

Я.О. Шабловский

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДОЙ ФАЗЫ

Гомельский государственный технический университет
просп. Октября, 48, Гомель, 246746, Белоруссия, E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Поверхность кристаллического реагента, обладающая выраженной спайностью, подвержена влиянию топохимического сходства с продуктом реакции. При невыраженной спайности реагента решающим фактором являются кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, налагаемые симметрией этой решётки. Такие ограничения, в свою очередь, определяют «структурные предпочтения» кристаллизующейся фазы, которые можно охарактеризовать количественно, сопоставив каждой фёдоровской группе её кристаллохимический приоритет – относительную частотность реализации данной фёдоровской группы в кристаллических структурах. Исходя из этого, кристаллические структуры можно условно разделить на преимущественные и редкие. Среди преимущественных, т.е. кристаллохимически предпочтительных, преобладают центросимметричные структуры голоэдрических классов, однако гиперкоординационные эффекты создают преимущества для ацентричных тригонально-планальных структур. Причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз является принадлежность их структур к преимущественным кристаллохимическим типам. В то же время, кристаллизация структуры редкого типа возможна лишь при условии её термодинамической стабильности, т.к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры.

Повышение удельной поверхности кристаллической фазы при её измельчении индуцирует формирование у неё структуры с более высоким кристаллохимическим приоритетом. К аналогичному результату приводит барическое воздействие, создающее предпочтительные условия для формирования кристаллической фазы с более вероятным типом структуры.

Воспроизводимость топохимического превращения однозначно указывает на закономерную преимущество кристаллических структур реагента и продукта реакции. При этом понижение симметрии кристаллической структуры может быть не только результатом топохимической рекристаллизации, но и следствием деформации кристалла. Накладываясь на рекристаллизационное изменение симметрии, деформационная диссимметризация может способствовать топохимическому процессу (если структура продукта реакции низкосимметрична) либо подавлять этот процесс (если структура продукта реакции высокосимметрична).

Ключевые слова: кристаллическая поверхность, топохимическая реакция, твёрдая фаза

ВВЕДЕНИЕ

Для многих химических реакций, протекающих на поверхности твёрдой фазы, первым элементарным актом является формирование адсорбционных комплексов [1]. Физико-химическая природа этих комплексов определяет путь последующих превращений и имеет решающее значение в случаях, когда твёрдая поверхность химически инертна [2]. Наряду с этим, на поверхности твёрдого вещества также могут протекать реакции, сопровождающиеся непосредственным вовлечением этого вещества в химический процесс. Такие реакции называют топохимическими, т.к. их протекание определяется «топографией»

непрерывно обновляющейся квазидвумерной реакционной поверхности, разделяющей кристаллический реагент и кристаллический продукт реакции [3].

Топохимические процессы – наименее изученный класс гетерофазных реакций [4]. Закономерности таких процессов кажутся настолько противоречивыми [5], что автор [6] даже попытался малоубедительными примерами из органического синтеза опровергнуть саму концепцию топохимии. Между тем, топохимические реакции широко распространены (особенно в металлургии, галургии и геохимии) и потому имеют исключительное практическое значение [7].

Главная особенность топохимических реакций – локализация на поверхности твёрдого реагента – иногда используется в качестве критериального признака. Тогда в класс топохимических превращений попадают все реакции термолитического разложения твёрдых веществ, в том числе не сопровождающиеся образованием твёрдых продуктов [8]. В настоящей работе рассматриваются только реакции на твёрдой поверхности, ведущие к образованию кристаллической фазы, т.е. процессы топохимической рекристаллизации – трансформирования кристаллической решётки реагента в решётку продукта реакции.

При таких процессах проявляется наиболее важный и интересный топохимический эффект – морфологическая преобладательность кристаллических структур. Цель нашей работы – выявление закономерностей структурных трансформаций твёрдой фазы в ходе химической реакции на её поверхности.

СТРУКТУРНАЯ ТОПОХИМИЯ

Поддержание кристаллического порядка в структуре твёрдой фазы обеспечивается симметрией межатомных взаимодействий, предопределяющей симметрию расположения атомных центров, т.е. пространственную симметрию кристаллической структуры. Далее мы рассматриваем кристаллическое состояние вещества как результат упорядочения положений его атомов операциями группы симметрии его структуры, описывая топохимические трансформации вещества методами теории точечных кристаллографических групп (групп Гесселя) и пространственных (Фёдоровских) групп симметрии.

Пусть кристаллической структуре реагента соответствует группа Гесселя g_1 , а кристаллической структуре продукта реакции – группа Гесселя g_2 . Каждая из этих групп содержит единичный элемент, поэтому всегда имеет место соотношение

$$g_1 \cap g_2 \quad (1)$$

При этом для топотактических реакций

$$g_1 \subseteq g_2 \quad (2)$$

а для мероздрических реакций

$$g_1 \supset g_2 \quad (3)$$

Наибольший интерес представляют реконструктивные превращения, при которых групповая соподчинённость типа (2) или (3) отсутствует, и кристаллические структуры реагента и продукта реакции связаны между собой только соотношением (1).

Реконструктивные превращения, рассматриваемые здесь как переходы $g_1 \Rightarrow g_2$, могут быть двух видов: А) переход из гексагирной подгруппы гексагональной голоэдрики $6/mmm$ в изометрическую подгруппу кубической голоэдрики $m3m$ либо тетрагирную подгруппу тетрагональной голоэдрики $4/mmm$; Б) переход между тетрагирной подгруппой тетрагональной голоэдрики и тригирной подгруппой гексагональной голоэдрики либо переход между примитивной планальной группой и примитивной аксиальной группой.

Хорошо известно [9], что топохимическая реакция лимитируется образованием и ростом ядер – зародышей продукта реакции. Молярные объёмы реагента и продукта реакции заведомо различны, поэтому рост ядер продукта реакции вызывает упругие напряжения в кристалле реагента. Отсутствие групповой подчинённости между структурами реагента и продукта реакции при реконструктивном превращении означает, что обусловленные этими напряжениями искажения кристаллической структуры реагента «не свойственны» его решётке. Вследствие этого реакция реконструктивного типа протекает в две стадии.

На первой стадии формируется промежуточная структура, способная обеспечить групповую соподчинённость симметрии структур реагента и продукта реакции и тем самым минимизировать реакционные напряжения в структуре реагента. В случае А эта промежуточная структура имеет пониженную симметрию, в случае Б – повышенную симметрию. Реакционные напряжения обладают избыточной энергией Гиббса и потому способны ускорять реакцию на её второй стадии – в ходе релаксационной трансформации промежуточной структуры в структуру продукта реакции. Удельный вклад энергии реакционного напряжения тем больше, чем

мельче кристаллы реагента. В монокристалле реакционные напряжения могут оказаться слишком слабыми, и тогда скорость топохимической реакции быстро достигает максимума; реакция, едва начавшись, практически сразу замедляется. Измельчение реагента повышает не только степень его конверсии, но и вероятность его последующего самодробления, дополнительно ускоряющего реакцию. При этом реакционные напряжения вызывают физическое (опережающее) самодробление: физический процесс развития трещин опережает химическую реакцию. Если же кристаллическая фаза имеет макроскопические несовершенства строения, то топохимическая реакция может избирательно проникать в реагент вдоль межблочных границ, вызывая химическое (сопровождающее) самодробление.

Если топохимическое превращение воспроизводимо (а здесь рассматриваются только такие превращения), то этот факт однозначно указывает на наличие закономерной преемственности кристаллических структур реагента и продукта реакции. В случае *A* преемственность обеспечивается существованием у групп Гесселя этих структур общей неединичной подгруппы, которая соответствует сохранению общего кристаллохимического признака обеих структур: тригональной симметрии (при переходах с участием кубических структур), осевой симметрии (при переходе между одноосными структурами) и т.п. В случае *B* у групп Гесселя структур реагента и продукта реакции отсутствует общая неединичная подгруппа, т.е. отсутствуют общие кристаллохимические признаки, характерные для обеих структур. По этой причине такие превращения протекают наиболее медленно, а промежуточная ступень двухстадийной реакции определяется общей надгруппой *G*. Соответственно, первая стадия реакционного процесса в случае *B* – разупорядочение исходной кристаллической структуры реагента, повышающее её симметрию до надгрупповой. Если превращение соответствует переходу между ацентричной тригирной группой и тетрагирно-инверсионной группой, то $G = \bar{4}3m$; если же

переход совершается между примитивной планальной группой и примитивной гексагирной группой, то $G = bmm$. Для прочих переходов, соответствующих случаю *B*, $G = m\bar{3}m$.

Возможны изохимические (полиморфные) реконструктивные превращения – термоиндуцированные структурные трансформации без изменения состава. В большинстве случаев нагрев, повышая интенсивность тепловых колебаний, оказывает разупорядочивающее действие, т.е. создаёт предпосылки для повышения симметрии [10]. В частности, именно такая термическая корреляция структур – повышение симметрии кристаллической решётки при повышении температуры – свойственна топотактическим процессам. В то же время, для процессов реконструктивного типа характерно отсутствие термической корреляции структур. При этом реконструктивный механизм изохимического превращения наиболее вероятен тогда, когда кристаллическая решётка низкотемпературной модификации обладает псевдосимметрией и потому склонна к радикальной перестройке при термоиндуцированном разупорядочении её структурных единиц. Вместе с тем, реконструктивные превращения могут наблюдаться и в фазах с «идеальной» симметрией кристаллической структуры.

Наглядной иллюстрацией к сказанному может служить реконструктивное превращение тригонально-трапецеэдрического α -кварца в тетрагонально-трапецеэдрический α -кristобалит. В применяемой здесь условной классификации оно соответствует случаю *B* и, как и все превращения этого типа, протекает очень медленно: по данным [11], наиболее эффективно в фазу кристобалита переходит мелкозернистый кварцит. Для нашего рассмотрения существенно то, что при переходе α -кварц \rightarrow кристобалит упомянутое выше формирование надгрупповой промежуточной кристаллической структуры проявляется «в чистом виде»: природные образцы кристобалита, как правило, суть псевдоморфозы по кубо-гексоктаэдрическому β -кристобалиту.

Искажение (а точнее, понижение симметрии) кристаллической структуры может быть не только результатом рекристаллизационного процесса, но и следствием деформации кристалла [12]. Накладываясь на изменение симметрии структуры в ходе рекристаллизации, такая деформационная диссимметризация может способствовать топохимическому процессу (если структура продукта реакции низкосимметрична) либо подавлять этот процесс (если структура продукта реакции высокосимметрична).

Для дальнейшей конкретизации изучаемых закономерностей мы воспользуемся понятием поверхности спайности.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ С ВЫРАЖЕННОЙ СПАЙНОСТЬЮ

Поверхность кристалла с выраженной спайностью представляет собой совокупность плоскостей спайности – плоскостей с наибольшей возможной для данного кристаллического вещества ретикулярной плотностью. Плоскость спайности имеет морфологически закономерную и однозначно воспроизводимую ретикулярную топологию, симметрия которой описывается двумерными фёдоровскими группами. Каждой из них, за исключением примитивной группы $p1$, соответствует определённый конечный набор трёхмерных фёдоровских групп кристаллических структур, обладающих топохимическим сходством, *) т.е. ретикулярной сопряжимостью.

Кристаллические структуры распределяются по группам топохимического сходства весьма неравномерно. Чтобы подчеркнуть это, перечислим группы топохимического сходства в порядке возрастания количества структур, входящих в группу.

1. Группа $p3m1$: структуры с симметрией $P3m1, P3c1, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, P\bar{6}m2, P\bar{6}c2$.

2. Группа $p31m$: структуры с симметрией $P31m, P31c, P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$.

3. Группа $p6m$: структуры, изоморфные группам Гесселя $6mm$ и $6/mmm$.

*) В работе [13] для обозначения очень близкого по своей сути понятия употреблён термин «топохимическое соответствие»

4. Группа $p6$: структуры, изоморфные гексагональным группам Гесселя (за исключением $P6, P622, P6/m$ и $P\bar{6}$).

5. Группа $p4m$: структуры, изоморфные группам Гесселя $m3m, 4mm$ и $4/mmm$.

6. Группа $p4$: структуры, изоморфные тетрагональным и аксиальным кубическим группам Гесселя.

7. Группа $p4g$: структуры, изоморфные инверсионно-тетрагональным и асимморфным тетрагональным группам.

8. Группа $p3$: структуры, изоморфные тригональным и кубическим группам Гесселя.

9. Группа $3m$: симморфные структуры, изоморфные группам Гесселя $m3m, mmm, 4/mmm$ и $6/mmm$.

10. Группа $3m$: симморфные структуры, изоморфные центральным и аксиально-центральным группам Гесселя (за исключением $P6/m$).

11. Группа $3m$: симморфные структуры, изоморфные ромбическим, тригональным и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и аксиально-центральных классов, а также группам $\bar{4}3m, m3$ и $m3m$.

12. Группа pgg : гемисимморфные и асимморфные структуры, изоморфные ромбическим, тригональным и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и аксиально-центральных классов, а также группам $\bar{4}3m, m3$ и $m3m$.

13. Группа pmg : гемисимморфные и асимморфные планальные структуры с одновременным наличием зеркальной и скользящей симметрии.

14. Группа $p2$: структуры, изоморфные надгруппам моноклинно-аксиальной симметрии.

15. Группа pm : планальные структуры с зеркальной симметрией.

16. Группа pg : планальные структуры со скользящей симметрией.

Топохимическое сходство означает минимальность кристаллохимических различий. При наличии термодинамически близких альтернативных возможностей формирования различных структурных модификаций продукта топохимического синтеза результатом этого синтеза окажется

модификация, топохимически сходственная реагенту. Ярким проявлением топохимического сходства представляются ступени Оствальда: последовательность структурных модификаций вещества, формирующихся при его кристаллизации, определяется топохимическим сходством смежных структур. Не менее наглядным примером может служить термическое разложение карбида кремния.

Реакция $\text{SiC} = \text{Si} + \text{C}$ протекает при температурах выше 2830°C . Кремний не обладает аллотропией и не обнаруживает при стандартном давлении полиморфизма, поэтому структурообразование кремния в ходе этой реакции безальтернативно. В свою очередь, структурообразование углерода в рассматриваемом случае определяется тем, что при температурах выше 1700°C кристаллические решётки всех модификаций карбида кремния соответствуют гексагональной системе [14], т.е. гексагональным либо тригональным группам топохимического сходства. Вследствие этого при термическом разложении SiC углерод образуется в своей гексагональной модификации, т.е. в форме графита, а не в форме кубического алмаза.

Особого внимания заслуживает случай, когда кристаллический продукт реакции имеет слоистое строение и потому обладает политипизмом, т.е. существует в виде разнообразных модификаций, отличающихся способом наложения двумерных структурных фрагментов, порядком чередования этих фрагментов и периодичностью их повторения вдоль кристаллографической оси Z. Каждый из таких двумерных фрагментов имеет свой «прототип» среди трёхмерных кристаллических структур и характеризуется своей совокупностью кристаллохимических параметров [15]. Для определённого политипного вещества эти двумерные фрагменты, безусловно, принадлежат к одной группе топохимического сходства. Однако любая такая группа объединяет структуры нескольких кристаллохимических типов и потому не может определять порядок чередования слоёв; в силу их принадлежности к одной группе топохимического сходства возможна даже совместная кристаллизация нескольких политипов. Как следствие, слоистые структуры политипных модификаций не могут быть

однозначно predeterminedены термодинамическими условиями топохимического синтеза. Кроме этого, на такие структуры не распространяются рассматриваемые в следующем разделе ограничения, обусловленные кристаллохимическими барьерами.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ С НЕВЫРАЖЕННОЙ СПАЙНОСТЬЮ

В большинстве случаев кристаллические реагенты имеют невыраженную спайность: плоские участки на поверхности кристалла отсутствуют либо сочетаются со случайными изломами при явном преобладании последних. Это означает, что ретикулярная топология реакционных центров лишена какой-либо регулярности. В таких условиях результат рекристаллизационного процесса определяют кристаллохимические барьеры – ограничения выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, накладываемые пространственной симметрией этой решётки.

Кристаллохимические барьеры ограничивают вариативность положений атомов и атомных комплексов, подчиняя степени их свободы фёдоровской группе структуры кристалла. Этот эффект можно охарактеризовать количественно, сопоставив каждой фёдоровской группе её кристаллохимический приоритет – относительную частотность (вероятность) реализации данной группы в кристаллических структурах.

Такая количественная характеристика целесообразна потому, что имеет место феномен редких фёдоровских групп: кристаллические структуры «предпочитают» определённые фёдоровские группы, явно «избегая» большинство других [16, 17]. Группы, описывающие 2/3 известных кристаллических структур, составляют ~10 % полного перечня фёдоровских групп, основная часть которых – редкие группы, воплощённые лишь в единичных структурах. Некоторые фёдоровские группы вообще являются пустыми, т.е. не реализуются в кристаллических структурах.

Существование пустых фёдоровских групп общепризнано [16–18], но конкретные указания сильно разнятся. Такие группы выявлялись путём статистического анализа кристаллохимических баз данных, несо-

вершенства которых (от несогласованности данных для пар энантиоморфов до грубых ошибок в определении структур) многократно освещались в специальных обзорах [17–20]. Особенно остра проблема «тиражирования ошибки». Примером может служить недавно обновлённый список [21] кристаллографических прототипов – воплощений фёдоровских групп в кристаллических структурах. К группе $P4_222$ отнесён {со ссылкой на работу [22]} цериевый представитель семейства фосфинатных комплексных соединений $[\text{AsPh}_4][\text{Ln}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$, хотя в правильности этого отнесения сомневались сами авторы [22].**) В прототипах группы $P6$ оказались ортофосфат алюминия AlPO_4 (пр.гр. $P6cc$) и малоизученный фтороксид $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{F}_4\text{O}_9$, о котором известно лишь то, что его структура гексагональна; прототип группы $P6/m$ – имид магния $\text{Mg}[\text{NH}]$, который из-за химической неустойчивости невозможно получить без примеси образующегося при его разложении нитрида магния Mg_3N_2 ; прототипом группы $P622$, за неимением иного, предложено считать гипотетическую модификацию диоксида кремния SiO_2 .

В действительности группы $P4_2cm$, $P4_2mc$, $P4_222$ и группы $P6$, $P622$, $P6/m$, $P\bar{6}$ являются пустыми.

В группах $P4_2cm$ и $P4_2mc$ имеем вдоль винтовой оси 4_2 пару взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии m и пару взаимно перпендикулярных плоскостей скользящего отражения c в координатных и диагональных положениях. Действие оси 4_2 есть поворот на угол 90° , совпадающий с углом между плоскостями m и c с углом между плоскостями c и притом производимый совместно с трансляцией, идентичной трансляции в плоскости скользящего отражения c . Вследствие этих совпадений сочетание винтовой оси 4_2 с парой взаимно перпендикулярных плоскостей m и парой взаимно перпендикулярных плоскостей c в

координатных и диагональных положениях превращает винтовую ось 4_2 в поворотную ось 4 , а обе гипотетические асимморфные группы $P4_2cm$ и $P4_2mc$ – в симморфную группу $P4mm$.

Предположив наличие у некоторой структуры симметрии $P4_222$, в силу совпадения $4_2 = 2$ будем иметь в такой гипотетической структуре три взаимно перпендикулярных поворотных оси 2 , совместное действие которых создаёт ромбическую симметрию: трансляционно-инвариантные симметрично идентичные узлы решётки находятся в положениях, эквивалентных вершинам ромбической призмы. Однако, поскольку единичное направление этой призмы тетрагонально (ось 4_2), сама призма также должна быть тетрагональна, вследствие чего истинной пространственной симметрии обсуждаемой структуры соответствует группа $P422$.

Поворотная гексагональная ось 6 может проходить только через вершину планигона гексагонально-симметричной плоской сетки, перпендикулярной оси 6 . Вследствие этого трансляционно-инвариантные узлы в такой решётке в отсутствие сопутствующей планальной симметрии оказываются антипараллельны, в чём легко убедиться построением сетки Кеплера {см. [24]}.***) Инверсионная гексагональная ось $\bar{6}$ тождественна зеркальной тригональной оси ($\bar{6} \equiv 3/m$), и узлы решётки с такой симметрией располагаются в параллельных плоских сетках, перпендикулярных тригональным осям, находящимся в межузловых положениях. Осевая трансляционная инвариантность узлов в этих сетках может быть обеспечена лишь в том случае, если отдельный узел обладает собственной поперечной зеркальной симметрией, что противоречит базовому предположению об отсутствии у узлов решётки какой-либо собственной симметрии. Таким образом, гексагональные оси, как поворотные, так и инверсионные, могут присутствовать в кристаллических структу-

**) Цериевый представитель этого семейства имеет ту же молекулярную симметрию комплекса, что и тулиевый, диспрозиновый, гольмиевый и празеодимовый представители с симметрией кристаллической структуры $Pca2_1$. Позднее [23] была доказана изоморфность цериевого замещения в фосфинатных комплексах замещениям других лантаноидов

***) Авторы [25], иллюстрируя структуру изучаемых ими боридов $\text{M}_7\text{M}'_6\text{B}_8$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$), фактически построили такую сетку, но не воспользовались ею и вместо пр. гр. $P63/m$ приписали структуре этих боридов пр.гр. $P6/m$

рах только в сочетании с плоскостями симметрии; в противном случае разбиение кристаллического пространства не обладает ячеечной транзитивностью. Это означает, что пространственная симметрия $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$ в кристаллических структурах невозможна.

Отсутствие веществ с кристаллическими структурами, соответствующими группам $P4_222$, $P4_2cm$, $P4_2mc$, $P6$ и $P622$ уже отмечалось [17, 26]. Симметрию $P6/m$ авторы [27] приписали структуре редкого минерала тяньшанита несмотря на обнаружение ими у исследуемого образца оптической оптической двуосности.****) Структурам целого ряда веществ приписывают пространственную симметрию $P\bar{6}$.

Так, структура высокотемпературной модификации полиморфного германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ имеет инверсионно-планальную симметрию (пр. гр. $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}m2$ либо их гемисимморфные аналоги), но многие авторы руководствуются старыми данными [29], согласно которым эта структура имеет инверсионно-примитивную симметрию $P\bar{6}$. Однако если допустить, что высокотемпературная модификация $Pb_5Ge_3O_{11}$ имеет такую структуру, то при её полиморфном превращении должны оставаться инвариантными пьезоэлектрические коэффициенты d_{11} и d_{22} (см. [30]). Между тем, при детальном пьезоэлектрическом исследовании [31] у германата свинца был выявлен только инвариантный коэффициент d_{22} , а коэффициент d_{11} никак не проявился, как это и должно иметь место в случае, когда структура кристалла имеет инверсионно-планальную гексагональную симметрию.

Этот пример иллюстрирует эффективность кристаллофизической проверки структурных данных, особенно целесообразной в случаях, когда у дифракционной картины нет закономерных погасаний. Авторы [32] упустили возможность такой проверки. Отнеся к группе $P\bar{6}$ структуру карбоната лития-натрия $LiNaCO_3$, в последующей работе [33] они

****) В указанном случае имел место хорошо известный в микрохимическом анализе эффект псевдогексагональности, свойственный кристаллам со слабо выраженной оптической двуосностью (см. [28, с. 9])

провели его нелинейнооптическое исследование. Если бы структура кристалла имела симметрию $P\bar{6}$, то величина d_{eff} коэффициента генерации второй гармоники для такого кристалла выражалась бы равенством $d_{eff} = \cos\theta(d_{11}\cos 3\varphi - d_{22}\sin 3\varphi)$ {где θ и φ – зенитный и азимутальный углы сферической системы координат}, т.е. зависимость $d_{eff}(\varphi)$ имела бы при $\varphi = 0$ отчётливо выраженный максимум. Между тем, у полученной в работе [33] зависимости $d_{eff}(\varphi)$ отсутствует экстремум при $\varphi = 0$.

Существенно, что узлы решётки с симметрией $\bar{6} \equiv 3/m$ обладают плоскостной трансляционной инвариантностью [24]. Вследствие этого пространственная симметрия $P\bar{6}$ может обнаруживаться в структурах твёрдых фаз слоистого строения, т.е. у веществ, обладающих политипизмом. Наглядный пример – семейство фторгалогенидов, описанное в работах [34, 35].

Для нашего рассмотрения наличие пустых фёдоровских групп имело принципиальное значение в связи с необходимостью выбора условий нормировки при проведении расчёта кристаллохимических приоритетов фёдоровских групп {см. таблицу}. Общая методология вероятностных расчётов подобного рода известна [36], однако она основана на формальной замене рассматриваемой кристаллической структуры эквивалентной ей трёхмерной сеткой, узловые точки которой отвечают структурным единицам кристалла, а все рёбра, т.е. структурные связи, равноценны. В реальном кристалле разные структурные связи, как правило, различаются по своей значимости. По этой причине при проведении расчёта кристаллохимических приоритетов в схему вероятностного кристаллографического анализа [36] нами были внесены следующие дополнения и корректировки.

1. Вероятность для произвольного атома занимать какую-либо из эквивалентных позиций некоторой орбиты определённой фёдоровской группы выражается частным от деления кратности этой орбиты на общее число атомов в элементарной ячейке [37], определяемым с учётом кратности, вносимой типом ячейки (удвоение для базоцентрированных и объёмноцентрированных

ячеек, учетверение для гранецентрированных ячеек).

2. Векторы эквивалентных позиций определяются в соответствии с рекомендациями [38].

3. Для каждой фёдоровской группы исключаются правильные системы точек, которые не могут реализоваться в кристалле в силу чисто геометрических причин; перечень таких запрещённых позиций дан в работе [39].

4. Для построения набора порождающих элементов фёдоровской группы используется алгоритм [40]: в качестве четырёх первичных генераторов используются элементарная ячейка и элементарные трансляции, затем из набора порождающих элементов, отражённых в международном обозначении фёдоровской группы, извлекаются центрирующие трансляции, после них – операции вращений со сдвигом, порождающие трансляции вдоль соответствующих направлений, и на завершающем шаге – все остальные вращения.

5. Элементы симметрии, не накладывающиеся друг на друга (допускается простое пересечение элемента, содержащего трансляцию), создают кристаллохимические барьеры независимо. Элементы симметрии группы, накладывающиеся друг на друга, взаимно усиливают создаваемые кристаллохимические барьеры с кратностью, определяемой порядком подгруппы соответствующего элемента (см. [41]).

Помимо этого, нами учитывалось, что кристаллохимические барьеры действуют совместно с энергетическими барьерами, дающими преимущества компактным структурам.

Наиболее компактны регулярные заполнения пространства правильными либо полуправильными многогранниками (полиэдрами) и шаровые укладки. Наряду с этим, кристаллическая решётка также может стабильной и компактной за счёт своей динамичности, т.е. способности к взаимной подстройке атомных комплексов. Для такой подстройки решётка должна обладать плоскостями скользящего отражения и/или винтовыми осями симметрии. Стабильность динамичной структуры дополнительно повышается при наличии у неё центра симметрии, обеспечивающего антиравенство межатомных сил. Высокая симметрия

подавляет динамичность решётки, тогда как слишком низкая симметрия означает вырождение одного из ключевых факторов стабильности решётки. С этой точки зрения оптимальна моноклиная центросимметричная структура $P2_1/c$, сочетающая низшую непримитивную винтовую ось и перпендикулярную ей плоскость скользящего отражения. Решётка окажется «достаточно динамичной» при моноклинной центросимметричности и наличии хотя бы одного из двух названных трансляционных элементов (группы $P2_1/m$, $C2/c$, $P2/c$) либо непримитивности её ячейки (группа $C2/m$). В то же время, симморфная группа $P2/m$ не обеспечивает динамичность структуры и должна быть отнесена к редким.

Редкие фёдоровские группы естественно противопоставить преимущественным группам, к которым мы относим фёдоровские группы динамичных моноклинных решёток и группы, симметрию которых воплощают полиэдрические модели и модели шаровых упадок. Среди преимущественных преобладают группы центросимметричных голоэдрических классов, однако при проявлении гиперкоординационных эффектов (неразграниченность первой и второй координационных сфер, нечётная координация и т.д.) кристаллохимически предпочтительными оказываются ацентричные ацентричные тригонально-планальные структуры с симметрией $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$, для которых нами получена следующая оценка их относительной частотности:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P6_3mc = 32.31 : 10.20 : 1. \quad (4)$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных структур выражается следующим соотношением:

$$P2_1/c : P6_3/mmc : Fm3m : I4_1/amd : Fddd : Cmc : R\bar{3}m : G_1 : G_2 : I4/m : R\bar{3} : G_3 : P\bar{3}m1 = \\ = 146.17 : 20.48 : 10.34 : 4.09 : 3.38 : 3.30 : 2.90 : \\ 1.74 : 1.69 : 1.60 : 1.54 : 1.24 : 1. \quad (5)$$

Здесь G_1 соответствует группе $P6_322$, $P4_2/mnm$, $P3_121$, $Cmca$, $Fdd2$ либо $C2/m$; G_2

соответствует группе $P6_222$, $I4/mmm$ либо $Pmna$; G_3 соответствует группе $P4/mmm$ либо $P4/mbm$.

Причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз является высокий кристаллохимический приоритет их структур. В то же время, кристаллизация структуры редкого (т.е. маловероятного) типа возможна лишь при условии термодинамической стабильности, т.к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры.

Иллюстрацией к сказанному может служить диморфизм оксидов ртути(II) и свинца(IV).

Термодинамически устойчивая красная модификация HgO (монтроидит) имеет структуру редкого типа (пр.гр. $Pnma$), тогда как нестабильная жёлтая модификация имеет структуру преимущественного типа (пр.гр. $P3_1221$). Оксид свинца(IV) PbO_2 известен в форме платнерита (пр.гр. $P4_2/mnm$) и в форме скрутинита (пр.гр. $Pbcn$). Скрутинит имеет пониженную термодинамическую устойчивость при повышенном кристаллохимическом приоритете ($Pbcn : P4_2/mnm = 5.37 : 1$). Вследствие этого результатом синтеза PbO_2 оказывается смесь двух его модификаций, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т.п. [42].

Различие кристаллохимической приоритетности структур способно обуславливать специфический эффект, весьма важный для технологий поверхностной активации: после измельчения минеральная фаза может оказаться не в той структурной модификации, в какой она была до измельчения. Так, при измельчении тетрагидрата тетраметафосфата натрия $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ наблюдалось превращение его моноклинной модификации (пр.гр. $P2_1/m$) в триклинную модификацию (пр.гр. $P\bar{1}$) [43]. Повышение дисперсности кристаллической фазы индуцирует в ней структурный переход в направлении формирования более вероятной структуры; в частности, для упомянутого гидрата $P2_1/m : P\bar{1} = 1 : 34.08$. Ещё более наглядно указанный механохимический эффект

проявляется у иодида ртути(II) [44, p. 103–105]. Измельчение кристаллов красной модификации HgI_2 (пр.гр. $P4_2/nmc$) индуцирует их переход в метастабильную оранжевую модификацию (пр.гр. $I4_1/amd$), имеющую повышенный кристаллохимический приоритет ($P4_2/nmc : I4_1/amd = 1 : 2.84$). Дальнейшее измельчение оранжевой модификации иодида ртути(II) трансформирует её в жёлтую модификацию (пр.гр. $Cmc2_1$), которая обладает как большей термодинамической устойчивостью, так и более высоким кристаллохимическим приоритетом ($I4_1/amd : Cmc2_1 = 1 : 1.96$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воспроизводимость топохимического превращения однозначно указывает на закономерную преемственность кристаллических структур реагента и продукта реакции, определяемую соотношениями (1)–(3). При этом понижение симметрии кристаллической структуры может быть не только результатом топохимической рекристаллизации, но и следствием деформации кристалла. Накладываясь на рекристаллизационное изменение симметрии, деформационная диссимметризация может способствовать топохимическому процессу, если структура продукта реакции низкосимметрична, либо подавлять этот процесс, если структура продукта реакции высокосимметрична (эффект деформационной диссимметризации структуры). Благодаря этому на ход топохимической реакции можно влиять, деформируя кристалл реагента.

Если кристалл реагента обладает выраженной спайностью, то его реакционная способность существенно зависит от топохимического сходства с продуктом реакции. Влияние фактора топохимического сходства особенно значимо, когда кристаллический продукт реакции обладает слоистым строением либо условия осуществления его синтеза создают предпосылки для остальдовской (ступенчатой) кристаллизации. В остальных случаях на протекание топохимических реакций решающее влияние оказывают кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора положений структурных единиц в кристаллической

решётке, накладываемые симметрией этой решётки. Такие ограничения определяют «структурные предпочтения» кристаллизующейся фазы, которые можно охарактеризовать количественно, сопоставив каждой фёдоровской группе её кристаллохимический приоритет – относительную частотность реализации данной фёдоровской группы в кристаллических структурах {см. таблицу}. Исходя из этого, отвечающие различным фёдоровским группам кристаллические структуры можно условно разделить на преимущественные и редкие. Среди преимущественных, т.е. кристаллохимически предпочтительных, преобладают центросимметричные структуры голоэдрических классов, однако при проявлении гиперкоординационных эффектов предпочтительны ацентричные тригонально-планальные структуры $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$, для которых нами получена оценка их относительной частотности (4). В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных структур выражается соотношением (5).

Причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз является

принадлежность их структур к преимущественным кристаллохимическим типам. В то же время, кристаллизация структуры редкого типа возможна лишь при условии её термодинамической стабильности, т.к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры.

Повышение удельной поверхности кристаллической фазы при повышении её дисперсности индуцирует формирование у неё структуры с более высоким кристаллохимическим приоритетом, обуславливая специфический эффект, весьма важный для технологий поверхностной активации: после измельчения кристаллическая фаза может оказаться не в той структурной модификации, в какой она была до измельчения. К аналогичному результату приводит барическое воздействие: подавляя подвижность структурных единиц, оно уменьшает вариативность их позиций, т.е. усиливает влияние кристаллохимических барьеров. В результате создаются предпочтительные условия для формирования кристаллической фазы с более вероятным типом структуры.

Таблица. Относительная частотность реализации фёдоровских групп в кристаллических структурах

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>P1</i>	0.0075781220	<i>Aba2</i>	0.0009543585
<i>P$\bar{1}$</i>	0.2204929132	<i>Fmm2</i>	0.0001392847
<i>P2</i>	0.0001341261	<i>Fdd2</i>	0.0033196198
<i>P2₁</i>	0.0378235469	<i>Imm2</i>	0.0002888869
<i>C2</i>	0.0073588775	<i>Iba2</i>	0.0005261868
<i>Pm</i>	0.0000013928	<i>Ima2</i>	0.0003301564
<i>Pc</i>	0.0040031468	<i>Pmmm</i>	0.0009337237
<i>Cm</i>	0.0008073357	<i>Pnnn</i>	0.0000567456
<i>Cc</i>	0.0095384258	<i>Pccm</i>	0.0000335315
<i>P2/m</i>	0.0003121010	<i>Pban</i>	0.0001547608
<i>P2₁/m</i>	0.0064715820	<i>Pmma</i>	0.0003585293
<i>C2/m</i>	0.0125098338	<i>Pnna</i>	0.0012303486
<i>P2/c</i>	0.0068378493	<i>Pmna</i>	0.0003146804
<i>P2₁/c</i>	0.2963463547	<i>Pcca</i>	0.0005545596
<i>C2/c</i>	0.0801738480	<i>Pbam</i>	0.0014212203
<i>P222</i>	0.0000386902	<i>Pccn</i>	0.0030539470
<i>P222₁</i>	0.0000980152	<i>Pbcm</i>	0.0012845149
<i>P2₁2₁2</i>	0.0033428339	<i>Pnnm</i>	0.0017616941
<i>P2₁2₁2₁</i>	0.0510427011	<i>Pmmn</i>	0.0009517791
<i>C222₁</i>	0.0015837192	<i>Pbcn</i>	0.0079547067
<i>C222</i>	0.0001134913	<i>Pbca</i>	0.0280839320
<i>F222</i>	0.0000644837	<i>Pnma</i>	0.0207327925
<i>I222</i>	0.0002269826	<i>Cmcm</i>	0.0041914391
<i>I2₁2₁2₁</i>	0.0000773804	<i>Cmca</i>	0.0019551452
<i>Pmm2</i>	0.0000902772	<i>Cmmm</i>	0.0007015824
<i>Pmc2₁</i>	0.0003585293	<i>Cccm</i>	0.0003482119
<i>Pcc2</i>	0.0000335315	<i>Cmma</i>	0.0001702369
<i>Pma2</i>	0.0000619043	<i>Ccca</i>	0.0004204336
<i>Pca2₁</i>	0.0066805092	<i>Fmmm</i>	0.0003817434
<i>Pnc2</i>	0.0001134913	<i>Fddd</i>	0.0015811398
<i>Pmn2₁</i>	0.0009930487	<i>Immm</i>	0.0011245954
<i>Pba2</i>	0.0001882923	<i>Ibam</i>	0.0006732096
<i>Pna2₁</i>	0.0126594359	<i>Ibca</i>	0.0002811488
<i>Pnn2</i>	0.0004152749	<i>Imma</i>	0.0011529682
<i>Cmm2</i>	0.0000825391	<i>P4</i>	0.0000954358
<i>Cmc2₁</i>	0.0021150647	<i>P4₁</i>	0.0007041618
<i>Ccc2</i>	0.0001109119	<i>P4₂</i>	0.0000928565
<i>Amm2</i>	0.0002450380	<i>P4₃</i>	0.0007041618
<i>Abm2</i>	0.0000722217	<i>I4</i>	0.0002914662
<i>Ama2</i>	0.0003069423	<i>I4₁</i>	0.0002759901
<i>P$\bar{4}$</i>	0.0002450380	<i>P4/mmm</i>	0.0023549440
<i>I$\bar{4}$</i>	0.0017178452	<i>P4/mcc</i>	0.0001496021
<i>P4/m</i>	0.0001031739	<i>P4/nbm</i>	0.0001341261

Кристаллохимия реакций на поверхности твёрдой фазы

$P4_2/m$	0.0001470228	$P4/nnc$	0.0003069423
$P4/n$	0.0010085247	$P4/mbm$	0.0008176531
$P4_2/n$	0.0013464192	$P4/mnc$	0.0003533706
$I4/m$	0.0016353061	$P4/nmm$	0.0019654625
$I4_1/a$	0.0042533435	$P4/ncc$	0.0008898748
$P422$	0.0000154761	$P4_2/mmc$	0.0002269826
$P42_12$	0.0001160706	$P4_2/mcm$	0.0000902772
$P4_122$	0.0001186500	$P4_2/nbc$	0.0000876978
$P4_12_12$	0.0016043539	$P4_2/nnm$	0.0000928565
$P4_22_12$	0.0001444434	$P4_2/mbc$	0.0002244032
$P4_322$	0.0001186500	$P4_2/mnm$	0.0014805453
$P4_32_12$	0.0016043539	$P4_2/nmc$	0.0003791640
$I422$	0.0000748011	$P4_2/ncm$	0.0002424586
$I4_122$	0.0001547608	$I4/mmm$	0.0050168302
$P4mm$	0.0003121010	$I4/mcm$	0.0014031649
$P4bm$	0.0001753956	$I4_1/amd$	0.0010765757
$P4_2nm$	0.0000825391	$I4_1/acd$	0.0010059454
$P4cc$	0.0000386902	$P3$	0.0004384890
$P4nc$	0.0001160706	$P3_1$	0.0006009879
$P4_2bc$	0.0001005945	$P3_2$	0.0006009879
$I4mm$	0.0002011891	$R3$	0.0015037594
$I4cm$	0.0000773804	$P\bar{3}$	0.0015476083
$I4_1md$	0.0000515869	$R\bar{3}$	0.0082874424
$I4_1cd$	0.0003688466	$P312$	0.0000825391
$P\bar{4}2m$	0.0000386902	$P321$	0.0005519803
$P\bar{4}2c$	0.0000851185	$P3_1I2$	0.0000257935
$P\bar{4}2_1m$	0.0008150737	$P3_121$	0.0009208269
$P\bar{4}2_1c$	0.0010626910	$P3_2I2$	0.0000257935
$P\bar{4}m2$	0.0000541663	$P3_221$	0.0009208269
$P\bar{4}c2$	0.0000670630	$R32$	0.0007041618
$P\bar{4}b2$	0.0000799598	$P3m1$	0.0001857130
$P\bar{4}n2$	0.0002140858	$P31m$	0.0001753956
$I\bar{4}m2$	0.0001573402	$P3c1$	0.0001238087
$I\bar{4}c2$	0.0001573402	$P31c$	0.0006267814
$I\bar{4}2m$	0.0005055520	$R3m$	0.0018210191
$I\bar{4}2d$	0.0011478095	$R3c$	0.0015037594
$P\bar{3}1m$	0.0002140858	$I2_13$	0.0003069423
$P\bar{3}1c$	0.0007480107	$Pm3$	0.0001367054
$P\bar{3}m1$	0.0020273669	$Pn3$	0.0002682521
$P\bar{3}c1$	0.0008486052	$Fm3$	0.0001650782
$R\bar{3}m$	0.0048517520	$Fd3$	0.0003482119
$R\bar{3}c$	0.0041965978	$Im3$	0.0008073357
$P6_1$	0.0005339249	$Pa3$	0.0018751854
$P6_2$	0.0000438489	$Ia3$	0.0006809477
$P6_3$	0.0015037594	$P432$	0.0000335315
$P6_4$	0.0000361109	$P4_232$	0.0000232141
$P6_5$	0.0005339249	$F432$	0.0000490076

$P6_3/m$	0.0033944209	$F4_132$	0.0000799598
$P6_122$	0.0002888869	$I432$	0.0001109119
$P6_222$	0.0001083326	$P4_132$	0.0001908717
$P6_322$	0.0004023782	$P4_332$	0.0001908717
$P6_422$	0.0001083326	$I4_132$	0.0001031739
$P6_522$	0.0002888869	$P\bar{4}3m$	0.0003327358
$P6mm$	0.0000283728	$F\bar{4}3m$	0.0018003843
$P6cc$	0.0000180554	$I\bar{4}3m$	0.0008124944
$P6_3cm$	0.0002605141	$P\bar{4}3n$	0.0005468216
$P6_3mc$	0.0016456235	$F\bar{4}3c$	0.0001676576
$P\bar{6}m2$	0.0005803531	$I\bar{4}3d$	0.0012277693
$P\bar{6}c2$	0.0001109119	$Pm3m$	0.0046505629
$P\bar{6}2m$	0.0008924541	$Pn3n$	0.0001547608
$P\bar{6}2c$	0.0003482119	$Pm3n$	0.0010988019
$P6/mmm$	0.0026851004	$Pn3m$	0.0001934510
$P6/mcc$	0.0006087259	$Fm3m$	0.0115967449
$P6_3/mcm$	0.0007428520	$Fm3c$	0.0002682521
$P6_3/mmc$	0.0602535550	$Fd3m$	0.0010152311
$P23$	0.0000412696	$Fd3c$	0.0001470228
$F23$	0.0001212293	$Im3m$	0.0020299462
$I23$	0.0003920608	$Ia3d$	0.0015372909
$P2_13$	0.0013438399		

Кристалохімія реакцій на поверхні твердої фази

Я.О. Шабловський

Гомельський державний технічний університет
просп. Жовтня, 48, Гомель, 246746, Білорусь, ya.shablowsky@yandex.ru

Поверхня кристалічного реагента, що має виражену спайність, схильна до впливу топохімічної схожості з продуктом реакції. При невираженій спайності реагента вирішальним чинником є кристалохімічні бар'єри – обмеження можливостей вибору положень структурних одиниць в кристалічній ґратці, що накладаються симетрією цих ґраток. Такі обмеження, у свою чергу, визначають «структурні переваги» фази, що кристалізується. Ці переваги можна охарактеризувати кількісно, поставивши у відповідність кожній федоровській групі її кристалохімічний пріоритет – відносну частотність реалізації цієї федоровської групи в кристалічних структурах. Виходячи з розрахованих кристалохімічних пріоритетів, кристалічні структури доцільно умовно поділити на переважні і рідкісні. Серед переважних більшість складають центросиметричні структури голоедричних класів, проте гіперкоординаційні ефекти створюють кристалохімічну перевагу ацентричним тригонально-планальним структурам. Причиною парадоксальної кінетичної стійкості термодинамічно нестабільних кристалічних фаз є приналежність їхніх структур до переважних кристалохімічних типів. В той же час, кристалізація структури рідкісного типу можлива лише за умови її термодинамічної стабільності, оскільки рідкість федоровської групи вказує на низьку «кристалохімічну доцільність» відповідної структури.

Підвищення дисперсності кристалічної фази призводить до формування у неї структури з більш високим кристалохімічним пріоритетом. До аналогічного результату призводить барична дія, що створює переважні умови для формування кристалічної фази з вірогіднішим типом структури.

Відтворюваність топохімічного перетворення однозначно вказує на наявність закономірної спадкоємності кристалічних структур реагента і продукту реакції. Пониження симетрії кристалічної структури може бути не лише результатом топохімічної рекристалізації, але і наслідком деформації кристала. Отже, накладаючись на рекристалізаційну зміну симетрії структури, деформаційна диссиметризація може сприяти топохімічному процесу (якщо структура продукту реакції низькосиметрична) або пригнічувати цей процес (якщо структура продукту реакції високосиметрична).

Ключові слова: кристалічна поверхня, топохімічна реакція, тверда фаза

Crystal chemistry of reactions on solid surfaces

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University

48 October Av., Gomel, 246746, Belarus, ya.shablovsky@yandex.ru

If the reagent crystal has perfect cleavage, then its surface reactivity depends on its topochemical affinity with the reaction product. If the reagent cleavage is imperfect, then the surface reaction outcome is determined by crystallochemical barriers, i.e. the restrictions of positions for structural units that are imposed on those units by the lattice symmetry. In their turn, these restrictions determine "the structural preferences" of the crystallizing phase. The preferences of such kind can be characterized quantitatively by crystallochemical priorities of Fedorov groups, i.e. by relative frequencies of Fedorov groups in crystal structures. Respectively, there are primary and rare Fedorov groups of crystal structures. Paradoxal kinetic stability of thermodynamically unstable crystal phases is provided by their structure being of primary (i.e. most probable) type. On the other hand, forming a crystal structure of a rare (i.e. highly unlikely) type is possible only under condition of thermodynamical stability of the structure because the rarity of a Fedorov group indicates a low "crystallochemical feasibility" of the corresponding structure.

Dispersing a crystal phase induces forming a structure with a higher crystallochemical priority. Likewise, baric effect promotes forming a structure with a more probable crystallochemical type.

Reproducibility a topochemical transformation is the evidence of regularity in the succession of crystal structures of the reagent and the reaction product. The symmetry of the crystal structure can lower not only as a result of topochemical recrystallization but also due to the crystal deformation. Hence, the deformational dissymmetrization can promote the topochemical process or suppress it.

Keywords: crystal surface, topochemical reaction, solid phase

ЛИТЕРАТУРА

1. Ertl G. Reactions at Solid Surfaces. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 207 p.
2. Гунько В.М. Квантово-химический анализ адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твёрдых тел // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 5–18.
3. Boldyrev V.V. Topochemistry and topochemical reactions // Reactivity of Solids. – 1990. – V. 8, N 3–4. – P. 231–246.
4. Дибков В.І. Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія / НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича. – Київ: ІПМ, 2002. – 315 с.
5. Zaera F. Kinetics of Chemical Reactions on Solid Surfaces: Deviations from Conventional Theory // Acc. Chem. Res. – 2002. – V. 35, N 2. – P. 129–136.
6. Кауфманн G. Organic Solid-State Reactions // Encyclopedia of Physical Organic Chemistry. – 2016. – V. 5. – P. 1–79.
7. Зенков В.С. Влияние переменного состава газовой среды на степень превращения веществ в топохимических реакциях газ – твёрдое тело // Порошковая металлургия. – 2012. – № 1/2. – С. 137–141.
8. Болдырев В.В. Реакционная способность твёрдых веществ. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 304 с.
9. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – Москва: Химия, 1974. – 224 с.

10. Филатов С.К. Обобщённая концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 1019–1028.
11. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Середкин Е.А. Фазовые переходы в кварцитах месторождения Бурал-Сардык // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 61–66.
12. Войтеховский Ю.Л. О принципе диссимметрии П. Кюри // Записки Российского минералогического общества. – 2019. – Т. 148, № 3. – С. 118–129.
13. Гафуров Р.Г., Зефиоров Н.С. Роль молекулярной структуры фиторегуляторов в восприятии химического сигнала рецепторами гормональных систем растений // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 60–64.
14. Авров Д.Д., Лебедев А.О., Тауров Ю.М. Политипные включения и политипная стабильность кристаллов карбида кремния // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, № 4. – С. 501–508.
15. Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. – Киев: Наукова думка, 1984. – 240 с.
16. Урусов В.С., Надежина Т.Н. "Пустые" и редкие пространственные группы в структурной минералогии // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. – 2006. – № 5. – С. 52–60.
17. Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и "селекция" пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 7 (Приложение). – С. S26–S43.
18. Baur W.H., Kassner D. Comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population // Acta Cryst. – 1992. – V. 48, N 4. – P. 356–369.
19. Jones P.G. Crystal structure determination: a critical view // Chem. Soc. Rev. – 1984. – V. 13, N 2. – P. 157–172.
20. Harlow R.L. Troublesome crystal structures: prevention, detection, and resolution // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. – 1996. – V. 101, N 3. – P. 327–339.
21. Hicks D., Mehl M.J., Gossett E. et al. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2 // Comput. Mater. Sci. – 2019. – V. 161, Supplement. – P. S1–S1011.
22. Spiliadis S., Pinkerton A.A., Schwarzenbach D. Crystal and molecular structures of $[\text{AsPh}_4][\text{Ln}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$ (Ln = Ce or Tm) and their comparison with results obtained from paramagnetic nuclear magnetic resonance data // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1982. – Issue 9. – P. 1809–1813.
23. Geraldes C., Sherry A. Comparison of crystal field dependent and independent methods to analyse lanthanide induced NMR shifts in axially symmetric complexes. Part II: Systems with a C_4 symmetry axis // Bioinorg. Chem. Appl. – 2003. – V. 1, N 1. – P. 1–23.
24. Шабловский Я.О. Формирование пористой структуры сорбентов на основе металл-органических каркасных соединений // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 190–198.
25. Zheng Q., Kohout M., Gumeniuk R. et al. $\text{M}_7\text{M}'_6\text{B}_8$ (M = Ta, Nb; M' = Ru, Rh, Ir): New compounds with [B6] ring polyanions // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51, N 14. – P. 7472–7483.
26. Филатов С.К. Симметричная статистика минеральных видов в различных термодинамических обстановках // Записки Российского минералогического общества. – 2019. – Т. 148, № 3. – С. 1–13.
27. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. Refinement of the crystal structure of tienshanite: Short-range-order constraints on chemical composition // The Canadian Mineralogist. – 1998. – V. 36, N 5. – P. 1305–1310.
28. Буракова Т.Н. Кристаллооптические константы и их использование в микрохимическом анализе. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. – 131 с.
29. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ // J. Solid State Chem. – 1973. – V. 6, N 3. – P. 378–383.
30. Mason W.P. Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics. – New York: Van Nostrand, 1950. – 508 p.
31. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ crystals // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43, N 3. – P. 771–775.
32. D'yakov V.A., Pryalkin V.I., Aleksandrovsky A.L. A new ferroelastic: LiNaCO_3 // Ferroelectrics Letters Section. 1995. – V. 19, N 5–6. – P. 163–169.
33. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of LiNaCO_3 single crystal // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 1999. – V. 3734. – P. 415–419.
34. Aurivillius B. On the crystal structure of some lead fluorohalides composed of fluorite-like blocks and single halogen layers // Chemica Scripta. – 1980. – V. 15, N 1. – P. 153–164.
35. Hagemann H., Penhouet T., Rief A., Kubel F. Crystallochemical studies in the family of crystals $\text{Ba}_{7-x}\text{Na}_y\text{F}_{12}\text{Cl}_{2-z}\text{Br}_z$ ($x < 0.1$, $y < 0.2$, $z < 1.5$) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2008. – V. 634, N 6–7. – P. 1041–1044.

36. Shmueli U., Weiss G.H. Introduction to Crystallographic Statistics. – Oxford: Oxford University Press, 1995. – 184 p.
37. Урусов В.С. Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек // Вестник МГУ. Серия 4, Геология. – 1991. – № 4. – С. 3–19.
38. Овчинников В.Е., Соловьёва Л.П. Алгоритм вывода формул структурного фактора из операторов симметрии // Журнал структурной химии. – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 24–31.
39. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. О запрещённых позициях в кристаллическом пространстве // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 353–357.
40. Banaru A.M. A minimal generating set of intermediate-symmetry Fedorov groups // Crystallogr. Rep. – 2019. – V. 64, N 2. – P. 201–204.
41. Лорд Э.Э., Банару А.М. Число порождающих элементов пространственной группы кристалла // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2012. – Т. 53, № 2. – С. 81–91.
42. Zerroual L., Fitas R., Djellouli B., Chelali N. Relationship between α - and β -PbO₂ solid-state systems // J. Power Sources. – 2006. – V. 158, N 2. – P. 837–840.
43. Motooka L., Hashizume G., Kobayashi M. Effect of dry grinding on the structure of sodium tetrametaphosphates // Kogyo Kagaku Zasshi. – 1968. – V. 71, N 9. – P. 1412–1416.
44. Kozin L.F., Hansen S.C. Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact. – London: The Royal Society of Chemistry, 2013. – 334 p.

REFERENCES

1. Ertl G. *Reactions at Solid Surfaces*. (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009).
2. Gun'ko V.M. Quantum chemical analysis of adsorption and mechanisms of chemical reactions at solid surface. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. **1**(1): 5. [in Russian].
3. Boldyrev V.V. Topochemistry and topochemical reactions. *Reactivity of Solids*. 1990. **8**(3–4): 231.
4. Dibkov V.I. *Solid-phase chemical kinetics and diffusion*. (Kyiv: IPM, 2002). [in Russian].
5. Zaera F. Kinetics of Chemical Reactions on Solid Surfaces: Deviations from Conventional Theory. *Acc. Chem. Res.* 2002. **35**(2): 129.
6. Kaupp G. Organic Solid-State Reactions. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*. 2016. **5**: 1.
7. Zenkov V.S. Varying the gas medium composition to control the transformation of substances in topochemical reactions 'gas – solid'. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2012. **1/2**: 137. [in Russian].
8. Boldyrev V.V. *Reactivity of Solids*. (Novosibirsk: Nauka, 1997). [in Russian].
9. Rozovsky A.Ya. *Kinetics of topochemical reactions*. (Moscow: Khimia, 1974). [in Russian].
10. Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crystallography Reports*. 2011. **56**(6): 953.
11. Zhaboedov A.P., Nepomnyashchikh A.I., Seredkin E.A. Phase transitions in quartz rock deposits of Bural-Sardyk. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*. 2017. **7**(2): 61. [in Russian].
12. Voytekhovskiy Yu.L. About the Curie dissymmetry principle. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*. 2019. **148**(3): 118. [in Russian].
13. Gafurov R.G., Zefirov N.S. A role of the molecular structure of phyto regulators in chemical signal perception by receptors of plant hormonal systems. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2007. **62**(1): 52.
14. Avrov D.D., Lebedev A.O., Tairov Ju.M. Polytype inclusions and polytype stability of silicon carbide. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2016. **50**(4): 501. [in Russian].
15. Nikolin B.I. *Multilayer structures and polytypism in metal alloys*. (Kyiv: Naukova dumka, 1984).
16. Urusov V.S., Nadezhina T.N. "Empty" and rare spatial groups in structural mineralogy. *Seriya 4: Geologiya. Vestnik Moskovskogo universiteta*. 2006. **5**: 52. [in Russian].
17. Urusov V.S., Nadezhina T.N. Frequency distribution and selection of space groups in inorganic crystal chemistry. *J. Struct. Chem.* 2009. **50**(1): 22.
18. Baur W.H., Kassner D. Comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population. *Acta Cryst.* 1992. **48**(4): 356.
19. Jones P.G. Crystal structure determination: a critical view. *Chem. Soc. Rev.* 1984. **13**(2): 157.
20. Harlow R.L. Troublesome crystal structures: prevention, detection, and resolution. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 1996. **101**(3): 327.
21. Hicks D., Mehl M.J., Gossett E., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2. *Comput. Mater. Sci.* 2019. **161**: S1.

22. Spiliadis S., Pinkerton A.A., Schwarzenbach D. Crystal and molecular structures of $[\text{AsPh}_4][\text{Ln}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ or Tm) and their comparison with results obtained from paramagnetic nuclear magnetic resonance data. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982. **9**: 1809.
23. Geraldes C., Sherry A. Comparison of crystal field dependent and independent methods to analyse lanthanide induced NMR shifts in axially symmetric complexes. Part II: Systems with a C_4 symmetry axis. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2003. **1**(1): 1.
24. Shablovsky Ya.O. Forming porous structure of sorbents based on metal-organic frameworks. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2019. **10**(2): 190. [in Russian].
25. Zheng Q., Kohout M., Gumeniuk R., Abramchuk N., Borrmann H. $\text{M}_7\text{M}'_6\text{B}_8$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$; $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$): New compounds with [B6] ring polyanions. *Inorg. Chem.* 2012. **51**(14): 7472.
26. Filatov S.K. Symmetry statistics of mineral species in various thermodynamic conditions. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society.* 2019. **148**(3): 1. [in Russian].
27. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. Refinement of the crystal structure of tienshanite: Short-range-order constraints on chemical composition. *The Canadian Mineralogist.* 1998. **36**(5): 1305.
28. Burakova T.H. *Crystal optics constants in microchemical analysis.* (Leningrad: Izd-vo Leningr. un-ta, 1964). [in Russian].
29. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. *J. Solid State Chem.* 1973. **6**(3): 378.
30. Mason W.P. *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics.* (New York: Van Nostrand, 1950).
31. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ crystals. *J. Appl. Phys.* 1972. **43**(3): 771.
32. D'yakov V.A., Pryalkin V. I., Aleksandrovsky A.L. A new ferroelastic: LiNaCO_3 . *Ferroelectrics Letters Section.* 1995. **19**(5–6): 163.
33. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of LiNaCO_3 single crystal. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering.* 1999. **3734**(1): 415.
34. Aurivillius B. On the crystal structure of some lead fluorohalides composed of fluorite-like blocks and single halogen layers. *Chemica Scripta.* 1980. **15**(1): 153.
35. Hagemann H., Penhouet T., Rief A., Kubel F. Crystallochemical studies in the family of crystals $\text{Ba}_{7-x}\text{Na}_y\text{F}_{12}\text{Cl}_{2-z}\text{Br}_z$ ($x < 0.1$, $y < 0.2$, $z < 1.5$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 2008. **634**(6–7): 1041.
36. Shmueli U., Weiss G.H. *Introduction to Crystallographic Statistics.* (Oxford: Oxford University Press, 1995).
37. Urusov V.S. Crystallochemical conditions for regular systems of points. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4: Geologiya.* 1991. **4**: 3. [in Russian].
38. Ovchinnikov V.E., Solov'yova L.P. An algorithm for deriving structural factor formulas from symmetry operators. *J. Struct. Chem.* 1981. **22**(6): 24. [in Russian].
39. Somov N.V., Chuprunov E.V. On forbidden positions in crystal space. *Crystallogr. Rep.* 2018. **63**(3): 314. [in Russian].
40. Banaru A.M. A minimal generating set of intermediate-symmetry Fedorov groups. *Crystallogr. Rep.* 2019. **64**(2): 201.
41. Lord E.A., Banaru A.M. The number of generating elements in a spatial group of a crystal. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya.* 2012. **53**(2): 81. [in Russian].
42. Zerroual L., Fitas R., Djellouli B., Chelali N. Relationship between α - and β - PbO_2 solid-state systems. *J. Power Sources.* 2006. **158**(2): 837.
43. Motooka L., Hashizume G., Kobayashi M. Effect of dry grinding on the structure of sodium tetrametaphosphates. *Kogyo Kagaku Zasshi.* 1968. **71**(9): 1412.
44. Kozin L.F., Hansen S.C. *Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact.* (London: The Royal Society of Chemistry, 2013).

Получена 27.01.2020, принята 27.08.2020