующих двух главах Н. В. Белов применяет свой метод к рассмотрению конкретных структур. Этот обзор производится систематически и оставляет чувство завершенности кристаллохимического знания. В главе третьей рассматриваются соединения, в которых катионы имеют координационные числа 4 и 6. В первом случае они попадают в центры тетраэдров, во втором — в центры октаэдров. Вся «игра», по выражению автора, происходит на том, через сколько периодов и с какой симметрией повторяются слои шаровой анионной упаковки и каким образом заполняются катионами пустоты упаковки. Как это следует из заглавия, наряду с ионными кристаллами, рассматриваются и металлические фазы. Структуры объединены по геометрическому принципу. Так и должно быть, так как плотнейшую упаковку, наряду с анионами, могут образовывать и металлические атомы более крупного размера, а в пустотах в этом случае могут находиться кремний, углерод, быть может, азот и даже кислород, который в окислах играет роль «анионного моря» (это также одно из образных выражений автора). Рассмотрение кристаллов с указанными выше координационными числами представляет собой, с нашей точки зрения, исключительно стройную картину. Рассмотрение огромного числа структур производится при помощи лишь двух типов полиэдров — октаэдра и тетраэдра. В конце главы 3 рассматриваются структуры, в которых координация 6 осуществляется уже не в виде октаэдра, а в виде призмы. Это уже отход от плотнейшей упаковки.

Глава 4 построена так же, как и глава 3, но в ней рассматриваются структуры, в которых катионы имеют координацию 12 и 8. Рассмотрение

координации 12 прибавляет к рассмотренным выше полиэдрам ещё один — кубоктаэдр. Структуры с координационным числом 8 приводят к кубу (восьмивершинник).

Подробно рассматривается ряд структур, у которых координация 8 осуществляется по вершинам скрученного куба, т. е. такого, у которого «крышка» повернута относительно «днища». Для значительного большинства структур достаточно этих полиэдров, чтобы заполнить кристаллическое пространство. Автор разбирает также и более сложные атомные расположения, которые можно описать при помощи более сложных полиэдров.

Таким образом, автор применяет свой метод объяснения строения кристаллов не только к случаям плотнейшей упаковки (структуры из октаэдров и тетраэдров), наглядно доказывая, что там, где размеры строящихся кристалл частиц не допускают образования плотнейшей упаковки, создаётся всё же плотная укладка частиц или заменяющих их полиэдров. Нельзя в полной мере передать изящество объяснений тех или иных структур. Для этого надо читать книгу и смотреть её прекрасные иллюстрации.

В книге собрано большое число примеров — объяснения с точки зрения теории автора физических фактов, остававшихся ранее непонятными. Таково, например объяснение законов срастания рутила с гематитом (стр. 83), особенностей металлического β -фаза и пр.

В главе 6 показано значение метода автора для структурного анализа. На примере нескольких новых, определённых под руководством автора структур совершенно очевидно огромное значение метода, позволяющего почти полностью избежать мучительного по объёму работы, а в этих примерах, пожалуй, даже просто неосуществимого слепого метода проб и ошибок.

Остановимся теперь на некоторых моментах работы, которые кажутся нам неясными или неоправданными. Нам кажется, прежде всего, что пользование координационным полиэдром целесообразно лишь в том случае, если число его вершин соответствует координационному числу. Если этого нет, то заполнение пространства такими полиэдрами вряд ли даст представление о распределении вещества в кристалле. С этой точки зрения оставляет чувство неудовлетворения изображение структуры пирита деформированным кубом при координации 6 и, в особенности, структуры окиси углерода при координации 2 (если о ней вообще можно говорить в этом случае).

Так же, как нам кажется, неудовлетворительны попытки изображения при помощи полиэдров молекулярных соединений. Рис. 140 для бензола только затуманивает истинный характер плотной упаковки в этом соединении, выражающийся в совершенно иной форме. Точно так же насильственным кажется включение в общую схему такого соединения, как азид калия, у которого приходится «условно» лишить объёма один из трёх атомов азота. Вряд ли целесообразно распространять идею шаровой упаковки на такую структуру, как алмаз, рассматривая его как структуру типа цинковой обманки с двумя ионами — четырёхзарядным положительным и четырёхзарядным отрицательным. Расчёт межатомного расстояния в алмазе, как средней величины исходных радиусов, не приводит к нужному значению и вряд ли может явиться оправданием такого искусственного рассмотрения.

Нам кажется также, что можно было несколько резче подчеркнуть различие между основными структурами, столь естественно объясняющимися плотнейшей упаковкой, и структурами, скажем, типа цементита, составленными из сложным образом расположенных призм. Если в первом, основном случае изображение структуры при помощи полиэдров является объяснением структуры, т. е. подведением под общий принцип, то во втором случае это изображение можно рассматривать лишь как

интересное описание, показывающее генетическое родство этой структуры с простейшими.

В главе 5 автор даёт чрезвычайно остроумное объяснение стремления кристаллов к двойникованию и закона пределов Фёдорова. Здесь хотелось бы отметить, что закон кристаллографических пределов должен иметь и более общие основания, так как он наблюдается в кристаллах весьма сложных органических соединений, где не представляется возможным говорить об октаэдрах как элементах структуры.

Хочется ещё раз повторить об исключительном впечатлении значимости и цельности, остающемся после прочтения книги. Этому способствует и прекрасный образный язык автора, примеры чему мы уже приводили выше. Вне всяких похвал — графическая работа, столь существенная в труде по геометрической кристаллографии. Вообще, книга издана хорошо, хотя можно было бы пожелать несколько более удачного размещения рисунков. Думается, что можно было бы избежать 6—7 страниц расстояния между рисунком и ссылкой на него. Не на месте вклеен рис. 41. Имеются и опечатки: на стр. 61 в сто рис. 38 должен стоять рис. 39; на стр. 169 пропущено слово «мотив» и т. д.

Мы отмечаем эти мелкие дефекты внешнего вида книги и некоторые недоумения по поводу небольшого числа частных вопросов содержания лишь по обязанности рецензента. Конечно, эти замечания не могут уменьшить чувства радости за отечественную кристаллографию, обогатившуюся трудом, значение которого вряд ли можно переоценить.

А. И. Китайгородский

Physical methods in organic Chemistry. Edited by Arnold Weissberger. Interscience Publishers, vol. I, N. Y., 1945, vol. II, N. Y., 1946.

Физические методы в органической химии. Под редакцией Арнольда Вейсбергера, т. I, 1945; т. II, 1946. В обоих томах 1367 стр.

Фундаментальное издание объёмом по крайней мере 100 авторских листов, содержание которого шире названия. Это по сути дела изложение всех физических методов исследования и анализа, применяющихся в химии вообще. Специфика органической химии, если и сказывается, то только на подборе примеров, на которых иллюстрируются те или иные методы. Книга состоит из 26 глав, каждая из которых посвящена отдельному методу. Отдельные главы написаны различными лицами; таким образом, в составлении книги принимало участие 27 авторов. Большинство авторов — крупные специалисты в своей области. Так, например, раздел об определении дипольных моментов написан Смайсом, об электронной диффракции — Броквеем, кристаллохимический анализ — Доннеем и т. д. Приводим названия глав: 1. Определение температур плавления, 2. Определение температур кипения, 3. Определение плотности, 4. Определение растворимости, 5. Определение вязкости, 6. Определение пахса, 7. Определение свойств монослоёв и плёнок, 8. Определение осмотического давления, 9. Определение коэффициента диффузии, 10. Калориметрия, 11. Микроскопия, 12. Определение формы кристалла, 13. Кристаллохимический анализ, 14. Рентгеноструктурный анализ, 15. Электронография, 16. Рефрактометрия, 17. Спектроскопия и спектрофотометрия, 18. Колориметрия, фотометрический анализ и флуорометрия, 19. Поляриметрия, 20. Определение дипольных моментов, 21. Кондуктометрия, 22. Потенциометрия, 23. Полюрография, 24. Определение магнитной восприимчивости, 25. Определение радиоактивности, 26. Масс-спектрография.

Задача, которую поставил перед собой издатель, заключалась в том, чтобы собрать в одной книге всё, что может понадобиться химику в его