

СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ И ИЗОБРАЖЕНИЯ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА

1. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА. 14 ТИПОВ ЯЧЕЕК БРАВЭ

В 1813 г. У. Волластон предложил заменить элементарные многогранники («ядра») Гаюи шарообразными частицами или даже просто их центрами — математическими точками, вокруг которых действуют силы притяжения и отталкивания между частицами в кристалле. Эта идея была углублена в 1824 г. Л. Зеебером, который особенно подчеркнул параллелепипедное расположение шариков-атомов в пространстве. В 1835 г. М. Франкегейм изложил понятие о пространственной решетке и вывел 15 типов таких решеток. Позже, после выхода в свет работы О. Бравэ (1850), он признал, что одна и та же моноклинная решетка была им ошибочно рассмотрена дважды и отнесена к двум разным решеткам. Введение в науку самого термина «решетка» принадлежит ученику Р. Ж. Гаюи Г. Делафосу, который рассматривал полиэдрические «молекулы» своего учителя как наименьшие параллелепипеды — ячейки такой решетки.

Так, из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ — бесконечная *пространственная решетка*. Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости — не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются *узлами решетки*, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некопланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций — трансляционную

Совокупность узлов, располо-

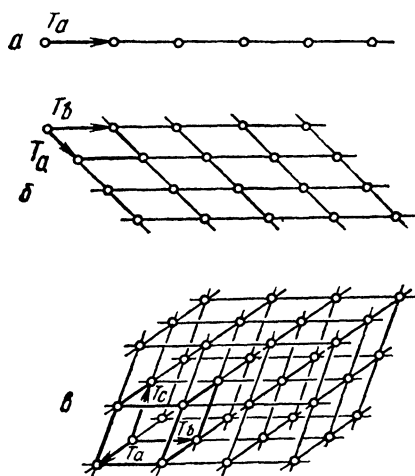


Рис. 55. Узловой ряд (а), узловая сетка (б), пространственная решетка (в). T — трансляция

женных на прямой, соединяющей любые два узла решетки, называется *узловым рядом* (рис. 55, а), а в плоскости, определяемой тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, — *узловой сеткой* (рис. 55, б). Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются *ячейками решетки* (рис. 55, в). Ячейка называется *примитивной*, если узлы располагаются только в вершинах ячейки (как на рис. 55, в).

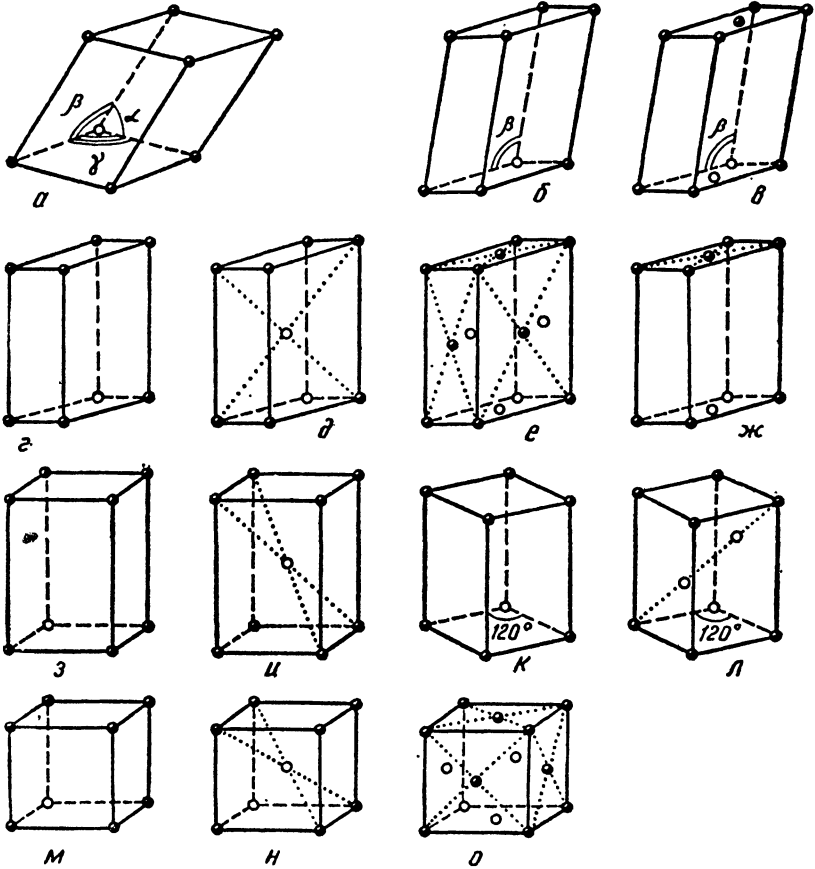


Рис. 56. 14 ячеек Бравэ — 14 решеток Бравэ

В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер и углов между ними. Объем примитивной ячейки не будет зависеть от ее формы и останется постоянным — это объем, приходящийся на один узел решетки.

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, нужно придерживаться следующих

простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

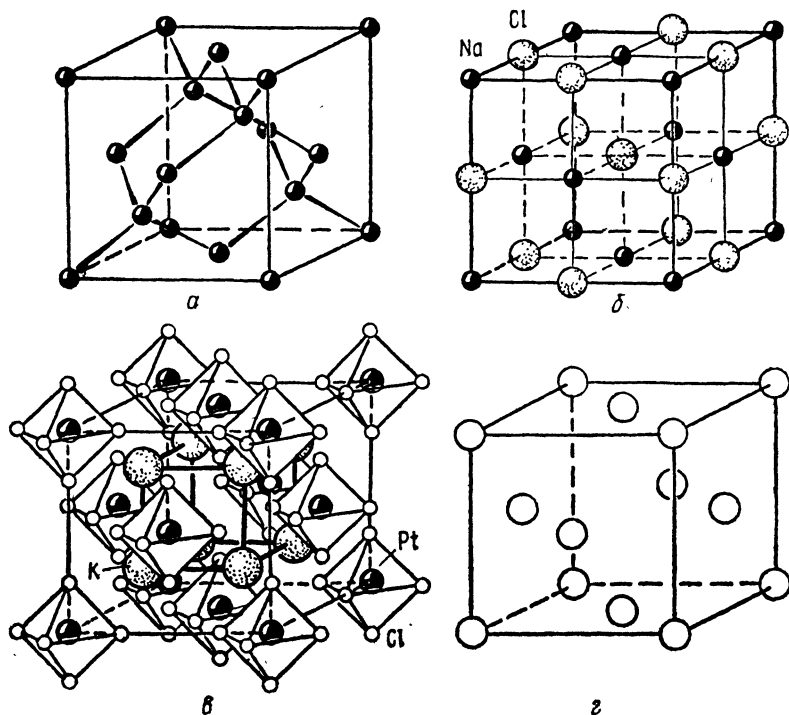


Рис. 57. Трехмерная периодичность в структурах алмаза (а), хлористого натрия (б) и хлорплатината калия K_2PtCl_6 (в) описывается одной и той же кубической решеткой (г)

При этих условиях возможных типов кристаллических решеток оказывается всего 14 (рис. 56). Они называются *решетками Бравэ*, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел. Обозначать различные ячейки Бравэ принято латинскими буквами: примитивную — *P*, базоцентрированную — *A*, *B*, *C*, гранецентрированную — *F* и объемноцентрированную — *I*. *P*-ячейки могут принадлежать всем системам симметрии. Для решетки *триклинной* симметрии обычно выбирают *P*-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90° (рис. 56, а). В *моноклинной* системе, кроме *P*-ячейки, существует еще *C*-ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней (рис. 56, б, в). Симметрия *ромбической* решетки и ее узлов (*mmm*) допускает существование всех четырех ячеек Бравэ:

P , I , F , C (рис. 56, $г-ж$). Решеток Бравэ в *тетрагональной* системе две: $P(=C)$ и $I(=F)$ (рис. 56, $з, и$).

В отличие от других в *гексагональной* системе имеются две разные по симметрии решетки — $\frac{6}{m} \overline{3}m$ и $\overline{3}m$. Первая из них может быть представлена примитивной P -ячейкой Бравэ, в основании которой лежит ромб с углом 120° ¹. Другая гексагональная решетка — *тригональная* — с симметрией $\overline{3}m$ может иметь, наоборот, только непримитивную ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Дополнительные узлы могут занимать только позиции с симметрией $\overline{3}m$, т. е. располагаются на осях 3-го порядка. Примитивная ячейка такой решетки — ромбоэдр, поэтому соответствующую решетку Бравэ обычно называют *ромбоэдрической* и обозначают R . Ее можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной диагонали P -ячейки на высотах $1/3$ и $2/3$ (рис. 56, $к, л$).

В *кубической* системе имеются три типа ячеек Бравэ — P , I и F (рис. 56, $м-о$). Ими завершается полный набор из 14 ячеек.

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

Нельзя смешивать понятия «*кристаллическая структура*» и «*кристаллическая решетка*». Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй — к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ.

Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Бравэ может описывать весьма различные на первый взгляд кристаллические структуры. В качестве примера на рис. 57 показаны кристаллические структуры четырех веществ — меди Cu , алмаза C , хлористого натрия $NaCl$ и хлорплатината калия K_2PtCl_6 . Все эти структуры имеют одну и ту же кубическую гранецентрированную F -ячейку. Структура алмаза описывается двумя такими ячейками, сдвинутыми друг относительно друга на $1/4$ телесной диагонали куба. В структуре $NaCl$ две F -ячейки сдвинуты друг относительно друга на половину трансляции вдоль ребра ячейки. Структуру K_2PtCl_6 можно описать как целую систему кубических F -ячеек Бравэ, «вставленных» одна в другую или сдвинутых друг относительно друга. Например, атомы калия расположены в узлах двух F -ячеек, сдвинутых друг относительно друга на половину трансляции вдоль ребра ячейки и вставленных

¹ Обычно ячейки гексагональной сингонии изображаются для наглядности не одной, а тремя ячейками Бравэ, слагающими вместе гексагональную призму.

в F-ячейку, по узлам которой располагаются атомы платины. Размещение последних воспроизводит структуру меди (рис. 57, в).

2. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ Е. С. ФЕДОРОВА

В решетках Бравэ в связи с обязательным присутствием центра симметрии в элементарном параллелепипеде нет полярных направлений. Это приводило к трудностям теории в объяснении электрических, оптических и других физических свойств кристаллов. Оставалось сделать еще один и очень важный шаг для завершения геометрической картины строения кристалла, и он был сделан в конце прошлого века в работах Е. С. Федорова, который в 1890 г., более чем за два десятилетия до первых прямых определений атомного строения кристалла, открыл строго математическим путем все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Годом позже в Германии опубликовал свой вывод *пространственных групп* А. Шенфлис, который признал приоритет Е. С. Федорова.

Предшественником этих ученых был Л. Зонке. Его главная заслуга состоит в том, что он в 1879 г. ввел понятие о *правильных системах точек*, которое прочно вошло в теоретическую кристаллографию. Под правильной системой точек, вслед за Л. Зонке, понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Он нашел 65 пространственных групп симметрии для таких систем.

Решение Зонке оказалось неполным, так как он учел возможность самосовмещения правильных систем только с помощью различных движений, т. е. симметричных преобразований первого рода. Он не принял во внимание симметричные преобразования второго рода, связанные с операциями отражения.

Неполноту вывода Л. Зонке отметил Е. С. Федоров еще в 1885 г. Он назвал системы Зонке «простыми» и приступил к выводу своих пространственных групп, названных им «двойными» системами. Чтобы получить из «простых» групп «двойные», нужно было дополнительно ввести какой-либо один элемент симметрии второго рода. В выводе Федорова в роли такого элемента выступили плоскости симметрии (зеркальные и скольжения), а в независимом от него выводе А. Шенфлиса — центр инверсии¹. Оба вывода привели к знаменитым 230 пространственным группам симметрии², которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов — кристаллохимии.

¹ Н. В. Белов считал, что «федоровский прием более нагляден, прием Шенфлиса — более исчерпывающий».

² Набор элементов симметрии пространственного узора образует в математическом смысле группу, откуда и происходит термин «пространственная группа».

Все остальные группы симметрии, описывающие кристаллическое строение, оказываются подгруппами 230 пространственных групп. Так, 65 «простых» систем Зонке можно рассматривать как подгруппы движений, а 14 решеток Бравэ — как подгруппы переносов. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из так называемых «точечных групп» симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т. е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Стоит отметить также, что среди многих и многих тысяч кристаллических структур, надежно определенных сейчас рентгеноструктурными методами, не встречено ни одной, которая противоречила бы теории Е. С. Федорова. Можно быть уверенным, что этого не произойдет и в будущем.

Интересен тот факт, что распространенность пространственных групп среди исследованных кристаллических структур очень неодинакова. Половина всех структур описывается всего 12 группами, и среди них наиболее часто встречается $P2_1/c$ (26% кристаллов имеет эту группу). С другой стороны, около двух десятков пространственных групп еще не имеет своих представителей в изученных до сих пор многих тысячах кристаллических структур. Можно думать, что по крайней мере некоторые из них будут со временем обнаружены, хотя основные статистические закономерности сохраняются уже довольно долго вне зависимости от общего числа расшифрованных структур.

Один из наиболее простых и наглядных выводов пространственных групп, так называемый «классный метод», был предложен Н. В. Беловым в 1951 г. Он заключается в комбинировании 32 кристаллографических точечных групп симметрии с трехмерными решетками. При сочетании каждой из 32 точечных групп со всеми допустимыми ею трансляционными комплексами, т. е. решетками Бравэ, получаются 73 пространственные группы, в которых целиком сохраняется как осевой, так и плоскостной комплекс точечных групп. Такие пространственные группы были названы Е. С. Федоровым *симморфными*. Из точечной группы mmm , например, получаются симморфные пространственные группы $Pmmm$, $Cmmm$, $Immm$ и $Fmmm$. Следует иметь в виду, что различие в расположении элементов симметрии относительно трансляционных векторов решетки может вести к разным пространственным группам. Так, различны группы $P4_2m$ и $P4m2$, поскольку в первом случае кратчайший горизонтальный вектор совпадает с осью 2-го порядка, а во втором — с нормалью к плоскости симметрии. Подобным образом различными будут группы $Cmm2$ и $Cm2m$, $\bar{P}31m$ и $\bar{P}3m1$ и т. д.

Для получения несимморфных групп надо в каждой симморфной последовательно заменить порождающие элементы макросимметрии на их микроэквиваленты. Например, заменой зеркальных плоскостей симметрии (m) на плоскости скользящего отражения

(a, b, c, d, n) из $P\bar{m}m$ получим Pm , $Pbam$, $Pbca$ и т. п. Несимморфные группы Е. С. Федоров подразделил на 54 *гемисимморфные* и 103 *асимморфные*. В первых полностью сохраняется лишь осевой комплекс их точечных групп, во вторых — ни осевой, ни плоскостной комплекс полностью не сохраняются.

Обратная задача, переход от пространственной группы к соответствующей точечной, решается значительно проще. Нужно заменить все плоскости скользящего отражения зеркальными, а все винтовые оси — поворотными соответствующего порядка. Затем все элементы симметрии переносятся параллельно самим себе до их пересечения в одной точке. Тогда, например, группы $Pban$, $Cmca$, $Imma$, $Fddd$ обратятся в одну точечную: mmm . Если в пространственной группе параллельно друг другу проходят оси разных порядков, то при переходе к точечной группе они сольются в одну, а именно в старшую из них. Например, оси 2, 3 и 6 сольются в ось 6 и т. п.

С точки зрения теории пространственных групп симметрии правильной системой точек (или системой эквивалентных точек) называют их совокупность, полученную размножением исходной точки операциями симметрии пространственной группы. Любая операция группы, совмещающая одну из точек системы с другой, приведет в итоге всю систему к самосовмещению. Основной характеристикой правильной системы точек служит *симметрия позиции*, т. е. комплекс тех элементов симметрии, которые проходят через точку и, следовательно, не размножают ее. Такой комплекс может состоять только из элементов макросимметрии (закрытых элементов симметрии), и поэтому он оказывается одной из 32 точечных групп симметрии, являясь подгруппой пространственной группы.

Точки, не находящиеся ни на одном из элементов макросимметрии (точечная группа 1), занимают так называемые *общие положения*. Их окружение асимметрично. Если в пространственной группе точка находится на одном из элементов макросимметрии, то такая точка повторяется не так часто, как точка общего положения, а окружение ее другими точками становится симметричным. В этом случае говорят о *частном положении* точки. Нужно иметь в виду, что точки, расположенные на элементах микросимметрии (винтовых осях и плоскостях скользящего отражения), занимают не частное, а общее положение (симметрия 1). Кроме того, элементы микросимметрии, в отличие от элементов макросимметрии, допускают размещение на них частиц любой симметрии. Так, перпендикулярно плоскому треугольному боратному аниону $[BO_3]^{3-}$ через его центр не может проходить поворотная ось 2-го порядка, тогда как для винтовой оси, перпендикулярной к нему, допустим любой порядок. Подобным образом, тетраэдрически координированный атомами кислорода кремний в радикале $[SiO_4]^{4-}$ не может совпадать с центром инверсии. Группа симметрии позиции должна быть такой же, как группа симметрии частицы, либо быть подгруппой группы симметрии частицы. Например, в кристаллите тетраэдр SiO_4 занимает положение с тетра-

эдрической симметрией $\overline{43m}$, а в большинстве силикатов симметрия положений SiO_4 ниже: 2, m или 1. В этом заключается одно из кристаллохимических проявлений принципа Кюри: явление (объект) может существовать в среде (пространстве), обладающей его характеристической симметрией или симметрией одной из ее подгрупп.

Кратность — число точек правильной системы, приходящихся на одну ячейку Бравэ,— максимальна для точек общего положения и равна общему числу операций пространственной группы, т. е. ее *порядку*. Кратность частной системы точек всегда ниже, чем общей, во столько раз, какова величина симметрии частной позиции. Последняя определяется числом точек, на которые разделится одна точка, если ее перевести из частной позиции в общую. Например, правильная система точек с величиной симметрии 2, которые находятся на зеркальной плоскости или на оси 2-го порядка, имеет кратность в два раза меньшую, чем общая система; позиция с величиной симметрии 4 (например, с точечными группами симметрии 4, $mm2$ или $2/m$ характеризуется кратностью в четыре раза меньшей, чем общая. Таким образом, произведение кратности и величины симметрии точек постоянно и равно кратности точек общего положения, т. е. порядку пространственной группы.

Кратности позиций в конкретной пространственной группе накладывают некоторые ограничения на стехиометрический состав кристалла, имеющего данную группу. Рассмотрим один пример. Две пространственные группы — $P3_112$ и $P3_212$ — описывают энантиоморфные кристаллические структуры наиболее распространенного минерала α -кварца SiO_2 . В них присутствуют три правильные системы точек a , b , c со следующими кратностями и координатами: $3(a) \ x\bar{x} \frac{1}{3}(\frac{2}{3})$; $3(b) \ x\bar{x} \frac{5}{6}(\frac{1}{6})$; $6(c) \ xyz$. Атомы кремния, которые находятся в состоянии тетраэдрической sp^3 -гибридизации, должны выбрать те из частных положений, симметрия которых является подгруппой группы симметрии тетраэдра. Этому условию отвечает позиция a с симметрией 2 (ось 2-го порядка), являющейся подгруппой группы симметрии тетраэдра. Поэтому для атомов кислорода остаются только общие положения xyz с кратностью 6. Следовательно, в элементарной ячейке находятся три формульные единицы SiO_2 ($Z=3$).

Если атомы сохраняют в кристалле высокую (сферическую) симметрию, то они стремятся занять высокосимметричные позиции. Поэтому простые (одноатомные, бинарные и т. д.) металлические и ионные кристаллы обладают обычно высокой симметрией. Если сортов атомов много, то таких позиций не хватает и кристалл «выбирает» другую пространственную группу с более низкой симметрией. В этом заключается кристаллохимическое объяснение приближенного закона Федорова — Грота (см. гл. I, разд. 2).

Для описания пространственной группы пользуются чертежом,

координатами системы точек общего положения или символом. Аксонометрическая проекция является наиболее наглядным способом изображения. Однако составить такой чертеж и читать его довольно трудно. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные плоскости. Пример такой проекции для группы $P2_1/c$ представлен на рис. 58.

Симметрию пространственной группы можно передать с помощью символов Германа — Могена. Для этого элементы симметрии соответствующего класса

точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Бравэ).

Символ Германа — Могена может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Например, группе $P2_1/c$ можно придать другую установку, когда компонента трансляции плоскости скольжения будет проходить не в направлении $[001]$, а в направлении $[100]$. Тогда вместо символа $P2_1/c$ та же пространственная группа получает символ $P2_1/a$ или $P2_1/b$ (рис. 58). Поэтому в литературе, в том числе в справочнике «Интернациональные таблицы рентгеновской кристаллографии», рядом с символом Германа — Могена приводится символ Шенфлиса, который не

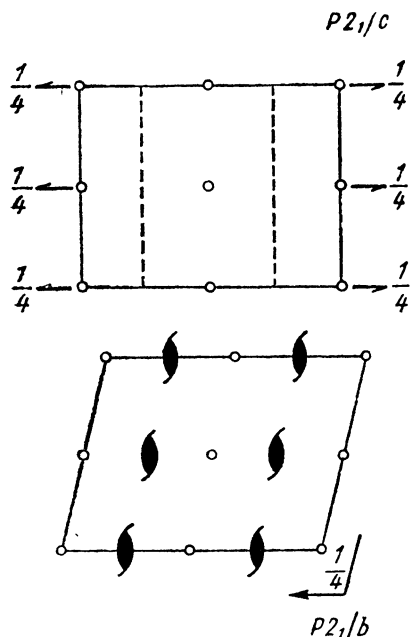


Рис. 58. Графики пространственной группы $P2_1/c$ в двух установках

зависит, от выбора координатной системы. Например, $P2_1/c = P2_1/a = C_{52h}$ или $C2mt = Amm2 = C_{2v}^{14}$. Верхний индекс символа Шенфлиса обозначает лишь номер данной группы в пределах сходственного класса симметрии конечной фигуры (точечной группы), который обозначается буквой и подстрочным индексом.

3. ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

Если представить атомы одного сорта в виде шаров одинакового размера, то легко допустить, что в кристалле они стремятся быть упакованными максимально плотно. Как следует из гл. III, это во всяком случае справедливо для ионных, молекулярных и металлических кристаллов.

Существуют две основные плотнейшие шаровые упаковки —

кубическая и гексагональная. В первой из них по оси 4-го порядка друг на друга накладываются квадратные слои тетрагональной симметрии. Соотношение числа шаров и лунок в слое 1:1 (рис. 59, а). Если укладывать каждый следующий слой на предыдущий так, чтобы шары опускались в лунки между шарами предыдущего слоя, то получим *плотнейшую упаковку* (рис. 59, б): каждый шар в ней будет иметь 12 соседей (4 шара в том же слое, 4 сверху и 4 снизу), а коэффициент заполнения пространства достигнет максимальной величины (74,05%). Симметрия этой

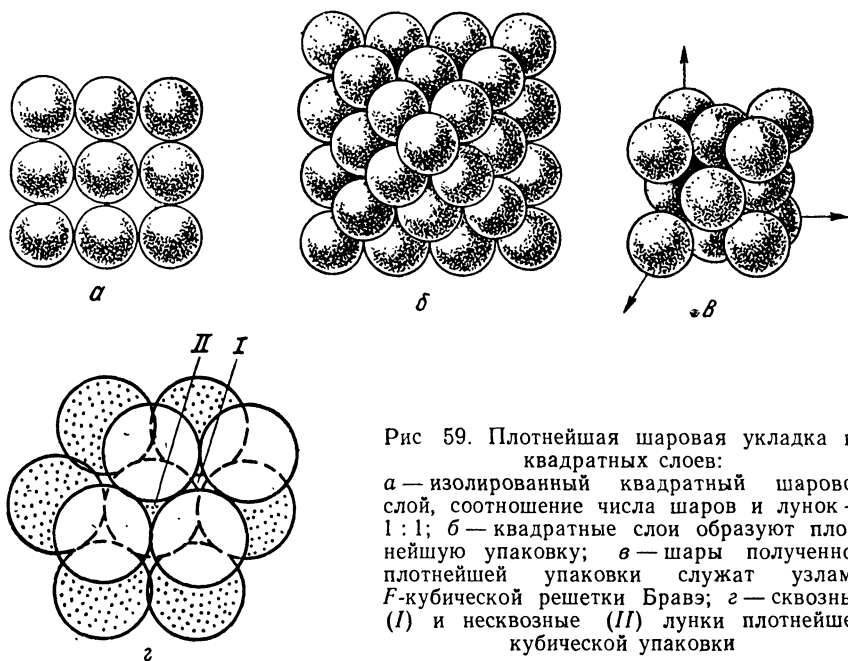


Рис 59. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев:

а — изолированный квадратный шаровой слой, соотношение числа шаров и лунок — 1:1; б — квадратные слои образуют плотнейшую упаковку; в — шары полученной плотнейшей упаковки служат узлами *F*-кубической решетки Бравэ; г — сквозные (*I*) и несквозные (*II*) лунки плотнейшей кубической упаковки

укладки кубическая, а шары расположены в узлах *F*-гранецентрированной кубической решетки Бравэ (рис. 59, в).

Перпендикулярно осям 3-го порядка в кубической упаковке можно заметить слои гексагональной симметрии, в которых каждый шар окружен шестью ближайшими шарами (рис. 60). Соотношение числа шаров и лунок в нем не 1:1, а 1:2 (каждая лунка окружена тремя шарами, а каждый шар — шестью лунками). Если начинать укладку шаров с такого слоя, то, как заметил около 100 лет тому назад В. Барлоу, возникают две альтернативные возможности. Дело в том, что при наложении на исходный второго слоя, лунки оказываются различными: половина лунок — сквозные, под ними нет шаров первого слоя, другая половина — несквозные, под ними находятся шары первого слоя (см. рис. 59, г). Если шары третьего и всех последующих слоев укладывать только в сквозные лунки, то результат будет идентичным предыдущему: повторение мотива наступит в четвертом слое.

Обозначив слои буквами А, В, С, закономерность кубической упаковки можно выразить последовательностью букв ... АВСАВСАВС ... (см. рис. 59, б). Таким образом, кубическая упаковка — трехслойная. Однако результат будет принципиально иным, если заполнять шарами лишь несквозные лунки. Тогда повторение мотива наступит уже в третьем слое, который расположится точно над исходным. Буквенный символ такой двухслойной упаковки ... АВАВАВ ... В ней имеется только одна ось 3-го порядка, т. е. симметрия ее гексагональная. Число ближайших соседей каждого шара в такой упаковке опять равно 12: шесть в том же слое

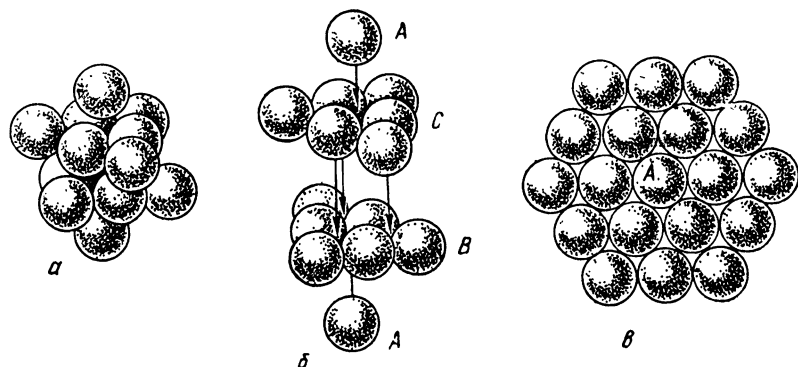


Рис 60. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на слои, перпендикулярные оси L_3 , т. е. на гексагональные (плотнейшие) слои (б); изолированный плотнейший слой (в); соотношение числа шаров и лунок в слое равно 1: 2

и по три снизу и сверху. Очевидно, коэффициент заполнения пространства остается тем же, как и для кубической упаковки, а именно 74,05%, т. е. это второй тип плотнейшей упаковки.

Каждый слой гексагональной упаковки лежит между двумя одинаково расположенными слоями, т. е. через него проходит плоскость симметрии. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой «г». В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя слоями, ориентированными неодинаково (слой А между С и В, слой В между А и С и т. д.). Такие слои обозначают буквой «к». Подобные обозначения очень удобны для многослойных плотнейших упаковок, которые возникают, если использовать в некотором определенном порядке оба принципа укладки шаров — как в «сквозные», так и в «несквозные» лунки. Закономерно чередуя различным образом слои «г» и «к», можно получить, как впервые указал Л. Полинг в 1928 г., бесконечное множество упаковок. Например, упаковка ...гкжкгк... четырехслойная. По симметрии все многослойные плотнейшие упаковки гексагональные с P - или R -решетками Бравэ, и для них возможно всего 8 пространственных групп (Белов, 1939).

Описание кристаллических структур с помощью концепции плотнейших упаковок шаров одинакового размера более всего

адекватно для кристаллов типичных металлов или благородных газов, в которых химические связи (металлическая и ван-дер-ваальсова) ненаправленны и ненасыщаемы. Действительно, большинство типичных металлов кристаллизуется либо в кубической (например, Cu), либо в гексагональной (например, Mg), либо в обеих этих упаковках (например, Co), либо образуют более многослойные упаковки (например, структура La описывается четырехслойной плотнейшей упаковкой). В твердом He — гексагональная плотнейшая упаковка атомов, а в кристаллах остальных инертных газов — кубическая.

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения, которое имеет на самом деле. Однако свойство ненаправленности в пространстве имеет также типично ионная связь, хотя в этом случае приходится иметь дело с «шарами» разных зарядов и размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которые обычно описывают отрицательно заряженные частицы (анионы), образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие «шары» (обычно катионы) окажутся в пустотах этой упаковки. При наложении плотнейших слоев друг на друга образуются два главных типа пустот — тетраэдрические и октаэдрические (рис. 61). На каждый шар приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты.

Рамки применения теории плотнейших упаковок сильно расширяются благодаря тому, что наиболее распространенные бли-

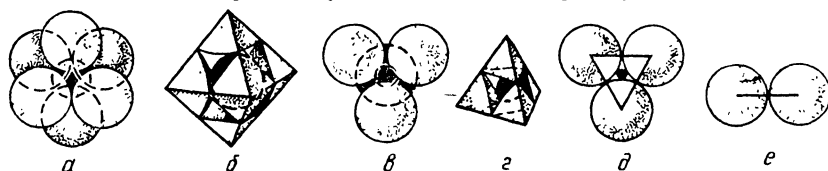


Рис. 61. Генезис пустот в плотнейших упаковках:

a, б — октаэдрическая; *в, г* — тетраэдрическая; *д* — тригональная; *е* — двукоординатная

жайшие окружения катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в кристаллах комплексных соединений, октаэдрическое и тетраэдрическое. Частота их встречаемости, по всей видимости, близка к 90%. Таким образом, можно считать, что чаще всего катионы попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов. Конечно, размеры катионов далеко не всегда точно отвечают размерам пустот в идеальной плотнейшей упаковке анионов: $r_{\text{тетр}} = 0,225 r_{-}$, $r_{\text{окт}} = 0,414 r_{-}$, где r_{-} — радиус аниона. Обычно размер катиона больше в связи с тем, что он не может «болтаться» в пустоте, и, следовательно, анионная упаковка несколько раздвигается, т. е., строго говоря, перестает быть плотнейшей. Критерием деформации плотнейшей упаковки можно считать

объем, приходящийся на один анион. Например, в идеальном случае объем, приходящийся на один атом кислорода в существенно ионных кристаллах, составляет 15 \AA^3 , но вполне допустимы отклонения на 10—15%.

В целом ряде случаев более удобно в качестве матрицы, составляющей плотную упаковку, выбрать не анионы, а катионы. Известным примером является структура флюорита CaF_2 (рис. 62), в которой ионы F^- можно рассматривать как занимаю-

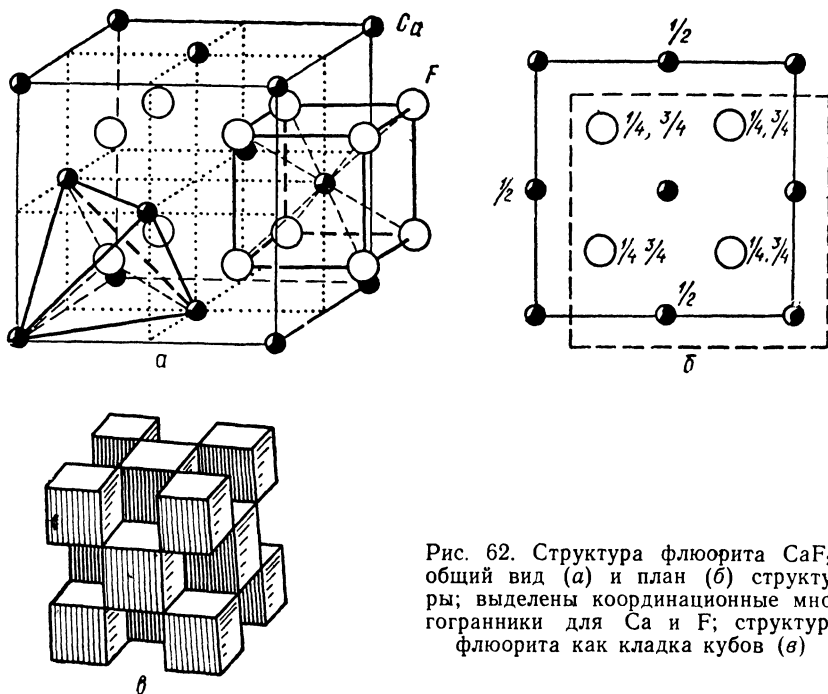


Рис. 62. Структура флюорита CaF_2 : общий вид (а) и план (б) структуры; выделены координационные многогранники для Ca и F; структура флюорита как кладка кубов (в)

щие все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки катионов Ca^{2+} . Подобное описание допускают в тригональный тисонит LaF_3 , и ромбический YF_3 , в которых катионный мотив отвечает искаженной гексагональной плотнейшей упаковке.

Даже типичные «тетраэдрические» кристаллы типа ZnS с существенно ковалентной связью между атомами могут быть формально рассмотрены как плотно упакованные структуры. В этом случае безразлично, какие из атомов (Zn или S) выбрать в качестве «шаров» плотнейшей упаковки, а какими из них заселить половину тетраэдрических пустот. С равным успехом эти кристаллы можно описать как две плотнейшие упаковки атомов Zn и S соответственно, сдвинутые друг относительно друга на $1/4$ телесной диагонали ячейки Бравэ.

Из сказанного должно быть ясно, что принципы теории плотнейших упаковок в большинстве случаев скорее представляют

собой полезную основу для формального описания кристаллической структуры, чем отражают реальную картину строения кристалла. В этой связи, вероятно, более общее значение должен иметь так называемый «закон 12 соседей» Н. В. Белова (1972) — эмпирическое обобщение, согласно которому ведущие атомы данной структуры (безразлично — анионы или катионы) стремятся окружить себя двенадцатью ближайшими одноименными соседями. Это правило можно рассматривать как следствие стремления частиц в кристалле к предельно равномерному распределению в пространстве, при котором каждая из них имеет максимально допустимое число равноудаленных одинаковых соседей (Борисов, Подберезская, 1984).

4. КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИЭДР И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

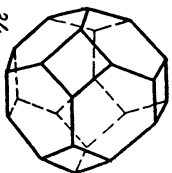
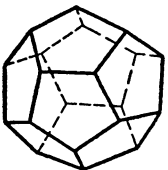
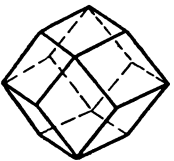
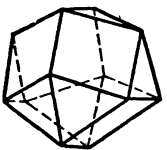
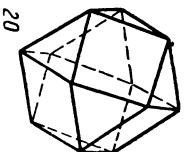
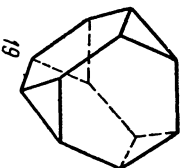
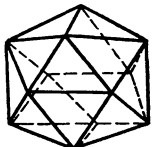
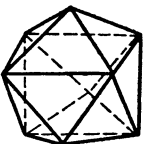
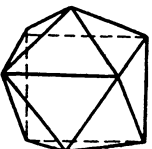
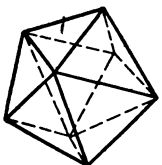
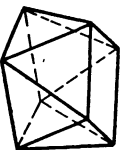
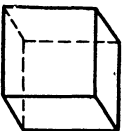
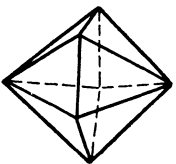
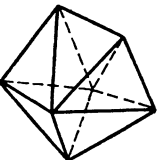
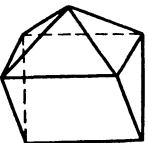
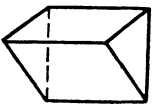
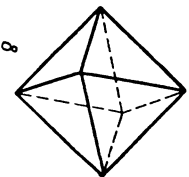
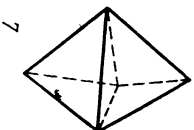
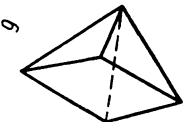
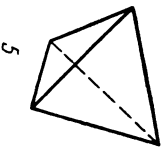
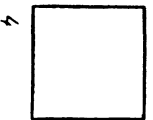
Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход, который можно назвать стереохимическим, использует два основных понятия — *координационный полиэдр и координационное число*.

Координационный полиэдр (КП) получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Координационным числом (КЧ) называется число ближайших соседей данного атома. Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

В плотнейших шаровых упаковках нам уже встречались КЧ-12 (КП — кубоктаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, встречаются и другие: 12 (икосаэдр), 8 (куб), 6 (тригональная призма), 4 (квадрат) и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структуре СаО и СаСО₃ октаэдрическое (КЧ=6), кубическое окружение (КЧ=8) характеризует координацию Са в флюорите СаF₂, Са в перовските СаTiO₃ имеет КЧ=12 (кубоктаэдр), Са в гелените СаAl₂SiO₇ имеет КЧ=8 и КП — тригональная Архимедова антипризма (скрученный куб), а в гранате гроссуляре СаAl₂Si₃O₁₂ также КЧ=8, но КП — додекаэдр. Ряд часто встречающихся КП приведен на рис. 63.

Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но пятивершинников может быть два — тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида (полуоктаэдр), шестивершинников может быть 7, семивершинников — 34 и т. д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными граня-



ми. Если все расстояния от центра КП до его вершин равны, то он может быть вписан в сферу. Поэтому для обозначения ближайшего окружения часто используется термин *координационная сфера*.

Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле. Степень искажения можно характеризовать среднеквадратичным отклонением

$$\delta = \sum_{i=1}^{\nu} \Delta d_i^2 / (\nu - 1), \text{ где } \nu \text{ — КЧ, } \Delta d_i \text{ — расстояние между верши-$$

нами реального и идеального КП (вместо Δd_i можно использовать $\Delta \theta_i$ — отклонение валентных углов от их идеальных значений).

Согласно модели заряженных сфер отталкивание между лигандами определяет форму КП, если существует выбор между различными КП при одном и том же КЧ. Размещение лигандов на координационной сфере определяется условием минимума энергии отталкивания лигандов. Если использовать, например, обратностепенной закон отталкивания b/R^n , то можно показать, что наиболее устойчивыми конфигурациями окружения являются: для КЧ=4 тетраэдр (единственная трехмерная фигура в этом случае), для КЧ=5 тригональная бипирамида, для КЧ=6 октаэдр, для КЧ=9 трехшапочная тригональная призма и для КЧ=12 икосаэдр. Все эти КП имеют треугольные грани с наиболее равномерным распределением лигандов по координационной сфере, что и обеспечивает минимум энергии отталкивания.

Для КЧ=8 существует проблема выбора между следующими КП: кубом, додекаэдром, тетрагональной архимедовой антипризмой и др. С точки зрения отталкивания лигандов, как показывают расчеты, наименее выгоден куб. Если лиганды одинаковы, то наиболее предпочтительна тетрагональная антипризма, а если они различны, то — додекаэдр, так как он имеет два разных сорта вершин (в одних сходятся четыре ребра, а в других — три). Эти предсказания, основанные на простой модели, неплохо оправ-

Рис. 63. Различные типы координационных полиэдров:

1 — гантель, КЧ=1; 2 — уголок, КЧ=2; 3 — треугольник, КЧ=3; 4 — квадрат, КЧ=4; 5 — тетраэдр, КЧ=4; 6 — тетрагональная пирамида, КЧ=5; 7 — тригональная бипирамида, КЧ=5; 8 — октаэдр, КЧ=6; 9 — тригональная призма, КЧ=6; 10 — одношапочная тригональная призма, КЧ=7; 11 — семивершинник, КЧ=7; 12 — пентагональная бипирамида, КЧ=7; 13 — куб, КЧ=8; 14 — квадратная антипризма (свернутый куб), КЧ=8; 15 — тригональный додекаэдр, КЧ=8; 16 — двухшапочная призма, КЧ=8; 17 — трехшапочная тригональная призма, КЧ=9; 18 — икосаэдр, КЧ=12; 19 — притупленный (лавесовский) тетраэдр, КЧ=12; 20 — кубооктаэдр, КЧ=12; 21 — гексагональный кубооктаэдр, КЧ=12; 22 — ромбододекаэдр, КЧ=14; 23 — пентагондодекаэдр, КЧ=20; 24 — притупленный октаэдр, КЧ=24

дываются для кристаллов комплексных соединений, в структурах которых имеются достаточно прочные и изолированные группировки атомов.

Однако разница между энергиями отталкивания лигандов для разных КП-изомеров чрезвычайно мала: она составляет десятые и даже сотые доли процента от общей энергии отталкивания лигандов. Поэтому другие факторы (симметрию валентных орбиталей центрального атома, условия упаковки отдельных атомных групп в кристалле и т. п.) следует принимать во внимание при объяснении стабильности той или иной конфигурации КП (Асланов, 1985).

Между КЧ разных атомов в гетероатомных кристаллах существуют простые связи. Для бинарного кристалла типа M_kX_l справедливо следующее соотношение:

$$k \text{ КЧ}(M) = l \text{ КЧ}(X). \quad (53)$$

Например, во флюорите CaF_2 $\text{КЧ}(\text{Ca})=8$, а $\text{КЧ}(\text{F})=4$ (тетраэдр), в рутиле TiO_2 $\text{КЧ}(\text{Ti})=6$ (искаженный октаэдр), а $\text{КЧ}(\text{O})=3$ (искаженный треугольник), в корунде Al_2O_3 $\text{КЧ}(\text{Al})=6$ (октаэдр), а $\text{КЧ}(\text{O})=4$ (тетраэдр) и т. д. Если в структуре имеется две или более позиций одного и того же атома, то можно говорить о среднем $\overline{\text{КЧ}}$, которое может принимать и дробное значение. Например, в котунните PbCl_2 $\text{КЧ}(\text{Pb})=9$, откуда следует, что $\text{КЧ}(\text{Cl})=4,5$. Действительно, Cl в котунните занимает две различные позиции в отношении 1:1, одна из них имеет $\text{КЧ}=4$ (тетраэдр), другая — $\text{КЧ}=5$.

В более общем виде для кристалла с формулой ${}^pM_k^qN_m \dots {}^rX_l$, где верхние индексы обозначают КЧ, а нижние — стехиометрические коэффициенты, выполняется соотношение

$$pk + qm + \dots = rl. \quad (54)$$

Обычно при описании структуры сообщают значения КЧ катионов (причины этого станут понятны из разд. 6). Тогда, используя соотношение (54), нетрудно определить КЧ анионов. Например, в перовските CaTiO_3 атомы Ca имеют $\text{КЧ}=12$, а Ti — 6. Из (54) получим, что $\text{КЧ}(\text{O})=6$ (4 атома Ca и 2 атома Ti). В энстатите MgSiO_3 атомы Mg занимают октаэдрические ($\text{КЧ}=6$), а Si — тетраэдрические ($\text{КЧ}=4$) позиции. Отсюда находим для $\overline{\text{КЧ}}(\text{O})$ среднее значение $3\frac{1}{3}$. Действительно, атомы O занимают существенно различные положения в структуре пироксенов. В бесконечной пироксеновой цепочке с формулой $[\text{SiO}_3]_\infty$ на радикал $[\text{SiO}_3]^{2-}$ приходится один «мостиковый» атом O, который соединяет между собой соседние SiO_4 -тетраэдры¹. Его $\text{КЧ}=3$ (два Si и один Mg). Из двух «концевых» атомов O в пироксеновой цепочке

¹ Точнее говоря, два мостиковых кислорода, каждый из которых принадлежит данному тетраэдру наполовину.

один — «апикальный» (выступающий из плоскости, в которой лежат основания тетраэдров) с КЧ-4 (один Si и три Mg), а второй имеет $\overline{\text{КЧ}}=3$ (один Si и два Mg). Среднее $\overline{\text{КЧ}}=3\frac{1}{3}$ в полном соответствии с формулой (54).

Задача выбора КЧ и КП далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Мы уже сталкивались с подобным случаем в гл. III при рассмотрении объемноцентрированной кубической структуры типа $\alpha\text{-Fe}$ или W (разд. 6). Кроме 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба, атом Fe имеет еще 6 соседей на расстоянии, которое лишь на 15% больше кратчайшего. Поэтому КЧ в такой структуре можно обозначить условно суммой 8+6, а КП для него — ромбододекаэдр (см. рис. 23, з). С другой стороны, расчеты решеточных сумм для такой структуры (см. табл. 15) указывают на то, что эффективное КЧ в этом случае скорее всего равно 9.

Особенно сложные ситуации возникают при выборе КЧ и КП крупных катионов, которые сильно «расталкивают» и деформируют плотную упаковку анионов. Рассмотрим в качестве одного из примеров барит BaSO_4 . Если координация серы представляет собой лишь слегка искаженный кислородный тетраэдр со средним расстоянием $\text{S—O}=1,50 \text{ \AA}$, то вокруг Ba образуется сложный КП с низкой симметрией и следующим набором межатомных расстояний: 2,76 \AA (1 \times); 2,78 \AA (1 \times); 2,82 \AA (2 \times); 2,84 \AA (2 \times); 2,91 \AA (2 \times); 3,08 \AA (2 \times); 3,30 \AA (2 \times), после чего следующий атом кислорода удаляется сразу на 4,08 \AA . Таким образом, двенадцать соседей Ba^{2+} находятся от него на расстояниях, заключенных в интервале 2,76—3,30 \AA с «разбросом» в пределах 20%. Среднее межатомное расстояние Ba—O составляет около 3,0 \AA и близко к сумме ионных (3,01 \AA) и атомных (2,75) радиусов. Если отложить межатомные расстояния на гистограмме (число связей — расстояние), то большой «зазор» между значениями 3,30 и 4,08 \AA может служить критерием выбора КЧ (Брюнер, Шварценбах, 1971).

Несколько критериев выбора КЧ в случае крупных и мало-зарядных катионов основано на «электростатическом правиле валентностей» Полинга, рассмотрим их в следующей главе.

Для детального кристаллохимического анализа структуры довольно часто бывает нужно выделить и более крупные ее фрагменты, что связано с определением КЧ во второй, третьей и других координационных сферах (второго, третьего и т. д. КЧ) вокруг данного атома. Во второй координационной сфере в случае ионных кристаллов обычно находятся ионы того же сорта, что и центральный. Например, второе КЧ иона Na^+ в NaCl составляют 12 ионов Na^+ на расстоянии $R\sqrt{2}$ от центрального, а иона Cl^- — 12 ионов Cl^- на том же расстоянии от него. Вокруг иона Ca^{2+} во флюорите CaF_2 находим 12 ближайших ионов Ca^{2+} на расстоянии

$\frac{4}{\sqrt{6}} R$. В структуре сфалерита ZnS во второй координационной сфере как Zn , так и S имеются 12 атомов того же сорта. Подобным образом в структуре алмаза после ближайшего тетраэдрического окружения каждого атома C ($C-C=1,54 \text{ \AA}$) расположены следующие 12 атомов углерода на расстояниях, больших ближайшего на 64% ($2,52 \text{ \AA}$).

Приведенные примеры показывают, что правило «12 соседей» успешно описывает распределение атомов в структурах без обособленных группировок¹. Если их можно выделить (см. следующий раздел), то оно не применимо. Так, в слоистой структуре графита каждый атом C имеет в том же слое трех ближайших соседей на расстоянии $1,42 \text{ \AA}$, шесть — на расстоянии $2,46$ и три — на расстоянии $2,84 \text{ \AA}$. Межслоевые контакты ($3,39 \text{ \AA}$) делают атомы C на два сорта: один с двумя соседями, другой с двенадцатью соседями в соседних слоях.

5. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ КРИСТАЛЛА. МОТИВ СТРУКТУРЫ

Во многих кристаллических структурах атомы благодаря особо прочному химическому связыванию объединяются в некоторые устойчивые и относительно изолированные группировки, которые удобно рассматривать как *структурные единицы* кристаллов. Они могут переходить почти без изменений из одной кристаллической структуры в другую. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяет определить характерные черты строения кристалла — *мотив структуры*.

Если в кристалле все атомы связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их КЧ одинаковы или близки, то его структура называется *изодесмической* (или *гомодесмической*). Примерами изодесмических структур являются структуры металлов, ионных ($NaCl$, шпинель) или ковалентных (алмаз) веществ. Структурными единицами таких кристаллов служат собственно сами атомы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей. Изодесмические структуры можно разделить на два основных вида: *координационные* (точнее — *координационно-равные*) и *каркасные*. В первых координация атомов одинакова ($NaCl$) или приблизительно одинакова (шпинель) во всех направлениях. Во втором случае одинаковые структурные группировки (например, SiO_4 — тетраэдры в кварце) образуют пространственную ажурную конструкцию, в которой имеются сравнительно большие пустоты.

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в

¹ Этому правилу, однако не подчиняется целый ряд обычных структурных типов. Среди них, например, кубическая структура типа $CsCl$, в которой второе КЧ равно 6. В идеальной ($c/a=1,633$) гексагональной структуре типа $NiAs$ второе КЧ для атомов металла составляет всего 2, тогда как для металлоида оно равно 12.

кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют *анизодесмическими* (или *гетеродесмическими*). Типичным примером являются молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В неорганических кристаллах прочные структурные группировки составляют комплексные анионы типа SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} или молекулы CO_2 , I_2 и т. п.

Эти группировки пространственно ограничены во всех трех измерениях; структуры, в которых они отчетливо выделяются, называют *островными* (например, ангидрит CaSO_4 или кальцит CaCO_3). Островные группировки иногда обнаруживают более сложное строение: например, в *кольцевом* силикате берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \text{SiO}_4$ -тетраэдры образуют шестерные кольца, которые объединяются (тетраэдрами BeO_4 и октаэдрами AlO_6) в гексагональные трубки.

Если в кристалле островные группировки нейтральны, то мы имеем дело с *молекулярным* кристаллом. Молекулярные структуры типичны для органических кристаллов и некоторых простых неорганических веществ (I_2 , рис. 16, HCl и т. п.). Сложные неорганические вещества редко кристаллизуются в молекулярных структурах. Один из немногих примеров таких структур приведен на рис. 64.

Протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства k , в которых они ограничены. Следовательно, число $m=3-k$ указывает на число измерений пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны. Изодесмическим структурам соответствует $k=0$, $m=3$. Такой кристалл можно рассматривать как единую гигантскую структурную группировку. По мере увеличения k и уменьшения m образуются последовательно *слоистые* ($k=1$, $m=2$), *цепочечные* или *ленточные* ($k=2$, $m=1$) и *островные* ($k=3$, $m=0$) структуры. Представителей кристаллических структур со всеми этими мотивами можно найти в структурной минералогии силикатов (см. гл. VI, разд. 6).

Наряду со структурами, которые можно отнести вполне однозначно к одному из указанных типов, существуют и промежуточные структуры с не очень четко выраженными группировками, а также с группировками, разного типа — *гибридные* мотивы.

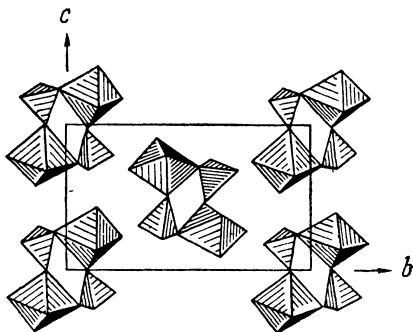


Рис. 64. Кристаллическая структура леонгардита $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из дискретных центросимметричных молекул с двумя Mg-октаэдрами и двумя S-тетраэдрами в каждой

Гибридными называются структуры, в которых упорядоченно чередуются слои разной химической природы (Органова, Дриц, 1972). Например, в структуре валлерита чередуются сульфидные слои состава $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S}_2$ и бруситовые слои $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$.

Среди слоистых минералов весьма распространены *смешанно-слоистые* структуры, в которых чередуются слои разного типа. Так, в слоистых силикатах могут переслаиваться слюдистые, хлоритовые и монтмориллонитовые пакеты. В минералах серии бастнезит — синхизит установлено различное чередование слоев состава LnF , CO_3 и CaCO_3 . Ленточно-слоистыми структурами обладают глинистые минералы — сепиолиты и палыгорскиты. *Смешаннорядные* ленточно-цепочечные силикаты, обнаруженные в 70-х годах, представляют собой промежуточное звено между цепочечными (пироксенами) и ленточными (амфиболами) структурами.

Особенно характерны гибридные мотивы для структур минералов и неорганических кристаллов со *смешанными анионными радикалами*. Так, тригональная структура минерала стилуэлита $\text{CeB}[\text{SiO}_4]\text{O}$ представляет собой сочетание островного и цепочечного мотивов: винтовые цепочки из VO_4 -тетраэдров, протягивающиеся вдоль оси c , инкрустированы с внешней стороны одиночными SiO_4 -тетраэдрами.

6. ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР (МЕТОД ПОЛИНГА — БЕЛОВА)

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно этому подходу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами). Вместе с тем число сортов анионов в кристалле чаще всего меньше, чем катионов, и это обеспечивает анионам возможность создать более однородную укладку. Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых (рис. 65). Всю структуру можно представить как состоящую из бесконечного числа слоев тетраэдров и октаэдров. В сплошном слое из таких многогранников половина тетраэдров смотрит вершиной вверх, а половина — вниз (рис. 65).

Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными. Таким образом, от шара плотнейшей упаковки (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры (см. рис. 61).

Этим простым методом может быть изображено большое число важнейших структурных типов. Так, структура Li_2O , в которой мелкие ионы Li^+ заполняют все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, представляется

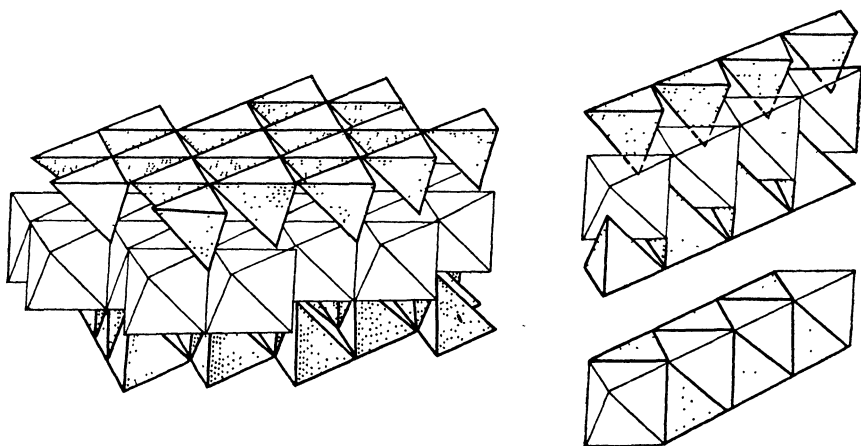


Рис. 65. Слой из октаэдров и тетраэдров; соотношение числа тетраэдров и октаэдров — 2 : 1

укладкой непрозрачных (цветных) тетраэдров, переложенных прозрачными (пустыми) октаэдрами (рис. 66).

В противоположность этому в полиэдрической модели структурного типа галита NaCl при том же взаимном расположении полиэдров прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 67).

В структуре типа пирротина FeS — никелина NiAs октаэдры сочленяются друг с другом гранями и оставляют свободными тетраэдрические пустоты, также имеющие общую грань (рис. 68). Такие октаэдры, разделяющие общие грани, образуют бесконечные колонки (стержни), которые проходят через всю структуру (рис. 68, б).

Послойное чередование пустых и занятых октаэдров приводит к семейству слоистых структур, некоторые из полиэдрических моделей которых приведены на рис. 69. Это различные политипы CdI_2 (более подробно о политипах см. гл. VII).

В послевоенные годы значительный прогресс в трактовке кристаллических структур полиэдрическим методом Полинга связан с работами Н. В. Белова. В его знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз». М., 1947) этот метод решительно применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку. Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в моделях Н. В. Белова в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (кубы, тригональные призмы, различные восьми- и двенадцатигранники), причем с различной степенью искажения соот-

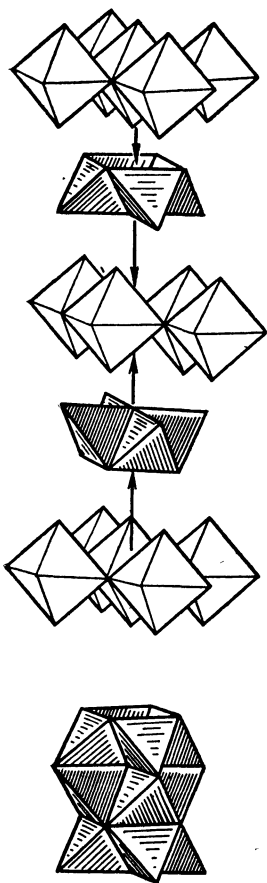


Рис. 66 Полиэдрическая модель структуры Li_2O

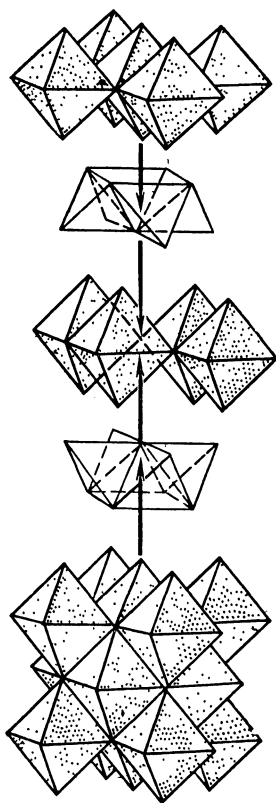
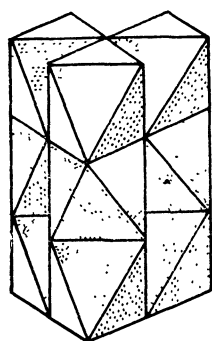


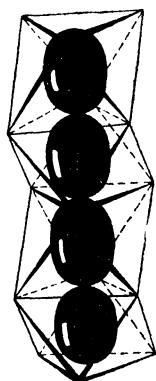
Рис. 67. Полиэдрическая модель структуры каменной соли (галита) NaCl

ветвующего правильного многогранника. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели подчас очень сложных кристаллических структур различных классов соединений, например силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др. (рис. 70, 71).

В частности, широко распространенный структурный тип флюорита CaF_2 представляется в методе Белова укладкой из заполненных и пустых кубов вокруг катионов, чередующихся по принципу трехмерной шахматной доски (см. рис. 62, в). При сравнении рис. 62, в с рис. 66 бросается в глаза несхожесть катионных мотивов структур CaF_2 и Li_2O , хотя их шариковые модели совершенно идентичны, так как в Li_2O с антифлюоритовой структурой



a



b

Рис 68. Полиэдрическая модель структуры пирротина (FeS) — никелина (NiAs) (*a*); колонка октаэдров, скрепленная связями металл—металл через общие грани (*b*)

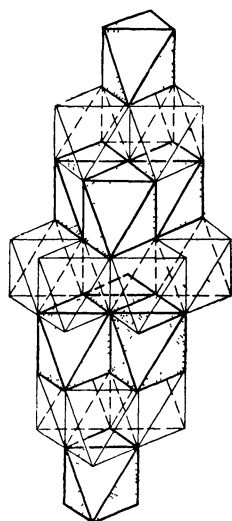
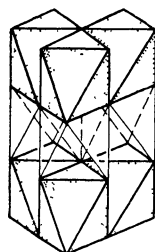


Рис 69. Полиэдрические модели различных модификаций CdI_2

по сравнению со структурой флюорита катионы просто меняются местами с анионами.

На рис. 72 представлена полиэдрическая модель молибдениста MoS_2 . Хорошо видны слои из тригональных призм, заполненных (заштрихованных) через одну, переложенных пустыми (прозрачными) слоями из тетраэдров и октаэдров. Это указывает на то, что атомы серы не образуют сплошной плотнейшей упаковки — плотнейшие слои из атомов S уложены по закону ...AABB... Поскольку атомы Mo заполняют лишь половину тригональных призм

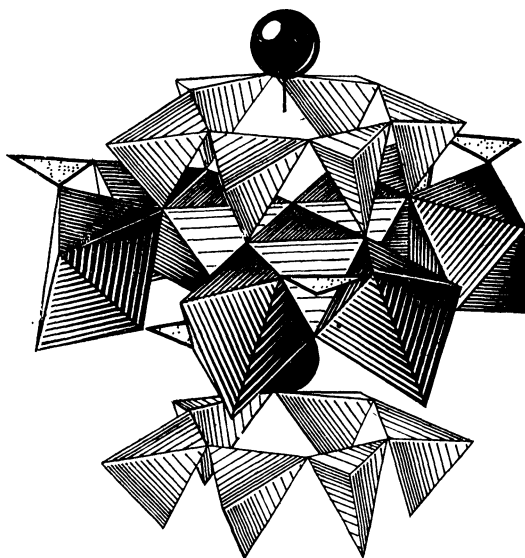


Рис 70 Фрагмент структуры турмалина $\text{NaMg}_3(\text{OH})_3[\text{BO}_3]_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Хорошо видны шестерные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, над которыми «висят» атомы Na (шары). Тройки Mg-октаэдров (светлая штриховка) окружены по периферии шестью Al-октаэдрами (темная штриховка) Треугольники $[\text{BO}_3]$ отмечены точками

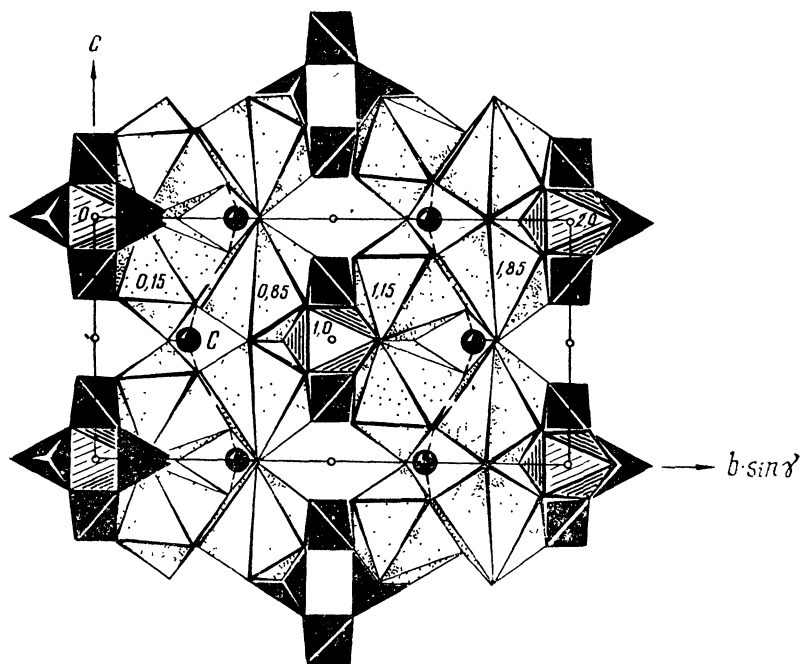


Рис. 71. Структура боркарита $\text{CaMg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. Стенки из искаженных томсоновских кубов вокруг атомов Ca объединяются в каркас Mg-октаэдрами, связанными четверными кольцами из тетраэдров $\text{BO}_2(\text{OH})_2$. Видны также атомы углерода (шары) в треугольниках из атомов кислорода

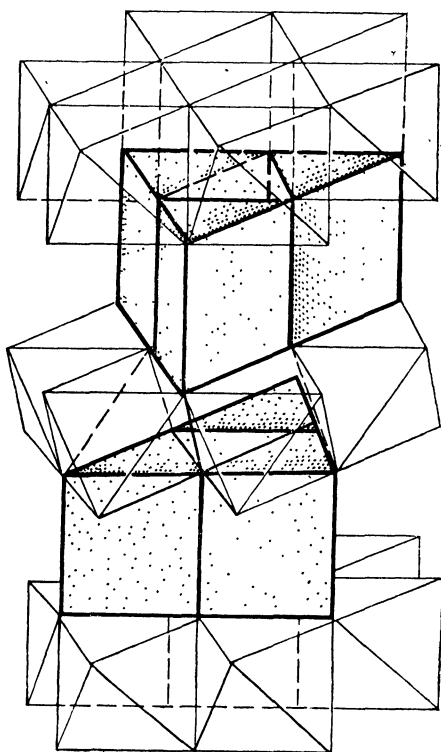


Рис. 72. Полиэдрическая модель структуры молибденита MoS_2

в каждом призматическом слое, то состав $\text{Mo} : \text{S} = 1 : 2$.

В полиэдрических моделях кристаллических структур основное внимание обращается на катионный мотив, поэтому их преимущества перед моделями из шариков особенно ярко проявляются при сравнительном кристаллохимическом анализе групп и семейств кристаллов с общим или аналогичным анионом — простым или комплексным (оксидов, силикатов, сульфидов и т. п.).

7. СТРУКТУРНЫЙ ТИП. ИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, АНТИИЗОСТРУКТУРНОСТЬ, ИЗОТИПНОСТЬ, ГОМЕОТИПНОСТЬ. СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС

Определение *структурного типа* только на первый взгляд кажется тривиальным; на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия *изоструктурности*, которое относится к двум-или группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl, *Fm3m* (B1). Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения *антиизоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, ThO₂ и Li₂O имеют структуру типа флюорита CaF₂, но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в Li₂O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO₂, а атомы лития — те же позиции, что атомы кислорода в ThO₂. Поэтому структуру типа Li₂O принято называть антифлюоритовой. В отличие от структурного типа флюорита антифлюоритовой структурой могут обладать и неионные вещества, например Mg₂Sn.

Оба рассмотренных выше примера (структуры типа NaCl и CaF₂) относятся к кубическим структурам, в которых атомы занимают только частные положения, не имеющие степеней свободы. В таких случаях изоструктурность совпадает с *изотипностью*, т. е. все изоструктурные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений *x*, *y* и *z*, отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться или не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели MgAl₂O₄ (пространственная группа *Fd3m*) атомы кислорода занимают положение с координатами *uuu*. Значение *u* меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление *d*-уровней пе-

реходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (эффект Яна — Теллера) и тетрагонализации структуры шпинелей с Cu^{2+} и Ni^{2+} (например, CuCr_2O_4 и NiCr_2O_4 : тетраэдрическое окружение меди сплюснутое, а никеля — вытянутое).

Таким образом, многочисленные соединения разных классов (оксиды, включая дефектные типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, халькогениды, фториды) со шпинелеподобной структурой изотипны, т. е. принадлежат к структурному типу шпинели, хотя в строгом смысле они не изоструктурны.

В тех случаях, когда параметры структуры различаются более существенно, изотипность может исчезнуть. Часто встречающийся пример такого рода дают структуры пирита FeS_2 и твердой углекислоты CO_2 (рис. 73). Обе эти структуры относятся к простран-

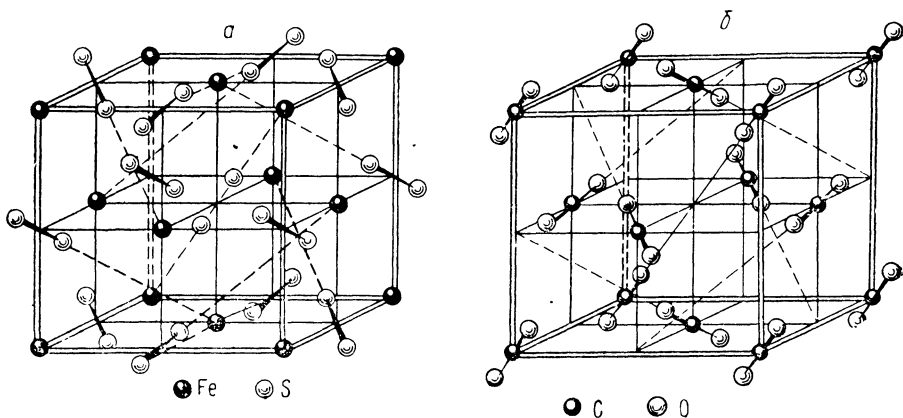


Рис 73. Структурный тип пирита FeS_2 (а); структурный типа CO_2 (б)

ственной группе $Pa\bar{3}$. Атомы в них занимают одинаковые правильные системы точек с координатами $(000; 0, 1/2; 1/2)$ и $\pm (u; 1/2+u; 1/2-u, u)$, но значения u весьма различны: 0,39 и 0,11 соответственно. В структуре FeS_2 атомы железа и центры тяжести молекулярных групп S_2 занимают разные позиции кубической гранецентрированной решетки с координатами исходных точек $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$ соответственно. Отсюда ясно, что структура FeS_2 сходна со структурой NaCl и КЧ атомов Fe по отношению к S равно 6, как в структуре NaCl . В структуре CO_2 центры тяжести молекул CO_2 занимают одно положение с координатами исходной точки $(0, 0, 0)$. Атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Поэтому КЧ(C) = 2, КЧ(O) = 1 и кристаллическая двуокись углерода имеет типичную молекулярную структуру. Общими между обеими структурами остаются лишь симметрия и мотив расположения молекулярных группировок S_2 и CO_2 — по тройным непересекающимся осям (рис. 73).

По рассмотренным причинам пирит и CO_2 нельзя отнести к одному структурному типу.

Еще один пример подобного рода. В структурных типах PbCl_2 и HgCl_2 с группой симметрии $Pbnm$ атомы заселяются по одним и тем же правильным системам точек, но их координаты очень различаются. В результате структура PbCl_2 — типичная координационная, с высокими КЧ катиона и аниона (9:4; 5), а структура HgCl_2 образована слоями из линейных молекул HgCl_2 (КЧ=2:1).

Итак, обе пары кристаллов FeS_2 и CO_2 , PbCl_2 и HgCl_2 принадлежат к разным структурным типам, но к одному *структурному классу*, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек (Зоркий, 1967).

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит NaCl ($Fm\bar{3}m$), CaC_2 ($I4/mmm$), пирит FeS_2 ($Pa\bar{3}$), кальцит CaCO_3 ($P\bar{3}c$), можно описать как построенные на основе одного структурного типа — NaCl , если считать за одну частицу группировки C_2 , S_2 ; CO_3 . Такие структуры называют иногда *гомеотипными*, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей L_3 (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита) и заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора — треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

В противоположность этому мы сейчас не можем считать изоли или гомеотипными гексагональные кристаллы металлического Mg и цинкита ZnO . А ведь именно этот пример использовал в 1894 г. Ф. Ринне при введении понятия изотипии. Он основывался на необыкновенном сходстве кристаллических форм этих двух различных химических соединений. Знание кристаллических структур легко объясняет это сходство: оно возникает как результат гексагональной плотнейшей упаковки атомов магния в первом случае и ионов кислорода во втором. Но КЧ в этих структурах совершенно различны: 12 и 4 соответственно. Это обстоятельство заставляет отнести указанные кристаллы к двум разным структурным типам: металлического магния и вюрцита. Каждый из них имеет, в свою очередь, большое число представителей. Таким образом, изотипность является одним из тех полятий, содержание которых изменилось при переходе к новым методам исследования.

8. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

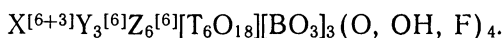
Очень желательно дать некоторую кристаллохимическую информацию в химической формуле вещества. Для этого справа

вверху от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках КЧ. Слева от формулы ставят знаки

1, 2, 3, или $\infty, \infty, \infty, \infty$, указывающие соответственно на це-

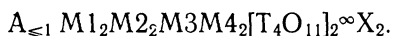
почечный, слоистый или координационный (каркасный) мотивы структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид ${}^3\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[1]}\text{S}^{+2\text{Ba}}$. Иногда распространенные группировки атомов (анионные или катионные радикалы) заключают в квадратные скобки. Тогда можно опустить в них указания на КЧ, считая их известными заранее. В сокращенном виде кристаллохимическая формула барита будет следующей: $\text{Ba}^{[12]}[\text{SO}_4]$, а структурного типа барита $\text{A}^{[12]}[\text{TX}_4]$, где $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{T}=\text{S}, \text{Cl}, \text{B}, \text{Mn}$; $\text{X}=\text{O}, \text{F}$.

Если в кристаллической структуре несколько различных позиций (различных систем эквивалентных точек) занято одними и теми же химическими элементами, есть несколько способов отразить это обстоятельство в кристаллохимической формуле. Так, по Ф. Махачки, кристаллохимическая формула силикоборатов группы турмалина должна иметь следующий вид:



Здесь $\text{X}=\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$; $\text{Y}=\text{Mg}, \text{Li}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}$; $\text{Z}=\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$; $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{B}$. Радикал $[\text{T}_6\text{O}_{18}]$ обозначает шестичленные кольца из тетраэдров, а $[\text{BO}_3]$ — треугольник из атомов кислорода вокруг бора.

В структуре амфиболов существует 5 неэквивалентных катионных позиций. Это можно показать в кристаллохимической формуле следующим образом:



Здесь A — позиции с КЧ=12 (8+4), вакантные или занятые частично Na, K ; $\text{M}_1\text{—M}_4$ — октаэдрические позиции: $\text{M}_4=\text{Ca}$; $\text{M}_1\text{—M}_3=\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti}^{4+}$; $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$; $\text{X}=\text{OH}^-, \text{F}, \text{Cl}$. Радикал $[\text{T}_4\text{O}_{11}]^\infty$ обозначает бесконечную в направлении $[100]$ ленту из тетраэдров.

Предлагались и несколько иные варианты кристаллохимических формул (П. Ниггли, А. К. Болдырев и др.). К сожалению, единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам пока не существует.

Иногда используются (и встречаются в этой книге) краткие обозначения структурных типов по классификации международного структурного справочника «Structure Reports»: A — структуры элементов, B — структуры соединений типа AB , C — структуры соединений AB_2 , D — структуры соединений A_nB_m , E — структуры соединений с более чем двумя сортами атомов, но без радикалов, F — структуры с двух- или трехатомными радикалами, G — структуры с четырехатомными радикалами, H — с пяти-

атомными радикалами, L — структуры сплавов, S — силикатов.

Например структурный тип Cu обозначается A1, сфалерита ZnS—B3, барита $BaSO_4$ —HO₂, корунда Al_2O_3 —D5₁ и т. п. В одних структурных типах насчитываются десятки и даже сотни представителей (например, B3 или B8), в других (например, в структурном типе A9) — только один (графит).

9. МЕТОД ПЛОСКИХ АТОМНЫХ СЕТОК (СТРУКТУРНЫХ МОЗАИК)

Хотя, вообще говоря, описание кристаллической структуры, которое было дано выше, и является достаточно полным, оно тем не менее не исчерпывающее и оставляет место для целого ряда альтернативных возможностей такого описания, подчеркивающих некоторые специфические черты атомного строения кристалла. В последних двух разделах этой главы рассматриваются некоторые из таких возможностей.

Один из наиболее удобных и распространенных способов изображения кристаллических структур заключается в проектировании их на некоторую плоскость, обычно координатную. Проекция, полученная этим путем, представляет собой сетку (мозаику) из многоугольников, которым соответствуют грани (или их сечения) многогранников (полиэдров), а их вершинам — атомы или атомные группировки. В частном случае такие сетки могут соответствовать слоям плотнейшей шаровой упаковки; плотноупакованный атомный слой изображается сеткой, состоящей из равносторонних треугольников.

Геометрическая теория плоских мозаик имеет большую историю. Она начинается с исследований И. Кеплера (XVII в.); именно он впервые нашел, что плоскость можно покрыть без промежутков правильными прямоугольниками (треугольниками, квадратами, 6-, 8- и 12-угольниками) и их комбинациями одиннадцатью разными способами, которые известны как 11 сеток Кеплера (рис. 74). Бóльшее число возможностей разбиения плоскости на многоугольники возникает, если отказаться от условия правильности многоугольников. Такие разбиения должны подчиняться одной из 17 плоских групп симметрии, как было показано Е. С. Федоровым в 1900 г. На этой основе А. В. Шубников в 1916 г. смог построить 60 систем планатомов, т. е. покрытий плоскости многоугольниками без промежутков так, чтобы в каждой вершине сходились равные или симметричные пучки прямых (ребер многоугольников). Вершины многоугольников при этом условии оказываются точками одной правильной системы (системами эквивалентных точек). Уточнение построений Шубникова в более поздних работах В. Фишера (1968), Б. Грюнбаума и Г. Шеферда (1978) позволило построить в конечном счете 53 сетки из многоугольников. Если ввести в рассмотрение несколько видов многоугольников с равным числом сторон (например, три вида треугольников — равносторонний, равнобедренный и разносторонний), то можно выделить дополнительно еще около 300 плоских

сеток (Смирнова, Урусов, 1985). Они представляют собой различные виды деформации исходных «шубниковских» планатомов.

Для обозначения плоской сетки используются так называемые

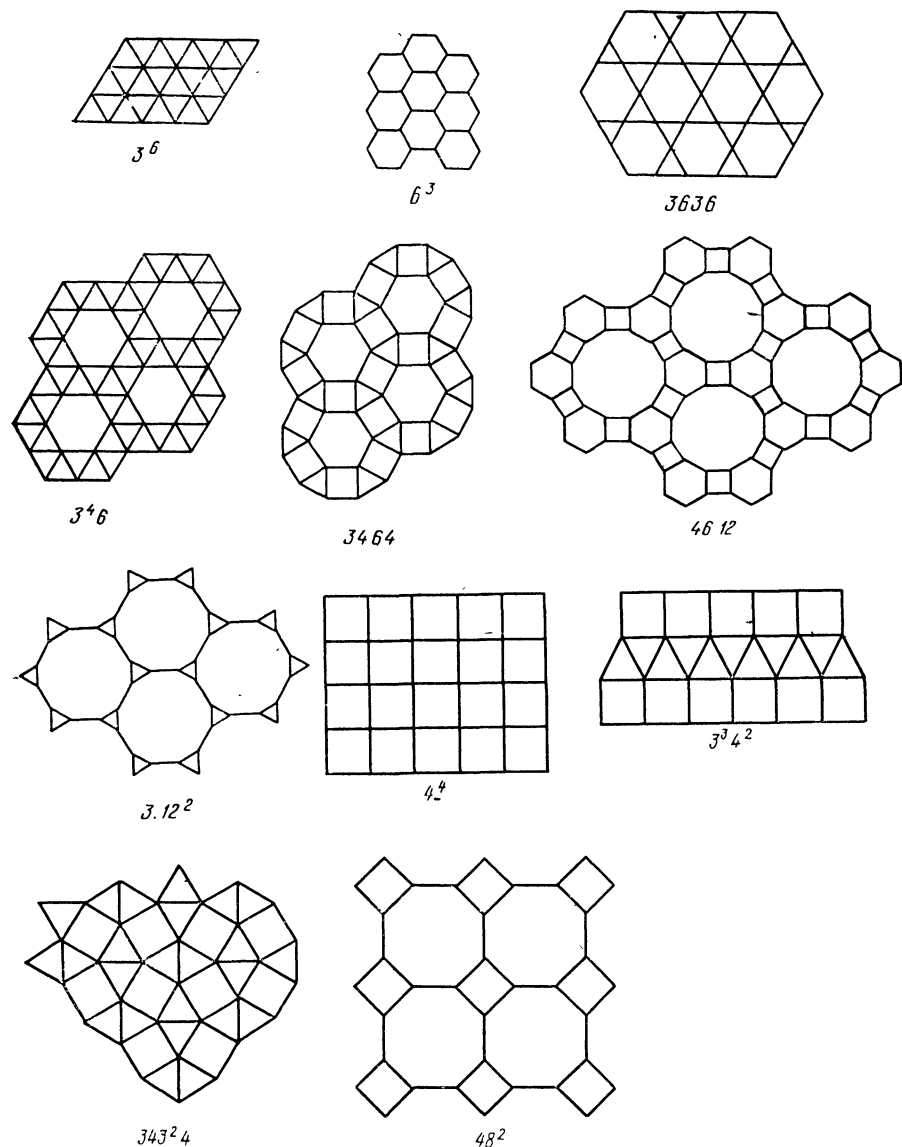


Рис. 74. Плоские сетки Кеплера (Шубникова)

символы Шлефли. В них указывается число вершин в многоугольнике и число самих многоугольников, окружающих каждый

неэквивалентный узел в рассматриваемой сетке: цифра 3 обозначает треугольник (не обязательно правильный), 4 — соответствует квадрату или четырехугольнику, 5 — пятиугольнику, 6 — шестиугольнику и т. д. Число одинаковых многоугольников указывается индексом, записанным справа сверху. Например, плотноупакованный атомный слой представляет собой сетку 3^6 , состоящую из равносторонних треугольников (см. рис. 74). Такие слои образуют, например, в направлении оси 3-го порядка атомы в кристаллах элементов Cu, Zn, Hg, C (алмаз), ионы Na^+ и Cl^- в галите, NH_4^+ и Cl^- в NH_4Cl (структурный тип CsCl), Zn и S в вюрцитите и сфалерите, Ca и F во флюорите и др. Вообще так выглядят обычно проекции структур гексагональных и кубических (в направлении оси 3) минералов и неорганических кристаллов. В этих структурах катионы и анионы лежат в разных плоскостях, что может быть указано на проекции цифрами — высотами атомов в долях соответствующего параметра элементарной ячейки (рис. 75).

Цифры и символы упаковки могут быть использованы и в записи последовательности слоев 3^6 в виде формулы. Например, последовательность укладки сеток 3^6 в кубической структуре типа CsCl в проекции на плоскость (111) можно изобразить формулой $\text{Cs}_0^A\text{Cl}_{17}^B\text{Cs}_{33}^C\text{Cl}_{50}^A\text{Cs}_{67}^B\text{Cl}_{83}^C$, где нижние индексы указывают высоты в сотых долях ребра c гексагональной ячейки, а верхние индексы обозначают последовательность слоев в терминах теории плотнейших упаковок. В отличие от равномерной укладки слоев катионов и анионов в этом случае аналогичная формула сфалерита $\text{Zn}_0^A\text{S}_{25}^A\text{Zn}_{33}^B\text{S}_{58}^B\text{Zn}_{67}^C\text{S}_{92}^C$ свидетельствует о том, что атомы Zn и S образуют по отдельности плотнейшие кубические упаковки ABC, но слои Zn и S, имеющие разные упаковочные символы, расположены слишком близко друг к другу¹.

Сетка 3^6 не обязательно должна состоять из равносторонних треугольников. Так, треугольники в сетках 3^6 плоскостей (110) объемно-центрированной кубической структуры не являются равносторонними: углы при их вершинах равны приблизительно 55, 55 и 70°. При укладке этих сеток вдоль направления [110] узлы одной сетки не лежат над центрами треугольников сеток, расположенных выше и ниже, как требуется при плотной упаковке треугольных сеток.

¹ Графический вариант представления последовательности плоских атомных сеток называется методом штрих-диаграмм, или линейных диаграмм (Смирнова, 1967). Например, для гексагональных и кубических структур (представленных в гексагональном аспекте — в направлении оси 3-го порядка) сетки, параллельные плоскости (0001), задаются координатами точек и расстояниями между сетками (в долях параметра c). На рис. 76 изображены линейные диаграммы целого ряда простых структур, которые легко сравнивать друг с другом. Например, можно описать сплав Гейсслера AlMnCu_2 (структурный тип α -Fe как плотнейшую кубическую упаковку атомов Al с заполненными октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. Нетрудно видеть, что во флюорите CaF_2 заполнены все тетраэдрические пустоты, а в сфалерите ZnS — только половина из них («носиками» в одну сторону).

Распространенными в кристаллических структурах сетками, помимо 3^6 , являются гексагональная сетка 6^3 или сетка типа «кагомэ» 3636 (см. рис. 74). Сетка из квадратов обозначается 4^4 , а символ 3^434 обозначает последовательность вокруг общей вершины двух треугольников, четырехугольника, треугольника, четырехугольника. Например, шпинелевый катионный мотив, которому подчиняется расположение атомов Al в $MgAl_2O_4$, образует сетку 3636 .

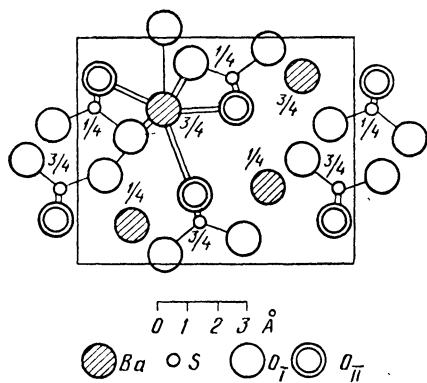


Рис. 75. Проекция структуры барита $BaSO_4$ вдоль $[010]$. На высотах $y = 1/4$ и $3/4$ проходят параллельные чертежу плоскости симметрии, в которых располагаются атомы Ba, S, O_I (последние обозначены простыми кружками). Двойными кружками обозначены атомы O_{II} , которые лежат на $1,18 \text{ \AA}$ выше и ниже этих плоскостей

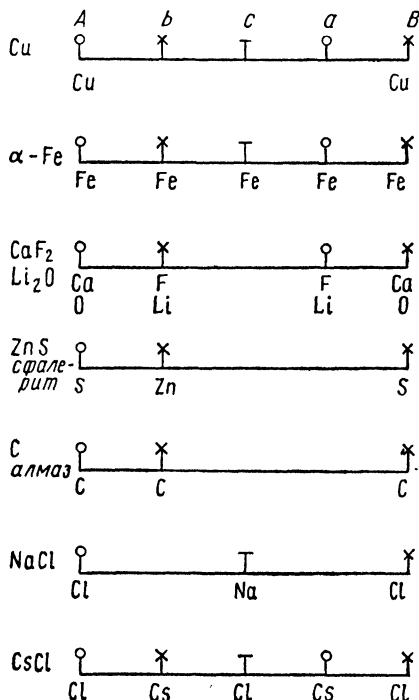


Рис. 76. Представление ряда структурных типов методом линейных диаграмм. А, В — плотноупакованные слои; c — октаэдрические, a, b — тетраэдрические пустоты. Одинаковая величина отрезков означает, что сетки построены аналогичным образом, а разные значки (крестик, черта, кружок) указывают на смещение сеток друг относительно друга в направлении осей x, y и z соответственно

Сетку 3636 образуют атомы кислорода в перовските $CaTiO_3$, кристобалите и тридимите SiO_2 , глазерите $K_3Al(SO_4)_2$, атомы серы в шандите $Ni_3Pb_2S_2$ и вообще анионы в структурах минералов с параметром $a \sim 5-6 \text{ \AA}$. Катионы в этих структурах занимают позиции внутри треугольников и шестиугольников и над (под) ними. Атомными сетками типа 4^4 можно изобразить в проекции вдоль оси 4-го порядка кубические структуры Cu, куприта Cu_2O , флюорита CaF_2 , тетрагональные $AuCu$, PtS , PbO (глет) и др. Формула укладки сеток 4^4 в PtS , например, имеет вид $Pt_0S_{25}Pt_{50}S_{75}$, где подстрочные индексы указывают высоту (в со-

тых долей ребра c (a) элементарной ячейки), на которой располагается слой, занимаемый указанным на строке атомом.

Значительно более разнообразны структуры, которые можно представить как комбинации различных по геометрии атомных сеток. Например, так называемые кубические фазы Лавеса типа $MgSi_2$ можно рассматривать в направлении оси 3-го порядка как сетки 3636, разделенные пачками в три слоя, состоящих из треугольников 3^6 . Если же смотреть на эту структуру в направлении, перпендикулярном плоскости (110), то ее можно изобразить как чередование сеток 3^6 и сеток 3535 из связанных вершинами пентагонов с промежуточными треугольниками.

10. ПАРАЛЛЕЛЕДРЫ ФЕДОРОВА. ОБЛАСТИ ДИРИХЛЕ — ВОРОНОГО. СФЕНОИДЫ

В конце прошлого века Е. С. Федоров создал теорию параллеледров — одинаковых выпуклых многогранников, заполняющих пространство в параллельном положении и имеющих попарно равные и параллельные грани. Последние могут быть как четырех-, так и шестиугольными. По числу граней выделяются четыре основных типа параллеледров с тремя (куб), четырьмя (гексагональная призма), шестью (ромбододекаэдр) и семью (кубооктаэдр) парами параллельных граней (рис. 77).

Параллеледры можно получить, если мысленно увеличивать в объеме узлы решетки до тех пор, пока они не соприкоснутся.

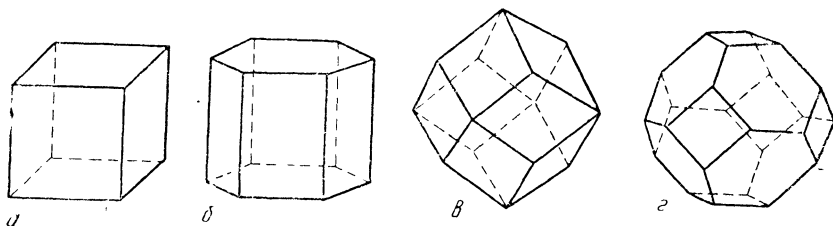


Рис. 77. Основные параллеледры Е. С. Федорова: a — куб; b — гексагональная призма; v — ромбододекаэдр; z — кубооктаэдр

Тогда между ними появится плоская грань, а при дальнейшем расширении узлов эти грани пересекутся в вершинах. Если проделать такую процедуру с простой кубической решеткой (P -ячейка Бравэ, см. рис. 56 a), то пространство без промежутков заполнится кубами. Если то же сделать для кубической F -ячейки (см. рис. 56, n), то возникает плотная укладка ромбододекаэдров. Кубической I -ячейке (см. рис. 56, m) соответствует заполнение пространства кубооктаэдрами. Гексагональная P -ячейка (рис. 56, n) дает заполнение пространства гексагональными призмами, которые образуют укладку типа «пчелиных сот».

Другим решеткам Бравэ будут отвечать менее симметричные параллелоэдры, производные от только что рассмотренных четырех основных типов. Так, тетрагональной P -решетке будет соответствовать параллелоэдр в форме тетрагональной призмы, который может быть получен из куба путем растяжения или сжатия вдоль оси четвертого порядка, а ромбоэдр (тригональная P -ячейка) получается в результате деформации того же куба по тройной оси и т. п.

На этом основании Е. С. Федоров сформулировал свой закон «кристаллографических пределов», согласно которому все кристаллы делятся на два типа: кубический и гексагональный. К первому относятся все те кристаллические тела, пространство которых выполняется без остатка параллелоэдрами, производными от куба, кубооктаэдра и ромбодекаэдра, а ко второму — те, пространство которых заполняется параллелоэдрами, производными от гексагональной призмы.

Е. С. Федоров указывал, что описанный выше способ равномерного деления пространства на многогранники не единственный. Действительно, если в кубе провести четыре его телесные диагонали, то он разделится на 6 квадратных пирамид одинакового объема и с общей вершиной в центре куба. Таким образом все пространство равномерно делится на пирамиды. Нетрудно убедиться, что можно разделить пространство без промежутков и на многогранники разного типа, например октаэдры и кубооктаэдры и т. д.

Идея Федорова оказалась очень плодотворной и в дальнейшем в том или ином виде неоднократно возрождалась. Один из способов разбиения пространства состоит в следующем. Исходным яв-

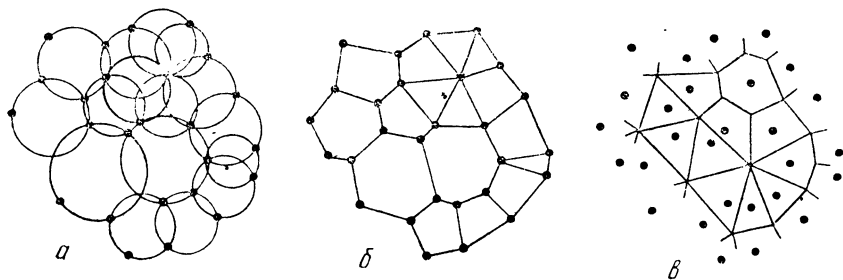


Рис. 78. Построение многогранников Делоне (б) и Дирихле (в) вокруг системы узлов (а)

ляется некоторый решетчатый комплекс пространственной (в частном случае — плоской) группы. Внутри него соединяют прямыми какую-либо точку (узел решетки) со всеми соседними точками. Затем строят плоскости, нормальные к каждой из таких прямых и разрезающие их посередине (рис. 78, в). Эти плоскости ограничивают некоторую выпуклую часть пространства, которая носит название области Дирихле для данной точки комплекса, по

имени немецкого математика П. Дирихле (1848). Для пространства такие области были впервые построены русским математиком Г. Ф. Вороным, и поэтому они обычно называются *областями Дирихле — Вороного*.

Другой способ разбиения пространства был предложен известным геометром Б. Н. Делоне. Разбиение Делоне производится так, что при соединении отрезками ближайших точек системы образуется совокупность смежных друг с другом выпуклых многогранников (см. рис. 78, б). Довольно легко доказать, что грани многогранников Дирихле перпендикулярны ребрам *многогранника Делоне* и наоборот. Каждой вершине разбиения Делоне соответствует многогранник Дирихле.

В физике твердого тела области Дирихле—Вороного принято называть ячейками Вигнера—Зейтца, или «сферами действия». Можно показать, что вершины многогранника Дирихле являются точками

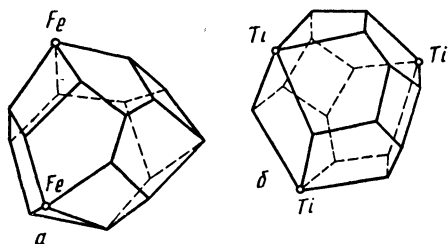


Рис. 79. Многогранники Дирихле вокруг атомов серы в пирите (а) и кислорода в рутиле (б)

пространства, наиболее удаленными от точек системы. Если эти точки составляют некоторую правильную систему в кристаллической решетке, занятую в кристалле атомами определенного сорта, то можно ожидать, что наиболее устойчивыми положениями атомов другого сорта будут вершины многогранника Дирихле. Действительно, на рис. 79 показано, что в вершинах многогранников Дирихле для систем точек, соответствующих центрам атомов S и O в структурах пирита FeS_2 и рутила TiO_2 , располагаются катионы (Галиулин, 1985).

Наконец наиболее примитивным элементом, с помощью которого можно заполнить без промежутков все кристаллическое пространство, служит *сфеноид* — неправильный тетраэдр¹.

В свое время на тетрагональные тетраэдры (плоские углы $54,75^\circ$, $54,75^\circ$, $70,5^\circ$, двугранные углы 60° , 60° , 90°) обратил внимание Е. С. Федоров и в связи с их свойством выполнять пространство выделил их в качестве «особых сфеноидов». Позже Н. В. Белов подчеркнул, что объемноцентрированную структуру можно целиком сложить из таких тетраэдров в шести положениях. Действительно, объемноцентрированную упаковку легко получить из кубической плотнейшей, сжимая ее вдоль одной из четверных осей при одновременном растяжении вдоль двух других. При такой деформации кубический октаэдр исходной упаковки превращается в тетрагональный октаэдр объемноцентрированной упаковки. У такого тетрагонального октаэдра появляются замечательные свойства: его тетрагональная ось в точности равна экваториальному

¹ Тетраэдром называют обычно правильный тетраэдр.

ребру и, кроме того, в отличие от кубического прототипа его можно получить простым складыванием четырех тетраэдров. Та же деформация сжимает тетраэдры плотнейшей кубической упаковки параллельно сохраняющейся четверной оси и расширяет в двух других направлениях, превращая их в «особые сфеноиды» Федорова. В итоге двум октаэдрам и четырем тетраэдрам в исходной упаковке будут отвечать 12 «особых сфеноидов» в элементарной ячейке. Их можно собрать в 3 тетрагональных октаэдра, которые в трех ориентациях полностью займут пространство. В свою очередь, каждый такой октаэдр легко собирается из двух уплощенных тетрагональных пирамид, приложенных основаниями друг к другу.

Таким образом, получается ряд многогранников (в порядке уменьшения их объема), из которых без промежутков выкладывается пространство: куб — 3 тетрагональных октаэдра — 6 тетрагональных пирамид — 12 тетрагональных тетраэдров (особых сфеноидов):

Если сфеноиды складывать по общему короткому ребру (двугранный угол 60°), то 6 сфеноидов укладываются в тупой ромбоэдр (рис. 80), диагональ которого равна его ребру. Еще Р. Ж. Гаюи знал, что 4 таких ромбоэдра укладываются в ромбо-

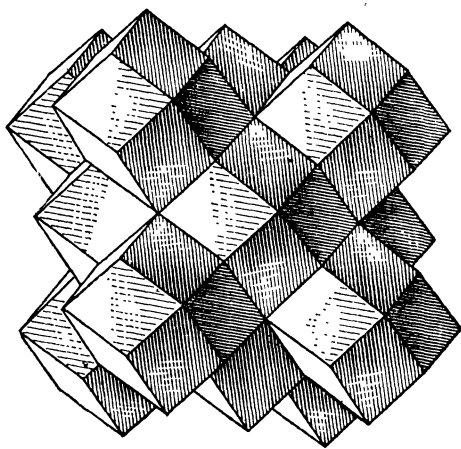


Рис. 80. Ромбоэдры, сложенные из шести сфеноидов, в структуре хизлевудита Ni_3S_2 . Заселены атомами никеля три из шести тетраэдров в каждом ромбоэдре

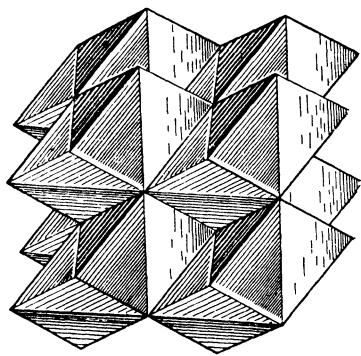


Рис. 81. Структура BiF_3 , в которой атомы висмута заселяют центры всех ромбододекаэдров, сложенных из четырех тупых ромбоэдров и выполняющих пространство

додэкаэдр (см. рис. 80). Последний, таким образом, состоит из 24 сфеноидов, и мы получаем другой ряд многогранников: ромбододекаэдр — 4 ромбоэдра — 6 тетрагональных октаэдров — 24 особых сфеноидов.

Н. В. Белов дал ряд интересных примеров устройства кристаллических структур из особых сфеноидов (1947). Так, ближайшее

окружение атомов в α -Fe или β -W (первая и вторая координационные сферы 8+6) образуют ромбододекаэдр. Его можно разделить на 24 элементарных особых сфеноида. Кубический мартенсит — пример объемноцентрированной структуры железа, в которой атомы углерода статистически распределены по всем сфеноидам. В Cr_3Si заселена половина сфеноидов (два из каждых четырех, составляющих три октаэдра элементарной ячейки); в Ni_3S_2 сфеноиды заселяются по другому принципу: три из шести тетраэдров, составляющих чередующиеся ромбоэдры (см. рис. 80). В куприте Cu_2O заселены центры половины всех возможных ромбоэдров элементарного куба, т. е. по два коротких ребра каждого сфеноида. В структуре VIF_3 катионами заселены центры всех F-ромбододекаэдров, выполняющих пространство (рис. 81).

ЛИТЕРАТУРА

Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 88—108.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 236—242.

Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. — М., 1986. — 229 с.

Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микроструктурология. — М., 1976. — 235 с.

Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров-Тисменко Ю. К. Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии. — М., 1983. — 158 с.

МОРФОТРОПИЯ И СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ

1. ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ И СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НИМИ

Каждая научная дисциплина располагает определенным набором понятий и определений. Наиболее крупные и общие понятия называются категориями. Химическая кристаллография передала кристаллохимии три крупнейших эмпирических обобщения, которые можно назвать категориями этой науки: морфотропию, полиморфизм, изоморфизм.

Морфотропией называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц. Например, сфалерит ZnS , троилит FeS , ольдгамит CaS принадлежат к трем различным структурным типам: сфалерита, никелина и галита соответственно. Изменение структуры вызвано заменой катиона при том же анионе и отношения атомных количеств катиона и аниона 1:1.

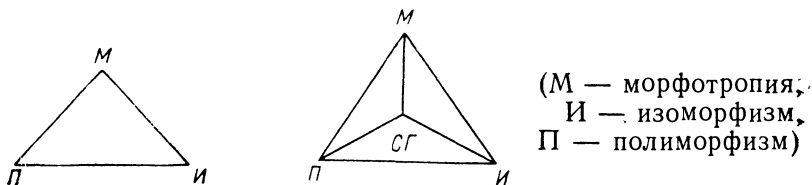
По существу, только морфотропия вполне соответствует духу закона Гаюи: химически различные вещества обладают и различным кристаллическим строением. Кристаллохимические закономерности, объединяемые понятиями изоморфизма и полиморфизма, ограничивают действие закона Гаюи. *Изоморфизм* — взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Например, сфалерит ZnS и метациннабарит HgS изоструктурны и изоморфны, так как возможно образование смешанных кристаллов (твердого раствора замещения) состава $(Zn, Hg)S$ с различным соотношением количеств Zn и Hg . *Полиморфизмом* называют изменение кристаллической структуры некоторого вещества при изменении термодинамических условий. Например, при высокой температуре ZnS стабилен в гексагональной структуре вюртцита, при низкой — в кубической сфалеритовой. Низкотемпературная форма HgS — тригональная киноварь.

В. М. Гольдшмидт указал на то, что при внешнем различии все три категории кристаллохимии связаны между собой взаимными переходами. Действительно, структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси (*изодиморфизм*). Так, при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор $(Zn, Cd)S$ имеет структуру сфалерита, а при больших его содержаниях $(Cd, Zn)S$ переходит в структуру вюртцита (гринокит). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение, при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твердого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона.

Относительные размеры структурных единиц изменяются и под

действием внешних факторов. Так, давление относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона. Поэтому полиморфизм можно рассматривать как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В. М. Гольдшмидтом, *автоморфотропией*. Следует помнить, однако, что эта трактовка не является исчерпывающей и не объясняет, например, полиморфизм простых веществ. Она, скорее, может служить иллюстрацией мысли Гольдшмидта о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии.

Наличие таких связей и взаимных переходов категорий кристаллохимии можно изобразить в виде треугольника



Современные знания в области кристаллохимии позволяют, по-видимому, дополнить его четвертой вершиной до тетраэдра. Этой четвертой вершиной служит СГ — *структурная гомология*, которую можно определить как существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда. Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры. Типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для пирротинов $Fe_{n-1}S_n$ ($n \geq 8$), уранинитов UO_{2+x} , оксидов титана Ti_nO_{2n-1} ($n=4-9$), молибдена Mo_nO_{3n-1} (фазы Магнели).

В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают. В качестве примера подобного совпадения можно указать на ряд фаз Лавеса $MgCu_2$ — $MgNi_2$ — $MgZn_2$, близко родственных по структуре. В некоторых типах полиморфизма структуры модификаций связаны друг с другом четкими гомологическими отношениями (см. гл. VII). Структурная гомология часто является также условием изоморфных замещений (см. гл. VI, разд. 8 и гл. VIII). Это в конечном счете ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии».

2. ИЗ ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОТРОПИИ

В 1870 г. П. Грот обратил внимание на то, что под влиянием

закономерного замещения химических составных частей некоторого ряда соединений в определенном месте наступает изменение кристаллической формы. Он обобщил эти наблюдения введением понятия морфотропии (буквально — поворот формы). Чтобы пояснить, о чем идет речь, приведем еще один типичный пример морфотропии. В ряду карбонатных минералов магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$, родохрозит $MnCO_3$, кальцит $CaCO_3$ кристаллизуются в структуре типа кальцита, а арагонит $CaCO_3$, стронцианит $SrCO_3$ и виверит $BaCO_3$ — в структуре типа арагонита. Значит, именно карбонат кальция, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода.

В дальнейшем особенно мюнхенская школа кристаллографов под руководством П. Грота в течение нескольких десятилетий накапливала и обрабатывала огромный фактический материал, который лег в основу пятитомной «Химической кристаллографии» Грота (1906—1919). В Берлине в те же годы плодотворно работал К. Ф. Раммельсберг, ученик и преемник Митчерлиха. Норвежский ученый В. Брёгер описал морфотропию в минеральных рядах, а в Англии А. Туттон провел очень точные исследования соотношений углов между гранями и оптических свойств с составом сульфатов.

Количественное изучение закономерностей морфотропии сильно продвинулось вперед благодаря введению понятия топических осей почти одновременно разными учеными: Ф. Бекке (1893), В. Мутманном (1894) и А. Туттоном (1893). Топические оси характеризовали размеры кристаллического тела, имеющего форму параллелепипеда и содержащего 1 моль вещества. Эти величины позволили разобраться в многочисленных примерах морфотропии, которые до того, по выражению А. Е. Арцруни (1893), как бы «складывались в чулан для ненужных и разнородных вещей».

Однако применение топических осей в химической кристаллографии продолжалось недолго, ибо появление рентгеноструктурного анализа (1912) сделало возможным прямое определение параметров элементарной ячейки кристаллического вещества. Основные закономерности морфотропии, которые вошли в современную теоретическую кристаллохимию, установлены в первые десятилетия после этого открытия и принадлежат в основном В. М. Гольдшмидту и его сотрудникам (1923—1927), П. Ниггли и его сотрудникам, особенно Ф. Лавесу (1930) и др. На их достижения опираются разработки современных исследователей.

3. КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРНОГО ТИПА

А. Правила Магнуса — Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)

Вместе с накоплением эмпирических фактов кристаллохимия обогащалась правилами и законами, определяющими условия стабильного существования кристаллической структуры (или ее фрагментов) того или иного типа. Очевидно, те же правила способны с определенной долей вероятности предсказать характер измене-

ния структуры при заданном изменении состава, т. е. указать место и тип морфотропного перехода.

На основании обобщения довольно ограниченного экспериментального материала Л. Полинг еще в 1928 г. вывел пять правил, или принципов, которым должны подчиняться стабильные структуры существенно ионных кристаллов: 1) расстояние катион — анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ — их отношением; 2) сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона; 3) устойчивость структуры снижается при наличии общих ребер и особенно граней КП; 4) высоковалентные и особенно мелкие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов; 5) число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

Первое из этих правил суммирует более ранние правила Магнуса (1922) — Гольдшмидта (1926), согласно которым КЧ катиона определяется тем отношением его радиуса к радиусу аниона, при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов. Эти отношения, найденные из простых геометрических соображений, приведены в табл. 33 для раз-

Таблица 33

Минимальные отношения ионных радиусов для разных КЧ

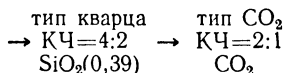
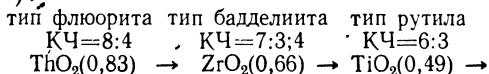
КЧ	КП	r_+/r_-	g
12	кубооктаэдр	1,000	2,000
9	центрированная по вертикальным граням тригональная призма	0,732	1,732
8	куб	0,732	1,732
8	квадратная антипризма	0,645	1,645
7	октаэдр с одной центрированной гранью	0,592	1,592
6	октаэдр	0,414	1,414
4	тетраэдр	0,215	1,215
3	треугольник	0,155	1,155

ных КЧ. Там же приведены значения $g = R/r_-$, где R — расстояние от центра полиэдра до его вершины (т. е. расстояние катион — анион), а r_- равно половине ребра полиэдра, т. е. расстояния анион — анион. Ясно, что значения g не зависят от выбора эффективных ионных радиусов. Можно отметить также, что $g = (r_+/r_-) + 1$.

Это правило намечает правильную тенденцию к уменьшению КЧ с уменьшением отношения r_+/r_- , но «критические» значения из табл. 33 не имеют смысла точных границ. Например, среди щелочных галогенидов со структурой типа NaCl (КЧ=6, октаэдр) целый ряд веществ (например, CsF, RbF, KF, RbCl) по этому критерию должны были бы кристаллизоваться в структуре типа CsCl (КЧ=8, куб) или даже давать плотнейшие упаковки одинаковых по размеру сфер (КЧ=12), а многие другие (например, LiCl, LiBr, LiI) — в структуре с КЧ=4.

Подобным образом этот подход предсказывает $KЧ=8$ для BaO , SrO , CaO , которые на самом деле имеют структуру типа $NaCl$. Среди оксидов щелочноземельных металлов только периклаз MgO «выбирает» разрешенную для него критериями Магнуса — Гольдшмидта структуру $NaCl$. Однако в других кислородных соединениях магний размещается не только в октаэдрах, но и в полиэдрах с иными $KЧ$: 8 (пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$) и 4 (благородная шпиль $MgAl_2O_4$).

Тем не менее использование «критических условий» Магнуса — Гольдшмидта позволило Полингу указать на важные случаи пограничного (неустойчивого) поведения некоторых катионов в кислородных соединениях. К ним относятся Al и B с отношениями $r_+/r_- = 0,4$ и $0,2$ соответственно. Действительно, в трех модификациях Al_2SiO_5 (кианите, андалузите и силлиманите) Al находится в КП с $KЧ=6,5$ и 4 . Бор одинаково охотно окружает себя как тремя лигандами (треугольник), так и четырьмя (тетраэдр). Подобным образом двуокись германия GeO_2 ($r_+/r_- \approx 0,4$) диморфна: она имеет полиморфные модификации со структурами кварца ($KЧ=4$) и рутила ($KЧ=6$). Таким образом, морфотропный ряд кислородных соединений с общей формулой MO_2 можно успешно рассмотреть с позиций критерия Магнуса — Гольдшмидта (r_+/r_- в скобках):



Дело обстоит не так просто в других морфотропных рядах. Выше уже говорилось, что в ряду $BaO - SrO - CaO - MgO$ только структура периклаза находится в соответствии с правилами Магнуса — Гольдшмидта, а CaO должен находиться на границе устойчивости структурного типа $NaCl$. Радиус Cd^{2+} близок к радиусу Ca^{2+} , поэтому монтепонит CdO имеет структуру типа $NaCl$ в соответствии с правилами устойчивости. Но цинкит ZnO при радиусе Zn^{2+} несколько большем, чем радиус Mg^{2+} , кристаллизуется в структуре типа вюртцита ($KЧ=4$) в противоречии с ожидаемой устойчивостью структуры типа $NaCl$.

Объяснение этого несоответствия заключается в том, что структуры с низкими $KЧ$ типа сфалерита — вюртцита ZnS или куприта Cu_2O ($4:2$) стабилизируются высокой долей ковалентности химической связи, когда проявляется ее направленный характер. На рис. 82 приведена диаграмма Филлипса, где поля устойчивости структур типа $NaCl$ и ZnS разделены линией, отвечающей степени ионности $0,785$. По этой причине правила устойчивости существенно ковалентных кристаллов будут рассмотрены отдельно.

Особое место в морфотропных рядах занимают слоистые структуры. Они возникают обычно при высокой поляризуемости аниона, когда его несимметричное ближайшее окружение индуцирует

анионный диполь и дает дополнительную энергию взаимодействия — энергию анионной поляризации (см. гл. III, разд. 8). Действительно, фториды и оксиды редко образуют слоистые структуры из-за низкой поляризуемости аниона, но хлориды, бромиды, сульфиды и особенно йодиды и теллуриды обычны в слоистых кристаллических структурах (например, структурные типы CdI_2 , $CdCl_2$, MoS_2 , $FeCl_3$ и т. п.). Особенно характерна слоистость для гидроксидов в связи с тем, что гидроксил OH^- имеет постоянный диполь: брусит $Mg(OH)_2$, гиббсит $Al(OH)_3$, хэггит $V_2O_2(OH)_3$ и т. п. Бруситовые и гиббситовые слои, связывающие в трехэтажных пакетах кремнекислородные слои, являются причиной хорошо известной способности слюд расщепляться на тонкие пластинки.

Для гидроксидов типа АХ Ф. Гунд теоретически предвидел возможность образования слоистых структур, и в 1933 г. была экспериментально найдена тетрагональная слоистая структура $LiOH$. Эффективный размер гидроксил-иона OH^- очень близок к радиусу F^- . Поэтому отношение r_+/r_- для $LiOH$ и LiF практически одинаковы и предсказание типа структуры в этом случае становится неоднозначным. Иначе говоря, наличие постоянных диполей, склонность к поляризуемости анионов, зависимость радиусов ионов от многих факторов и частичная ковалентность химической связи являются причинами, осложняющими простое применение правил Магнуса — Гольдшмидта.

Второе правило Полинга — так называемое электростатическое правило валентностей — считается наиболее важным из пяти, поэтому рассмотрим его отдельно в разд. 4. Третье и четвертое правила Полинга тесно связаны между собой и имеют прямое отношение к тому факту, что появление общих ребер и особенно граней КП приводит к сильному уменьшению расстояний между катионами, находящимися в их центрах. Так, расстояния между центрами октаэдров с общими вершинами, ребрами и гранями относятся как 1:0,71:0,58, а тетраэдров соответственно 1:0,53:0,33. При столь значительном сближении резко возраста-

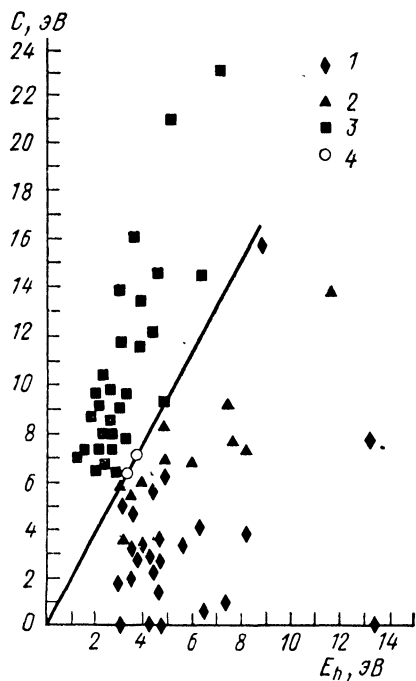


Рис. 82. Диаграмма Филлипса в координатах ионной C и ковалентной E_h составляющих ширины запрещенной зоны. Структуры:

1 — алмаз, сфалерит, 2 — вюртцит, 3 — поваренная соль $NaCl$, 4 — $NaCl/ZnS$

ют силы отталкивания между катионами, что делает структуру неустойчивой. По этой причине SiO_4 -тетраэдры связываются друг с другом только вершинами. Более крупные TiO_6 -октаэдры могут иметь по два (рутил), три (брукит) и четыре (анатаз) общих ребра, но только рутил является стабильной модификацией TiO_2 .

В силикатах с отношением $\text{O/Si} \geq 4$ SiO_4 -тетраэдры не имеют общих вершин. Исключения наблюдаются в случае смешанных анионных радикалов, в которых кроме кремния участвуют мелкие и высокозаряженные катионы другого сорта. Так, в структуре боросиликата данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{O/Si}=4$) встречены двоянные по общим вершинам SiO_4 - и BO_4 -тетраэдры; диортогруппы Si_2O_7 и B_2O_7 , чередуясь друг с другом, образуют общий каркас этой структуры.

Если КП вокруг катионов с большим зарядом все-таки вынуждены иметь общие ребра или грани, то отталкивание между ними ведет к деформации КП, при которой расстояние между катионами было бы как можно больше. Это достигается за счет уменьшения длины общих ребер КП. Известно, что стандартная длина ребра правильного кислородного октаэдра в оксидах и силикатах составляет 2,7—2,9 Å, т. е. приблизительно равна удвоенному значению ионного (или ван-дер-ваальсового) радиуса кислорода. Но длина ребер октаэдров в корунде Al_2O_3 , которые окаймляют общешерстчатые между ними грани, уменьшается почти до 2,5 Å.

Электростатическая природа этих эффектов иллюстрируется рис. 83, а, где показана зависимость электростатической энергии решетки рутила TiO_2 как функции отношения осей c/a тетраго-

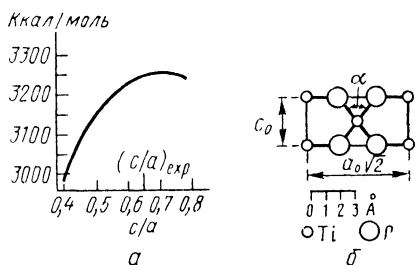


Рис. 83. Электростатическая энергия структуры типа рутила как функция величины отношения c/a (а); сечение элементарной ячейки рутила (110) (б). Изменение угла α обуславливает изменение величины c/a

нальной ячейки. Если бы кислородные октаэдры были правильными, то c/a было бы равно 0,586. Опыт дает $c/a=0,644$, а максимум электростатической энергии соответствует $c/a=0,721$.

На рис. 83, б показано, что увеличение c/a достигается при уменьшении угла α в результате отталкивания между Ti^{4+} и соответствующего стягивания ионов кислорода на общем ребре. Отношению $c/a=0,721$ отвечало бы очень короткое расстояние O—O около 2,4 Å. Отталкивание между ионами кислорода, резко возрастающее при их сближении, препятствует этому, и устанавливается компромиссное расстояние O—O , составляющее около 2,5 Å.

Третье и четвертое правила Полинга, строго говоря, относятся только к КП вокруг ионов с заполненной оболочкой типа инертно-

го газа. Незаполненные оболочки ионов переходных металлов составляют возможность для металл — металл валентных взаимодействий, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Поэтому многие переходные металлы в соединениях типа AX склонны кристаллизоваться в структуре типа NiAs, в которой октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани (см. рис. 68). Следующий морфотропный ряд иллюстрирует сказанное: MgS—FeS—CoS—MnS—CaS. Найнинджерит MgS имеет структуру типа NaCl, а пирротин FeS и джайпурит CoS с очень близкими отношениями r_+/r_- — структуру типа NiAs. Ольдгамит CaS с большим значением r_+/r_- тем не менее снова «предпочитает» структуру NaCl. Образование непрерывных «стержней» со связями Me—Me, проходящими через всю структуру, хорошо объясняет магнитные (ферромагнетик) и электрические (проводник) свойства пирротина (см. рис. 68, б). Такие связи типичны для переходных металлов с незаполненными электронными оболочками, и поэтому они часто образуют структуру пирротина. Интересно, однако, что алабандин MnS имеет структуру типа NaCl, а две нестабильные модификации MnS — структуры типа сфалерита и вюртцита. Отсутствие структуры типа NiAs для MnS находит объяснение в том, что Mn^{2+} обладает наполовину заполненной d^5 -оболочкой, которая по правилу Гунда представляет собой устойчивую конфигурацию, и поэтому соседние атомы Mn не стремятся обобществить свои d -электроны за счет образования связей металл — металл.

Пятое правило Полинга иногда называют «правилом экономичности» (парсимонии). Оно имеет столь большое число исключений, что, по мнению Н. В. Белова, от него приходится отказаться. Примерами таких исключений являются четыре (!) неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции Fe^{III} в синтетическом гранате $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$ и т. п.

Итоговое эмпирическое обобщение многочисленных наблюдений над атомным строением существенно ионных кристаллов выражено В. М. Гольдшмидтом в форме «основного закона кристаллохимии»: структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Б. Правила Юма — Розери, Гримма — Зоммерфельда, Пирсона и др. (ковалентные кристаллы)

Другая группа правил определяет условия устойчивости структурных типов ковалентных и существенно ковалентных кристаллов. Для них, в отличие от ионных кристаллов, ведущим фактором становится направленность химических связей, которая обусловливает как КЧ, так и геометрическую конфигурацию ближайшего окружения — тип КП.

В качестве меры направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число \bar{n} самых наружных занятых электронных оболочек. По мере увеличения \bar{n} атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность. Однако это свойство зависит не только от \bar{n} , но и от разности электроотрицательностей атомов — партнеров $\Delta\chi$. По мере возрастания $\Delta\chi$ связи становятся все более ионными, т. е. ненаправленными, вне зависимости от величины \bar{n} . На диаграмме \bar{n} — $\Delta\chi$ (рис. 84) четыре важнейших структурных типа MX — B2 (CsCl) B1 (NaCl), B3 (сфалерит), B4 (вюртцит) — занимают свои поля. Правее и выше (большие \bar{n} и $\Delta\chi$) находится область стабильности B2 (CsCl) — структуры с высокими КЧ (8:8) и ионностью связи, левее и ниже других (малые \bar{n} и $\Delta\chi$) — область стабильности B3 (сфалерит) с низкими КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи. На рис. 85 показаны аналогичные соотношения для структурных типов MX_2 .

Ранее (см. гл. III) уже упоминалось правило Юма — Розери, согласно которому КЧ в структурах простых ковалентных веществ (IV—VII группы Периодической системы) равно $8 - N$, где N — номер группы. В отношении бинарных соединений MX с существенно ковалентной связью X. Гримм и А. Зоммерфельд в 1926 г. отметили особую устойчивость структуры типа сфалерита

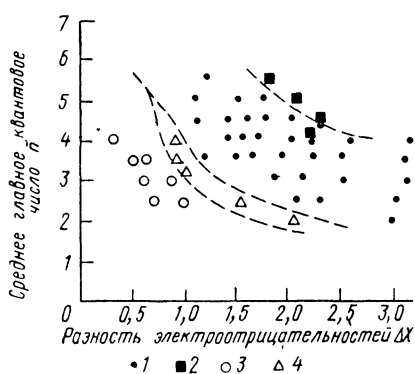


Рис. 84. Диаграмма Музера — Пирсона для соединений MX :

1 — структура NaCl (B1); 2 — структура CsCl (B2); 3 — структура сфалерита; 4 — структура вюртцита

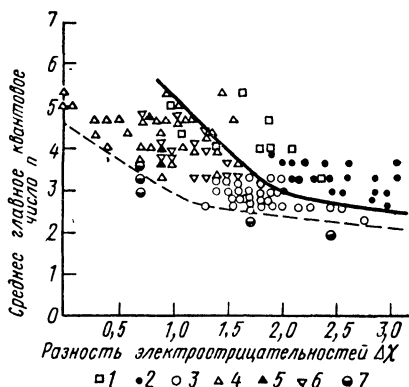


Рис. 85. Диаграмма Музера — Пирсона для MX_2 . Структурные типы:

1 — котуннит PbCl_2 , 2 — флюорит, 3 — рутил, 4 — CdI_2 , 5 — MoS_2 , 6 — CdCl_2 , 7 — GeS_2 и различные модификации SiO_2 . КЧ катионов уменьшаются от 9 до 4 в этом ряду

(вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$. Другими словами, атомы M и X так расположены в Периодической системе, что атом M на столько клеток предшествует атомам IV группы Si , Ge , Sn , на сколько клеток позади них расположен атом X ¹.

¹ Правило Гримма — Зоммерфельда не выполняется для соединений переходных металлов. Так, TiC и ScN имеют структуру типа NaCl , а не ZnS .

В более общей форме правило Гримма — Зоммерфельда можно выразить как $n_e/m=4$, где n_e — число валентных электронов, а m — число атомов на формулу соединения. Отношение n_e/m можно назвать также «концентрацией валентных электронов». Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными σ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона. Примечательно, что величина межатомного расстояния в таких изоэлектронных рядах ($\Sigma Z = \text{const}$) почти не зависит от того, в какой группе данного пе-

Таблица 34

Межатомные расстояния в кристаллах со структурой алмаза-сфалерита (в скобках сумма радиусов)

ΣZ кристалл	$R, \text{ \AA}$	ΣZ кристалл	$R, \text{ \AA}$
28 { AlP	2,35 (2,25)	82 { CuI	2,62
Si	2,35 (2,40)		ZnTe
46 { CuCl	2,34 (2,35)	100 { GaSb	2,64
	ZnS		2,35 (2,35)
GaP	2,35 (2,30)	CdTe	2,805
	CuBr		2,46 (2,45)
ZnSe	2,45 (2,50)	β -Sn	2,810
64 { GaAs	2,44 (2,45)		
	Ge	2,45 (2,50)	

риода находятся атомы М и Х (табл. 34). Оно хорошо передается суммой ковалентных радиусов.

Дальнейшим обобщением правила октета для существенно ковалентных соединений типа M_kX_l , обычно обладающих полупроводниковыми свойствами, является правило Музера — Пирсона (1960):

$$n_e/l = 8 - b,$$

где l — число анионов, b — число связей, образуемых между одноименными атомами. Например, в тетрагональной фазе ZnP_2 имеются спиральные цепочки из атомов Р. Следовательно, каждый атом Р связан с двумя другими и $b=2$ (каждая связь принадлежит данному атому наполовину). Правило выполняется при $n_e=12$, $l=2$.

Обобщенному правилу Пирсона для сложных соединений можно придать следующий вид:

$$\frac{n_e + n_{XX} - n_{MM}}{l} = 8.$$

Здесь n_e — сумма валентных электронов всех атомов в химической формуле соединения, n_{XX} — число электронов, участвующих в связях анион — анион, n_{MM} — число электронов, образующих

связи катион — катион или остающихся на неподеленных L -парах. Например в галените PbS из четырех валентных электронов Pb два остаются в качестве неподеленной пары. Значит, $n_e=6+4=10$, $n_{ХХ}=0$, $n_{ММ}=2$, $l=1$, и правило выполняется. Для кристалла In_2Te_3 $n_e=24$, $n_{ХХ}=n_{ММ}=0$, $l=3$, и правило Пирсона также действует.

Иные варианты правила октета для тетраэдрических структур халькогенидов дал Б. Партэ (1972):

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

где b_L — число неподеленных пар и

$$n_e/l = 8(k/l)b_{ММ} + b_{ХХ},$$

где k — число катионов, l — число анионов, $b_{ММ}$ и $b_{ХХ}$ — числа связей катион — катион (и неподеленных электронных пар катионов) и анион — анион. При $n_e/m=4$ $b_L=0$ и первое правило Партэ переходит в правило Гримма — Зоммерфельда для «нормальных» тетраэдрических структур. При $4 < n_e/m \leq 6$ появляются дефектные тетраэдрические структуры. Например, $ZnIn_2S_4$ ($n_e/m=4,57$) имеет дефектную тетрагональную структуру типа халькопирита $CuFeS_2$ ($Cu_2Fe_2S_4$), в которой остается вакантной одна из четырех тетраэдрических катионных позиций. Если $n_e/m > 6$, то образуются молекулярные структуры.

Свое второе правило Партэ применил к так называемым полианионным и поликатионным соединениям, в которых помимо частично ионных связей катион — анион возникают и предельно ковалентные связи анион — анион и катион — катион. При $n_e/l=8$ образуются нормальные валентные соединения, взаимодействия анион — анион и катион — катион отсутствуют ($b_{ХХ}=b_{ММ}=0$). 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. Тип связи по той классификации, которая была дана в гл. III, в этом случае ближе всего к донорно-акцепторной разновидности ковалентного взаимодействия.

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» гагтелью Sb_2 . Структура карбида кальция CaC_2 ($n_e/l=5$) содержит молекулярные группы C_2 .

В другом случае, когда $n_e/l > 8$, возникает общий «избыток» электронов для завершения по донорно-акцепторному механизму анионной оболочки и возможно образование катион — катионных связей. Типичным примером является миллерит NiS ($n_e/l=16$, если считать валентной всю незавершенную d -подоболочку никеля). В структуре миллерита КЧ никеля 5, а КП — полуктаэдр. Такие полуктаэдры объединяются по три своими квадратными основаниями в бесконечные «пустые» внутри каналы тригонального

сечения (рис. 86). По образному выражению Н. В. Белова, атомы Ni «выглядывают» из оснований полуюктаэдров 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. Именно на это обстоятельство обратил внимание Н. В. Белов, который предложил так называемые «числовые законы» строения сульфидов и сульфосолей (1973—1976). Согласно этим правилам, наиболее устойчивыми являются 18-электронные «криптоновые» и «ксеноновые» оболочки катионов, которые формируются по донорно-акцепторному механизму. Так, в предыдущем примере с миллеритом образование Ni—Ni-связей обязано стремлению атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. В этой структуре КЧ Ni и S равны 5. Мысленно завершим сначала 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 вместо требующихся пяти. Это вынуждает атомы металлов образовывать кластеры из троек Ni, чтобы восполнить недостаток электронов для завершения своих оболочек. Свообразные «объемные» кластеры образуются атомами Ni, находящимися в тетраэдрическом окружении в структурах хизлеудита Ni_3S_2 , орегонита Ni_2FeAs_2 и пентландита Ni_9S_8 . В последнем, например, металлический кластер создается путем «прилипания» восьми NiS_4 -тетраэдров к пустому октаэдру, внутри которого и размещается 8-ядерный кластер.

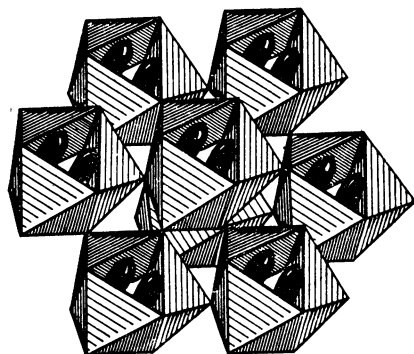


Рис. 86. Ромбоэдрическая упаковка троек из Ni-полуоктаэдров в миллерите, атомы Ni «выглядывают» из их оснований в пронизывающие структуру каналы и объединяются в металлические тройки

Типична кластеризация атомов Fe в пирротине Fe_7S_8 , 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. В минералах таллахите $Cu_9Fe_8S_{16}$, мойхуките $Cu_9Fe_9S_{16}$ образуются смешанные Cu-, Fe-кластеры.

Другое «число» Белова — 13 (14). 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+} . Поэтому для Fe^{3+} достаточно только четырех донорных пар электронов, что и осуществляется в халькопирите $Cu^I Fe^{III} S_2$, где Fe^{III} находится в тетраэдрической координации. Н. В. Белов считал, что стремление к 13 электронам объясняет частое для Cu^{II} и Ag^{II} $KЧ=2$. Добавление двух пар донорных электронов к собственным девяти d -электронам этих металлов достаточно для достижения 13-электронной оболочки.

Своеобразны соотношения между структурным типом пирита FeS_2 (см. рис. 73) и слоистыми структурами типа молибденита MoS_2 (см. рис. 72) и CdI_2 (см. рис. 69) для существенно ковалентных халькогенидов. В. М. Гольдшмидт заметил еще в 1931 г., что соединения MX_2 кристаллизуются в слоистой структуре, если металлический радиус атома M относительно велик, а если он меньше 1,35 Å, 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 .

Сейчас можно добавить к этому, что электронная концентрация для кристаллов со структурой пирита обычно меньше, чем для слоистых кристаллов. Это иллюстрируется сопоставлением соединений платины: PtS_2 , $PtSe_2$ и $PtTe_2$ ($n_{el}=11$) кристаллизуются в слоистых структурах, тогда как PtP_2 , сперрит $PtAs_2$, геверсит $PtSb_2$ ($n_{el}=10$) — в структуре типа пирита. Относительный недостаток валентных электронов во втором случае приводит к образованию псевдомолекулярных анионных группировок P_2 , As_2 , Sb_2 .

Наоборот, относительный избыток валентных электронов катиона ведет к появлению катионных группировок. Такова структура «антипирита» (по Н. В. Белову) $InSe$, в которой гантели In_2 находятся внутри тригональных призм из атомов Se . Кристаллохимическая формула этого соединения $[In_2]Se_2$, а его структура аналогична слоистой структуре молибденита MoS_2 (см. рис. 72), в которой на местах одиночных атомов Mo размещаются двухъядерные кластеры In_2 .

Особое место занимает кристаллохимия существенно ковалентных соединений с неполновалентными катионами: Pb^{II} , Tl^I , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} . В этих валентных состояниях последние обладают одной неподеленной парой электронов — L -парой. Не участвуя непосредственно в образовании связи, L -пара тем не менее принимает участие в гибридизации валентной оболочки, т. е. в большинстве случаев приобретает направленный в пространстве характер и по этой причине становится стереохимически активной. В меньшей мере это относится к более тяжелым катионам (Tl^I , Pb^{II} , Bi^{III}), L — пара которых чаще всего не имеет определенной пространственной локализации и стереохимически инертна.

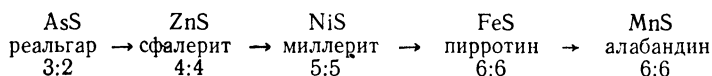
Как упоминалось в гл. III, L -пары выступают как некие аналоги отрицательно заряженных лигандов, занимающие определен-

ное пространство. Их эффективный объем соизмерим с объемом таких мелких анионов, как F^- или O^{2-} . По этой причине L-пары отталкиваются друг от друга и от других отрицательно заряженных лигандов, стремясь занять по возможности наиболее удаленное положение. Их можно изобразить в качестве достраивающих КП лигандов, например, тройная «зонтичная» координация As, Sb, Bi может формально рассматриваться как тетраэдрическая YLX_3 , где Y — As, Sb, Bi, X — S и ее аналоги, L — неподеленная пара, занимающая четвертую вершину тетраэдра. Если атомы Y имеют $KЧ=5$ и КП — полуоктаэдр, то L-пара направлена от основания полуоктаэдра в мнимую шестую вершину октаэдра, и координацию можно изобразить в виде YLX_5 .

Рассмотренные выше комплексы входят в состав сульфосолей, которые составляют почти половину известных сейчас природных халькогенидов (более 100 минеральных видов). Они могут выступать как в изолированном виде, так и конденсироваться в более сложные сульфосолевые комплексы — цепочки, ленты, слои.

Сульфосоли с островными изолированными группами YS_3 зонтичного строения — так называемые тетраэдрические сульфосоли, к ним относятся, например, блеклые руды: теннантит $Cu_{12}As_8S_{12}$ и тетраэдрит $Cu_{12}Sb_8S_{12}$. В сфалеритоподобном каркасе блеклых руд по сравнению со сфалеритом часть атомов серы «пропущена» и четверть тетраэдров замещается на условные тетраэдры YLS_3 . На элементарную ячейку блеклых руд приходится 32 тетраэдра, восемь из которых дефектные YLS_3 ; формула такой ячейки имеет вид $Cu_{24}Y_8L_8S_{24}$. Мнимые L-вершины собраны в структуре в тетраэдрические четверки и образуют в каркасе крупные полости, по две на ячейку (Белов, Годовиков, Бакакин, 1982).

Несмотря на всю сложность проблемы стабильности структурных типов, эмпирические «числовые» правила позволяют по крайней мере в рамках теории направленных валентностей и модели валентного состояния атома понять причины изменения кристаллической структуры, например в морфотропном ряду MS:



Структура реальгара AsS состоит из изломанных кольцевых молекул As_4S_4 , в которых каждый атом As связан не только с двумя атомами S, но и с другим атомом As. Итак, $KЧ(As)=3$, $KЧ(S)=2$ в полном соответствии с правилом Юма — Розери. Структура ZnS — типичный пример действия правила Гримма — Зоммерфельда. Структуры миллерита NiS и пирротина FeS подчиняются «числовому закону 18» Н. В. Белова, а алабандин MnS со структурой типа NaCl — «числовому закону 13».

В. Правила «электронной концентрации» для интерметаллических соединений

Если рассмотреть серию соединений некоторого типичного металла, например Mg, с элементами всех групп Периодической системы, то можно сделать определенные выводы относительно кристаллических структур, характерных для каждого из столбцов табл. 35.

Правее линии Цинтля, проходящей между III и IV группами, находятся соединения, построенные по обычным валентным пра-

Таблица 35

Состав и структурные типы соединений MgX_n

Группы X	I	II	III	IV	V	VI	VII
Примеры соединений Mg	Mg_2Cu $MgCu_2$	$MgZn_2$ $MgCd_2$ $MgCd$	Mg_4Al_3 Mg_3Tl_2 $MgTl$	Mg_2Si	Mg_3Bi_2	MgO $MgTe$	MgF_2 MgI_2
Кристаллические структуры	электронные соединения			анти-флюорит	анти- La_2O_3	$NaCl$ ZnS	рутил CdI_2

вилам и кристаллизующиеся в структурах, типичных для ионно-ковалентных соединений. Слева от линии Цинтля находятся интерметаллические соединения, состав которых обычно не подчиняется валентным правилам и структуры которых определяются «электронной концентрацией» — отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке структуры.

В 1926 г. В. Юм-Розери заметил, что образование тех или иных структур интерметаллических соединений и сплавов подчиняется определенным закономерностям, связанным с электронной концентрацией; β -фазы с объемноцентрированной кубической решеткой и β' -фазы с примитивной кубической решеткой (тип $CsCl$) образуются при электронной концентрации, близкой к $3/2$, фазы типа γ -латуней — при $\sim 21/13$, а ϵ -фазы с гексагональной плотноупакованной структурой — при $\sim 7/4$. Некоторые затруднения возникают в связи с оценкой числа валентных электронов атомов переходных металлов и редкоземельных элементов с переменной валентностью. В большинстве случаев приходится считать это число равным 0, иногда 1 или 2. Например, в сплавах $Mn-Zn$ числа валентных электронов $Mn=0$, $Zn=2$, β -фаза существует при составе $MnZn_3$ и электронной концентрации 1,50, γ -фаза при содержании Zn от 78 до 84 ат. % и электронной концентрации — 1,56—1,68 (идеальное значение для γ -фазы 1,62), ϵ -фаза возникает при составе $MgZn_7$ (1,75).

В 1934 г. Г. Джонс объяснил эти факты на основе зонной теории энергетической структуры металлов. В соответствии с ней

электроны проводимости, обладающие некоторым импульсом \vec{p} , ведут себя аналогично рентгеновским лучам с длиной волны $\lambda = h/p$, которые распространяются в направлении вектора \vec{p} . Следовательно, они отражаются от атомных плоскостей при выполнении соотношения Брэгга — Вульфа ($n\lambda = 2d \cos \alpha$). Это означает, что в данном кристалле отсутствуют электроны с «запрещенными» энергиями, удовлетворяющими указанному соотношению.

Валентные электроны с наименьшим импульсом и наибольшей длиной волны должны испытывать отражение от плоскостей с наибольшими значениями межплоскостного расстояния d (и наибольшей ретикулярной атомной плотностью). Для объемно-центрированной решетки (структура β -фазы) это плоскости ромбододекаэдра (110). Расчеты показывают, что отражение электронов от плоскостей (110) наступает при достижении числа электронов в ячейке, равного 3, или предельной электронной концентрации 1,5. Когда она превысит 1,5, т. е. наступит переполнение первой зоны, должен произойти переход в структуру типа γ -латуни.

Фазы Лавеса AB_2 (например, $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$) образуются при электронной концентрации около 1,3. Они имеют очень компактные кристаллические структуры: $KЧ(A) = 16(4A + 12B)$, $KЧ(B) = 12(6B + 6A)$. Интересно, что расстояния между атомами одного сорта $A-A$ или $B-B$ в этих фазах обычно даже несколько меньше, чем в кристаллах соответствующих химических элементов. По Н. В. Белову (1947), для фаз Лавеса с плотной упаковкой сферических частиц характерно отношение объемов атомов $A : B = 2 : 1$, т. е. отношение радиусов $r_A : r_B = \sqrt[3]{2} : 1 = 1,26$. И действительно, фазы Лавеса образуются при соотношении атомных радиусов A и B в узком интервале 1,1–1,3.

4. ЛОКАЛЬНЫЙ БАЛАНС ВАЛЕНТНОСТЕЙ (ВТОРОЕ ПРАВИЛО ПОЛИНГА)

Второе правило Полинга — один из фундаментальных принципов кристаллохимии: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы:

$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / v_i, \quad (55)$$

где z^- — заряд аниона, v_i — валентное усилие i -катиона, равное отношению его заряда z_i^+ к $KЧ(v_i)$.

Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно. Рассмотрим его на примере перовскита $CaTiO_3$. Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен двумя Ti^{4+} ($KЧ=6$) и четырьмя Ca^{2+} ($KЧ=12$), валентные усилия которых равны $v_{Ti} = 4/6 = 2/3$ и $v_{Ca} = 2/12 = 1/6$. Сумма $\sum_i v_i = 2 \left(\frac{2}{3} \right)$

$+ 4 \left(\frac{1}{6} \right) = 2$ точно соответствует заряду аниона.

Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур. Оно может служить также для контроля правильности определения кристаллической структуры. Л. Полинг считал, что для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от предсказаний его правила не превышают $\pm 10\%$ и встречаются редко, но они могут быть больше для полученных в лаборатории кристаллов, среди которых нередки метастабильные и просто неустойчивые.

В первоначальной формулировке Полинга валентные усилия катиона распределяются поровну между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион — анион. Строго говоря, это верно только для правильных КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны. Для искаженных КП валентные усилия катиона должны распределяться между анионами не равномерно, а каким-то образом зависеть от величины расстояния катион — анион.

Еще в конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (цоизит, баделлит), что «недо-сыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», наоборот, более длинными. Позже появились попытки (Пятенко, 1970—1972; Браун, Шэннон, 1973), количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием в форме

$$v = k/R^\lambda, \quad (56)$$

где λ — эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Параметр k находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду:

$$k = z_i^+ / \sum_j (1/R_{ij}^\lambda)^j.$$

В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%.

Рассмотрим применение детализированного таким образом второго правила Полинга на примере соединений $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$, принадлежащих структурному типу пирохлора (Пятенко, 1970). В этой структуре КЧ(A) = 8, КЧ(B) = 6. Атомы кислорода занимают две позиции — O1 и O2. На каждом атоме O1 сходятся только четыре восьмивершинника вокруг атомов A^{2+} ($v=2/8$), а каждый O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ($v=2/8$) и двум октаэдрам ($v=5/6$). Формальный баланс валентностей в соответствии с первоначальным вариантом правила Полинга дает сумму валентных усилий катионов на O1 только $4(2/8)=1$, а на $O2-2(2/8)+2(5/6)=2,17$ вместо 2. Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.

Решение этой задачи можно найти, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора. Все шесть расстояний В—О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией $\bar{3}m$. Следовательно, $v(\text{В})$ остается равным 5/6. Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ два расстояния Cd—О1 равны 2,25 Å, а остальные шесть расстояний Cd—О2 составляют 2,73 Å. С учетом того, что в зависимости (55) величина λ для Cd равна 6, найдем, что валентное усилие в связи Cd—О1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd—О2 только 0,16. С этими v_i сумма валентных усилий на О1 составит $4 \cdot 0,52 = 2,08$, а на О2— $2(0,16) + 2(5/6) = 1,99$. Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.

Любопытно, что если место Cd в структуре пирохлора занимает более электроотрицательный атом Hg, для которого $\lambda = 7$, перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше ($\Delta R = 0,36$ Å вместо 0,48 Å). Наоборот, в случае более электроположительных атомов Ca ($\lambda = 3$) в А-позиции локальный баланс достигался бы лишь при $\Delta R \sim 1$ Å. Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими стерическими препятствиями, и кристаллизация $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в структурном типе пирохлора оказывается невозможной. Постоянное присутствие в природных пирохлорах Na и Ca компенсируется одновременным замещением О на F, что требует меньших значений v катионов.

Хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, можно думать, что условие локального баланса валентностей должно быть еще более сильным для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $v_{\text{Zn}} = 1/2$ и $\sum v = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$, что равно валентности S, как требует правило.

Однако в этих случаях, по существу, более правильно использовать не валентное усилие катиона, а порядок (кратность) ковалентной связи. Самое простое, хотя и не самое строгое, определение порядка связи есть отношение валентности к координационному числу. Тогда порядок связи в структуре сфалерита $k = 1/2$, и правило Полинга вновь будет выполняться.

В случае существенно ковалентных кристаллов со сложными структурами, в которых межатомные расстояния оказываются различными даже между атомами одного сорта, для расчета порядка связи k в зависимости от ее длины R_k можно применить уравнение Полинга, например, в следующем виде для металлических кристаллов:

$$R_1 - R_k = 0,30 \lg k,$$

где R_1 — длина связи с кратностью $k = 1$. В табл. 36 приведены результаты расчета порядков связей в структуре Sb_2Se_3 (Тайдес-

велл и др., 1957) при выборе $R_1(\text{Sb—Se}) = 2,63 \text{ \AA}$. Можно видеть, что кристаллографически различные атомы Sb и Se обнаруживают постоянные валентности 3 и 2, равные приблизительно сумме кратностей связей для каждого из них, причем некоторый вклад в локальный баланс дают и соседи, расположенные от центрального атома примерно на 40% дальше, чем ближайшие.

Условие локального баланса валентностей может служить хорошим критерием выбора КЧ в тех случаях, когда приходится

Таблица 36

Локальный баланс валентностей в кристалле Sb_2Se_3

Атом	Лиганд	$R_k^*, \text{ \AA}$	k
Sb 1	Se 2	2,66(2)	0,89
	Se 3	2,66(1)	0,89
	Se 1	3,22(2)	0,10
	Se 2	3,26(1)	0,09
	Se 3	3,74(1)	0,01
			$\Sigma = 2,97$
Sb 2	Se 1	2,58(1)	1,21
	Se 3	2,78(2)	0,56
	Se 1	2,98(2)	0,26
	Se 2	3,46(2)	0,04
			$\Sigma = 2,93$
Se 1	Sb 2	2,58(1)	1,21
	Sb 2	2,98(2)	0,26
	Sb 1	3,22(2)	0,10
			$\Sigma = 1,93$
Se 2	Sb 1	2,66(2)	0,89
	Sb 1	3,26(1)	0,09
	Sb 2	3,46(2)	0,04
			$\Sigma = 1,95$
Se 3	Sb 1	2,66(1)	0,89
	Sb 2	2,78(2)	0,56
	Sb 1	3,74(1)	0,01
			$\Sigma = 2,02$

* Цифра в скобках — число одинаковых связей.

иметь дело с сильно искаженным КЧ и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний. Приведем пример использования такого критерия. Нетрудно проверить, что вошедшая в справочники и учебники кристаллохимическая формула фергюссонита $\text{Y}^{[8]}\text{Nb}^{[4]}\text{O}_4^{[3]}$ при КЧ (Nb) = 4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила Полинга. Однако Ю. А. Пятенко показал (1972), что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ(Nb) = 6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ(Nb) = 4 (табл. 37). Этот выбор, конечно, меняет и среднее КЧ(O): оно становится 3,5 вместо 3.

Г. Донней и Р. Альманн (1970) предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения v_i для разных КЧ, отложенные против соответствующих значений ионного радиуса r_i (см. табл. 21). Сказанное иллюстрируется рис. 87 для K^+ и O^{2-} . Полученные таким

Таблица 37

Локальный баланс валентных усилий на анионах в структуре фергюссонита при КЧ (Nb) = 4 и КЧ (Nb) = 6 (в скобках)

Анион	$v(Y^{3+})$	$v(Nb^{5+})$	Σv_i	Δ
O1	0,39+0,34	{ 1,12(4) 0,98+0,31(6)	1,85 2,02	0,15 0,02
O2	0,37+0,40	{ 1,38(4) 1,21(6)	2,15 1,98	0,15 0,02

способом $r_{\text{макс}}$ равны 1,88 и 1,45 Å соответственно. Значит, расстояние К—О=3,33 Å является критическим рубежом, который ограничивает первую координационную сферу. Замечено также, что эти критические значения в среднем на 0,25 Å меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов (см. гл. IV, разд. 1, г) и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

5. ФАКТОР ТОЛЕРАНТНОСТИ И МОДЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ГОЛЬДШМИДА

Геометрические правила Магнуса — Гольдшмидта указывают условия образования устойчивого КП из двух различных по размерам ионов. Только для простых бинарных соединений они совпадают с геометрическими критериями устойчивости структурного типа.

Если кристалл состоит из КП разного сорта, то ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом. Пример решения такой задачи привел В. М. Гольдшмидт (1927) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита. Она имеет кубическую или псевдокубическую ячейку (рис. 88). Ионы А расположены в ее вершинах, В — в центре, а X — в центре граней; КЧ (А)=12 (кубооктаэдр), КЧ (В)=6 (октаэдр), КЧ (Х)=6(4А+2В). Если ячейка кубическая, то расстояние А—Х должно быть в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В—Х, т. е.

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X).$$

Поскольку большинство перовскитов некубические, то Гольдшмидт заменил это условие более общим:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X),$$

где t — фактор толерантности (приспособляемости), учитываю-

щий искажение структуры. Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ=6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8—1,0. Для истинно кубического представителя перовскитов таусонита SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9). Если учесть, далее, что расстояние А—Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).

Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется дру-

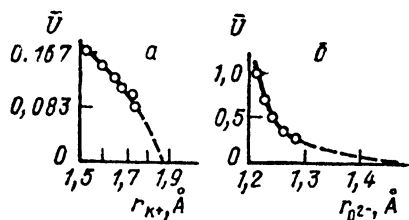


Рис. 87. Зависимость среднего валентного усилия \bar{v}_i в КП от ионного радиуса K^+ (а) и O^{2-} (б). Экстраполяция к нулю дает предельное значение радиуса

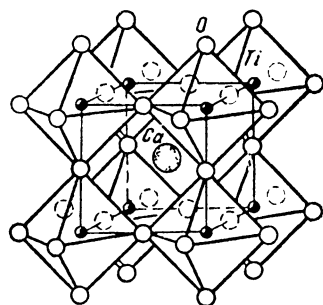


Рис. 88. Структура перовскита CaTiO_3

гими структурными типами соединений ABX_3 . В табл. 38 показана смена структурных типов в ряду ильменит→перовскит→кальцит→арагонит→ RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

На границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита. Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях.

Морфотропные ряды, подобные указанным в табл. 38, указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм, см. гл. VIII), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм, см. гл. VII). Так, давно известно, что Sr постоянно присутствует в арагоните в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.

Идею Гольдшмидта нетрудно распространить и на другие типы соединений. Рассмотрим в качестве нового примера кристаллы стехиометрического типа AB_2X_4 . Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели, в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А четверть тетраэдров

плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода. В идеальной структуре шпинели расстояние В—Х равно $(1/4)a$, а расстояние А—Х = $(1/8)a\sqrt{3}$. Следовательно, для нее справедливо следующее соотношение:

$$r_A + r_X = 0,87(r_B + r_X) \text{ или } r_T + r_X = 0,87(r_0 + r_X),$$

где r_T и r_0 — радиусы катионов в тетраэдрах и октаэдрах соответственно. Из-за изменения кислородного параметра u в структуре

Таблица 38

Смена структурных типов ABX_3 с изменением фактора толерантности t

Минерал	t	Структурный тип: КЧ
$MgTiO_3$ гейкилит	0,76	ильменит 6:6:4
$FeTiO_3$ ильменит	0,78	
$MnTiO_3$ пирофанит	0,80	
$CaTiO_3$ перовскит	0,86	перовскит 12:6:6
$SrTiO_3$ таусонит	0,91	
$BaTiO_3$	0,99	
$MgCO_3$ магнезит	1,20	кальцит 6:3:3
$MnCO_3$ родохрозит	1,26	
$CaCO_3$ кальцит	1,35	
$CaCO_3$ арагонит	1,35	арагонит 9:3:4
$SrCO_3$ стронцианит	1,47	
$BaCO_3$ витерит	1,56	
	1,56	
$RbNO_3$	1,65	$RbNO_3$ 12:3:5
$CsNO_3$	1,75	

шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t(r_0 + r_X).$$

Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных)

t обычно находится в интервале 1,0—1,2. Это, во-первых, означает что катионы А и В в шпинелях должны быть весьма близки по размерам ($r_o \simeq r_T$), и, во-вторых, обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Действительно, для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0,6—0,9 Å (Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}), и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям (например, $MgFe_2O_4$ или $MnFe_2O_4$).

Если фактор t становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением r_o , либо уменьшением r_T , то структурный тип шпинели сменяется структурным типом оливина Mg_2SiO_4 . В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых $r_o > r_T$ из-за относительно малых размеров А (Si, Ge). Критическим значением $t=0,97$ характеризуется диморфный Mg_2GeO_4 , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели. Ситуация, когда $r_o > r_T$, реализуется и при другом распределении валентностей в хризоберилле $BeAl_2O_4$ со структурой оливина. Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высокозаряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

Наоборот, при $t \geq 1,2$, что достигается, если $r_A \geq r_B$, соединения типа AB_2O_4 приобретает структуру фенакита Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях. Кажущееся противоречие с этим выводом представляет виллемит Zn_2SiO_4 ($r_B > r_A$), но следует учесть, что тетраэдрическая координация цинка стабилизируется его стремлением оказаться в sp^3 -гибридном состоянии и дать четыре направленных связи.

По существу, на той же гольдшмидтовской идее соизмеримости структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела (две главы, по Н. В. Белову). В первую («брэгговскую») главу попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку (большей частью кубическую) из атомов О, ОН, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II} , Fe^{III} , Ti, а тетраэдрические — атомами Si и Al. Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1$ Å) катионами длиной 2,7—2,9 Å хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) — тетраэдров длиной 2,55—2,75 Å.

«Вторая глава» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем Н. В. Белова, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r \geq 1$ Å). В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7—3,8 Å и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится диортогруппа $[Si_2O_7]$ — два связанных «мостиком» тетра-

эдра. Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 Å, т. е. действительно соизмерима с ребром (Ca, Na, TR)O₆-октаэдра.

Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа. Например, известны перовскиты KIO₃, CaTiO₃, LaAlO₃, KNiF₃; шпинели MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, Co₃S₄, K₂Cd(CN)₄, нитраты (LiNO₃), карбонаты (MgCO₃) и бораты (ScBO₃) со структурой кальцита и т. д. Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление о кристаллохимических аналогах, или модельных структурах (1926).

Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты. Например, в структуре оливина кристаллизуются Mg₂SiO₄, Ca₂GeO₄ и Na₂BeF₄. Значение модельных структур состоит в том, что с ними часто гораздо легче экспериментировать, чем с моделируемыми объектами. Так, фторбериллаты гораздо более легкоплавки и растворимы, чем силикаты. Германаты из-за большего размера Ge по сравнению с Si находятся ближе к критическому значению фактора толерантности и легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях. Вспомним о диморфизме GeO₂ (структуры кварца и рутила) и Mg₂GeO₄ (структуры оливина и шпинели), который является прототипом (моделью) переходов кварца SiO₂ в стишовит и оливина (Mg, Fe)₂SiO₄ в силикатную шпинель при высоких давлениях. Подробнее об этом см. в гл. VII.

6. ОБОБЩЕНИЕ ПОНЯТИЯ МОРФОТРОПИИ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ

Кристаллохимия силикатов — наиболее разработанный раздел структурной минералогии. Строение силиката, как впервые показал Ф. Махачки (1928), зависит от отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния O/Si в формульной единице. Если O/Si ≥ 4, то могут образоваться изолированные SiO₄-тетраэдры, а если O/Si < 4, то они должны соединяться между собой общими вершинами (мостиками), образуя большое разнообразие конденсированных (полимерных) форм кремнекислородных радикалов.

Систематику силикатов, которую начал на этой основе разрабатывать Е. Шибольд (1932, 1933), сейчас можно считать практически законченной благодаря трудам многих выдающихся ученых (В. Брэгг, Л. Полинг, В. Захарьенко, Н. В. Белов и др.).

В табл. 39 приводится ряд важнейших кремнекислородных радикалов от изолированных SiO₄-тетраэдров до трехмерного каркаса SiO₂ в зависимости от O/Si.

Покажем теперь, что множество силикатов можно представить как типичный морфотропный ряд, если за основу взять не «классическое» отношение O/Si, а отношение суммы двухвалентных эквивалентов электроположительных катионов (обозначим ее обобщенно M) к числу атомов кремния M/Si. Для этой цели удобно выразить химическую формулу силиката в виде (M_xSi_y)O₂, так

что $M/Si = x/y$. Например, формула форстерита будет $MgSi_{0,5}O_2$, энстатита $Mg_{2/3}Si_{2/3}O_2$ и т. д. Отношение M/Si в таком ряду меняется от 2 для ортосиликатов до 0 для кварца (см. табл. 39). В такой записи силикаты $(M_xSi_y)O_2$ образуют морфотропный ряд, в котором выделяется действительная химическая причина перестройки кристаллической структуры — изменение кислотно-основ-

Таблица 39

Основные типы кремнекислородных радикалов как функция атомных отношений O/Si и M/Si

O/Si	Формула анионного радикала	Форма радикала	M/Si
4:1	$[SiO_4]^{4-}$	изолированный тетраэдр	2:1
7:2	$[Si_2O_7]^{6-}$	диортогруппа	3:2
3:1	$[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_{12}]^{8-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$	кольца	1:1
3:1	$\infty [SiO_3]^{2-}$	цепь	1:1
11:4	$\infty [Si_4O_{11}]^{6-}$	лента	3:4
5:2	$\infty [Si_4O_{10}]^{4-}$	слой	1:2
2:1	$\infty [SiO_2]$	каркас	0:1

ных свойств катионов, связанных с кислородом. Действительно, средняя электроотрицательность катионов, как нетрудно убедиться, изменяется с M/Si , а именно: она тем меньше, чем больше это отношение¹.

Другое преимущество такого подхода заключается в том, что он представляет возможность вскрыть характер изменения вдоль морфотропного ряда некоторых важных свойств. Как было отмечено в гл. IV (разд. 5), эффективный заряд атома кремния в силикатах несколько увеличивается от островных к каркасным структурам. Это наблюдение соответствует упомянутому ранее (с. 127) правилу взаимного влияния связей: чем более ионный характер имеет связь $M-X$ в системе $M-X-L$, тем более ковалентна связь $X-L$ ($O-Si$). Параллельно увеличивается средняя длина связи $Si-O$ от 1,61 до 1,64 Å (рис. 89).

Обычно отмечается увеличение доли мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один SiO_4 -тетраэдр, от 0 до 4 в рассматриваемом ряду силикатов. К этому следует добавить и зависимость среднего КЧ кислорода от отношения M/Si : оно уменьшается от 4 (или более) до 2 при уменьшении M/Si до нуля, сопровождаясь уменьшением среднего расстояния $Si-O$ (см. рис. 89).

¹ Вообще атом кремния устойчиво сохраняет тетраэдрическую координацию до тех пор, пока другие катионы в структуре более электроположительны. Если он сам оказывается в роли наименее электроотрицательного катиона, как, например, в SiP_2O_7 , он меняет координацию на октаэдрическую.

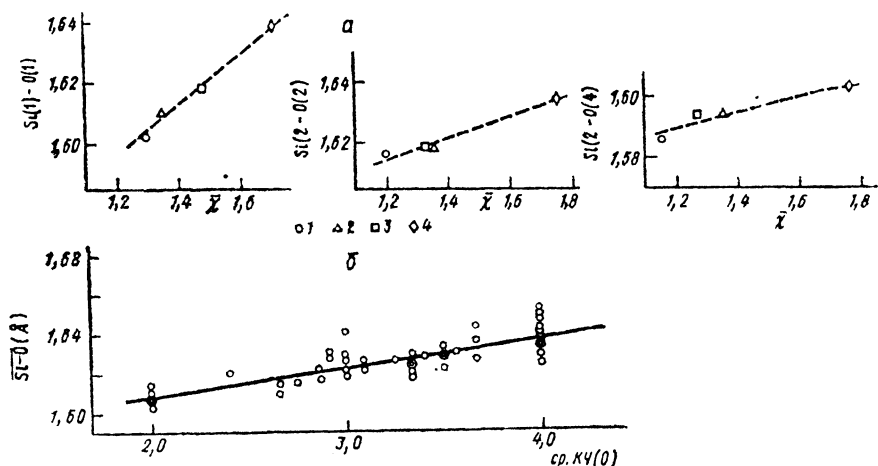


Рис. 89. Связь среднего расстояния Si—O со средней электроотрицательностью $\bar{\chi}$ катионов в амфиболах (а):
 1 — тремолит, 2 — марганцевый куммингтонит, 3 — глаукофан, 4 — грюнерит;
 зависимость расстояния Si—O от среднего КЧ кислорода (б)

Возможность анализа с точки зрения морфотропии не является, конечно, спецификой только кристаллохимии силикатов. Подобный подход можно легко применить и для выявления кристаллохимических закономерностей в классах боратов, фосфатов, сульфатов и т. д.

7. СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ

Морфотропия, как ясно из сказанного выше, описывает резкое изменение кристаллической структуры при закономерном (но дискретном) изменении химического состава. С другой стороны, кристаллохимия знает много примеров родства кристаллических структур соединений даже тогда, когда их химическая конституция не имеет близкого сходства. Крайним случаем такого родства является тождество — изоструктурность соединений разных классов (NaCl, MgO, PbS, SnSb, TiN со структурой типа NaCl и т. п.). Модельные структуры Гольдшмидта возникли как следствие такого тождества строения (TiO_2 и MgF_2 , Zn_2SiO_4 и Li_2BeF_4 , $CaMgSi_2O_6$ и $NaLiBe_2F_6$, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ и $Na_3Al_2[LiF_4]_3$ и т. п.).

Еще большее число наблюдений может быть охвачено понятием структурной гомологии — родственности кристаллического строения некоторого гомологического ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными формами. Роль этого понятия в кристаллохимии нельзя недооценивать.

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

исходных тетрагональной или гексагональной структур (закон кристаллографических пределов, см. с. 172). Это учение Федорова было развито и систематически изложено в 1961 г. В. И. Михеевым (точечные группы гомологии) и В. В. Нардовым и др. (пространственные группы гомологии).

В кристаллохимии к представлениям о гомологии обращались неоднократно (Е. С. Макаров, 1947; А. Магнели, 1953; В. Пирсон, 1957; П. И. Крипякевич, 1963; Н. Л. Смирнова, 1961; И. Лима-де-Фариа, 1969; и др.). Е. С. Макаров, в частности, указал на родственность структур в ряду $CdI_2-NiAs-Ni_2In$. Действительно, характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку. В структуре CdI_2 атомы Cd занимают половину октаэдрических пустот через слои, в структуре $NiAs$ заняты все октаэдрические пустоты, а в структуре Ni_2In вторая половина атомов никеля Ni_2 занимает центры тригональных призм из атомов Ni_1 , находящихся в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов In.

Эти особенности структурных соотношений приводят к тому, что возможен 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. 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.

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 $NiAs$ (троилит FeS). Фазы Fe_9S_{10} , $Fe_{10}S_{11}$ и другие гексагональные, а фаза состава Fe_7S_8 (клинопирротин) является моноклинным искажением этой структуры (рис. 90). Ураниниты UO_{2+x} ($x \leq 0,38$), образующиеся за счет частичного окисления $U^{IV} \rightarrow U^{VI}$, обладают структурой, которую можно описать условно как промежуточную между флюоритовой и структурой типа CO_2 за счет образования уранильных групп UO_2^{2+} . При составах $UO_2-U_4O_9$ структура фаз кубическая, в области составов $U_4O_9-U_3O_8$ — тетрагональная, гексагональная или ромбическая. Ряд заполненных структур приводит от струк-

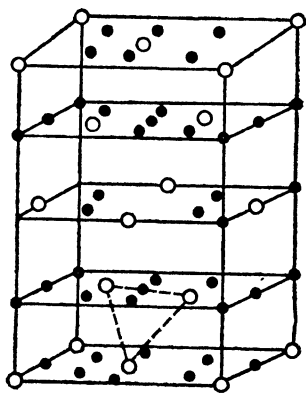


Рис. 90. Сверхструктура вакантных узлов в клинопирротине Fe_7S_8 . Изображены только нечетные плоскости атомов железа; четные плоскости, не содержащие дырок, а также плоскости атомов серы для упрощения опущены. Эта сверхструктура соответствует наибольшему взаимному удалению вакансий

туры типа ReO_3 к структуре типа перовскита в случае натрий-вольфрамовых бронз. Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре CaTiO_3 (связанные вершинами октаэдр), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе NaWO_3 структура становится перовскитоподобной.

Искаженные структуры также можно поставить в гомологическое соответствие с исходной структурой. Так, структуры CrS (монокл.), MnP (ромб.), NiP (ромб.) являются результатом той или иной деформации исходной структуры типа NiAs (гекс.). Структура SnS является ромбически, а SnSe — ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т. д.

Много примеров гомологических соотношений дает структурная минералогия силикатов. Так, В. Брэгг (1965) обратил внимание на близкое соответствие между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов. Он рассматривал слюды как следующий этап превращения пироксена в амфибол в результате соединения пироксеновых кремнекислородных цепочек сначала в ленты (амфибол), а затем в слои (слюды). Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы:

	диопсид	тремолит	мусковит
$a(A)$	9,71	a 9,78	c 10,06
$a(A)$	8,89	$a/2$ 8,90	b 9,02
$c(A)$	5,24	c 5,26	a 5,19

Именно это структурное родство и объясняет существование гибридных построек — биопириболов (от «биотит + пироксен + амфибол»), обнаруженных около 10 лет назад методами электронной микроскопии высокого разрешения (Веблен и др., 1977).

С помощью структурной гомологии удобно описывать явления полимеризации или конденсации кремнекислородных радикалов, например, в ряду радикалов $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ (власовит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ (эканит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ (делхаалит) — $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ (карлстонит) — $[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}]$ (жисмондин), построенных из различным образом сочлененных между собой четверных колец SiO_4 -тетраэдров (Пушаровский, 1986).

Интересный пример гомологии выявлен в структурах титано-силикатных аналогов слюд (Егоров-Тисменко и др., 1986). Члены этой гомологической серии состоят из блоков структур ломоносовита $\text{Na}_5\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{PO}_4]\text{O}_2$ и Na, Fe -ортофосфата $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$ (структурный тип сульфогалита), переслаивающихся друг с другом в разных количественных соотношениях.

8. ПРОИЗВОДНЫЕ И ВЫРОЖДЕННЫЕ СТРУКТУРЫ

В общем случае систему эквивалентных точек можно разделить на две или большее число подгрупп или, наоборот, две или несколько правильных систем точек, описывающих структуру, можно слить в одну. В первом случае, который можно объединить

термином «производные структуры», симметрия обычно понижается, а размеры ячейки увеличиваются, во втором случае, которому соответствует понятие «вырожденных структур», симметрия становится более высокой. Если состав фазы с производной структурой тот же, что и с исходной, то такой процесс принято называть образованием сверхструктуры. Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора (см. гл. VII). Большое внимание в этом разделе будет уделено тем структурным гомологам, которые возникают как производные структуры при мысленно упорядоченном замещении атомов в исходной структуре. Такой ряд, например, образуют минералы с тетраэдрической координацией атомов: С (алмаз) — ZnS (сфалерит) — $CuFeS_2$ (халькопирит) — Cu_2FeSnS_4 (станнин). Симметрия в этом ряду понижается от кубической до тетрагональной. Подобный ряд дают и гексагональные сульфидные аналоги: С (лонсдейлит) — ZnS (вюрцит) — $CuFe_2S_3$ (кубанит) — $Cu_3Fe_2SnS_6$ (гексастанин).

Гомологические соотношения легко прослеживаются и в группе дисульфидов: FeS_2 (пирит) — $CoAsS$ (кобальтин) — $NiSbS$ (ульманит). Другая модификация дисульфида железа (марказит) также дает ряд производных структур: FeS_2 (марказит) — $FeAs_2$ (леллингит) — $FeAsS$ (арсенопирит). Структуры марказита и леллингита ромбические, но с разным отношением c/b : $\sim 0,615$ и $\sim 0,485$ соответственно. Структура арсенопирита — моноклинно искаженная форма этого структурного типа. Другие варианты искажения структуры марказита можно обнаружить в структурах $IrSe_2$ и $CoSb_2$. Еще один пример весьма распространенных гомологических соотношений в классах сульфидов и сульфосолей дают производные галенита PbS (структура $NaCl$): PbS (галенит) — $AgBiS_2$ (матильдит) — $Pb_3Bi_2S_6$ (лиллианит) — $Pb_2Bi_2S_5$ (козалит) — $PbBi_2S_4$ (галенобисмутит). Последние члены этого ряда имеют кристаллические структуры, построенные из различным образом деформированных октаэдров, вплоть до образования из них тригональных призм.

Особенно благоприятной для построения на ее основе различных производных (вторичных) мотивов является структура типа флюорита как во фторидном (CaF_2), так и оксидном (ZrO_2 , CeO_2) рядах. Близкородственными структуре флюорита являются тригональный тисонит LaF_3 и ромбический $\beta-YF_3$. В этих структурах в роли ведущих, выстраивающих плотную упаковку, выступают не анионы, как обычно, а катионы. Катионные каркасы построены из сеток Z^6 по плоскостям (111) во флюорите, по плоскостям (002) в тисоните и (020) в $\beta-YF_3$. Во флюорите они образуют кубическую (трехслойную) плотнейшую упаковку, а в LaF_3 и YF_3 — гексагональную (двухслойную) укладку. Последние две структуры можно считать «заполненными» по отношению к флюориту.

Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур, иногда даже на первый взгляд неожиданных, дал Н. В. Белов. Он включил в рассмотрение флюорит, пирохлоры

с общей формулой $A_2B_2X_7$, сенармонтит Sb_2O_3 и арсенолит As_2O_3 , биксбит $(Mn, Fe)_2O_3$ и целый ряд редкоземельных окислов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3), а также Tl_2O_3 . Общую формулу пред-

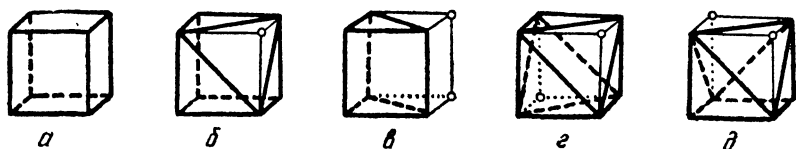


Рис. 91. Многогранники, возникающие из куба за счет усе­чения вершин (удаления анионов):

a — куб, *b* — семивершинник, *в* — тригональная призма, *г* — уплощенный октаэдр, *д* — шестивершинник с одной квадратной гранью

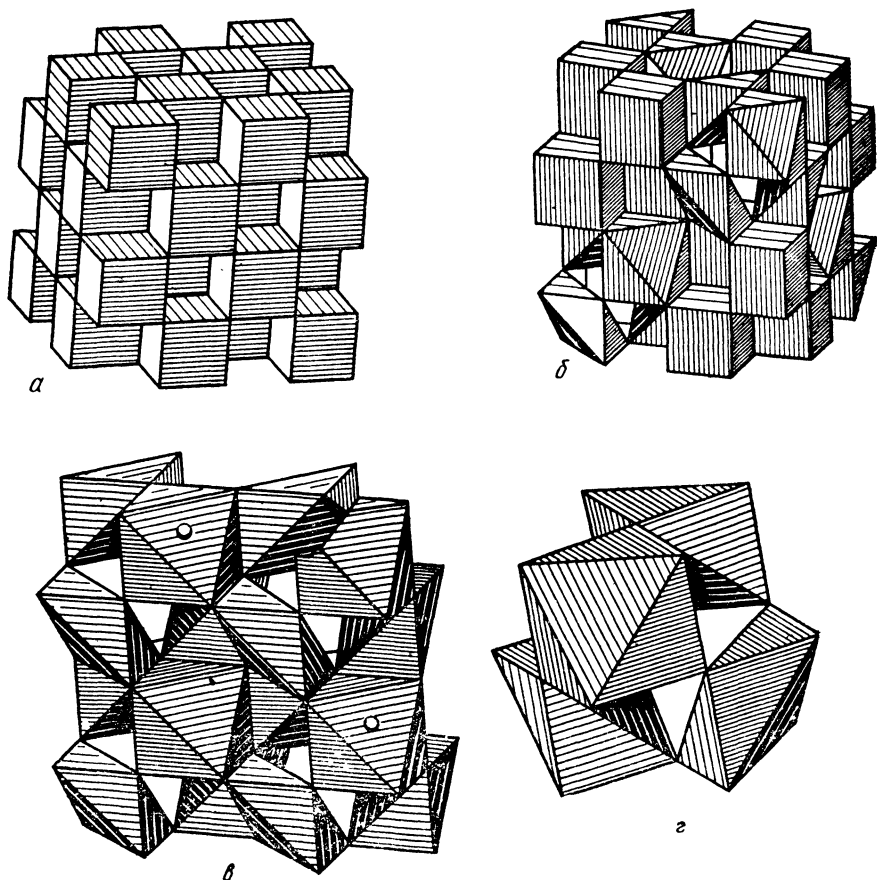
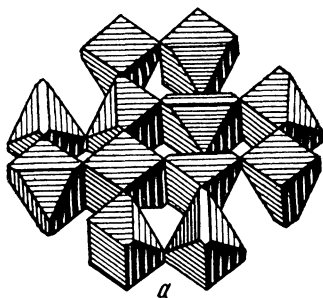


Рис. 92. Удвоенная элементарная ячейка флюорита, представленная 32 кубами (*a*); структура пирохлора (*b*); структура сенармонтита — арсенолита (*в*); пустой октаэдр внутри октанта этой структуры (*г*)

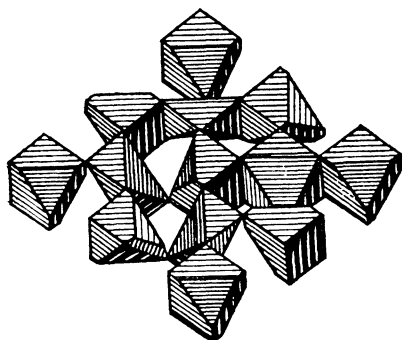
ставителей этого семейства он предложил записать в виде A_4X_{8-x} . Для флюорита $x=0$, для пирохлоров $x=1$, для остальных оксидов $x=2$. Таким образом, все члены этого ряда являются дефектными структурами (вычитания) по отношению к флюориту, причем из кубической упаковки (структура CaF_2) выпадает часть анионов: одна восьмая ($x=1$) или одна четвертая ($x=2$).

Исходным КП является куб, за счет «усечения» вершин которого можно получить различные другие КП (рис. 91). Такое «усечение» вершин и происходит фактически при вычитании анионов из флюоритоподобной структуры. Если последняя строится из кубов, расположенных по принципу трехмерной шахматной доски (рис. 92, а), то в структуре пирохлоров в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдр (см. рис. 91, з). В сохранившихся кубах располагаются атомы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах — Nb, Ta, Ti (рис. 92, б).

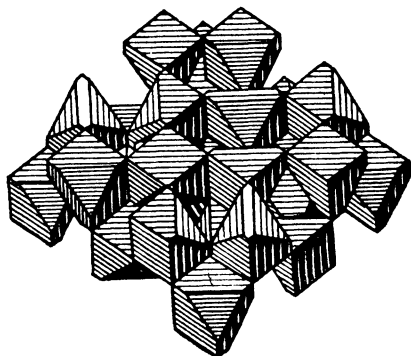
В структуре сенармонита Sb_2O_3 — арсенолита As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров, которые ориентированы четырьмя различными способами (см. рис. 92, в). Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр (см. рис. 92, з). Атомы Sb (As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра. Поэтому более частое изображение структуры сенармонита — арсенолита: укладка из октаэдрических «молекул» $[Sb_4O_6]$ или



а



б



в

Рис. 93. Слон элементарной ячейки биксбита:

а — слой, в котором все кубы усечены по диагонали грани; б — слой, в котором половина кубов усечена по пространственной диагонали, а другая половина — по диагонали куба; в — половина (два слоя) элементарной ячейки

[As₄O₆]-октаэдров из шести атомов O и «прилипших» к каждому из них по четырем граням атомов Sb или As.

В структуре биксбита (Mn, Fe)₂O₃ только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива CaF₂ усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней (рис. 93). При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью. Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани, а в следующем — половина по телесной диагонали и половина по диагонали грани. Интересно, что и в этой структуре каждая четверка усеченных кубов окружает крупный правильный пустой октаэдр. Постоянное присутствие такой структурной детали в производных флюорита приводит к характерной спайности по октаэдру для всего рассматриваемого семейства.

На первый взгляд нити родства, протянутые между различными структурами, происходящими от флюоритового мотива, могут показаться искусственными, результатом разгадки чисто геометрической головоломки. Однако это не так, в чем легко убедиться. Родство структур CaF₂ и LaF₃, YF₃ сказывается в образовании между ними твердых растворов Ca_{1-x}TR_xF_{2+x}. 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 ZrO₂(CeO₂, UO₂) — TR₂O₃, которые, однако, приводят к образованию дефектных структур (вакансии в кислородных позициях). Многие другие наблюдения, с которыми мы столкнемся позже в гл. VIII, получают логичное истолкование на основе структурной гомологии.

ЛИТЕРАТУРА

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М., 1947. — 236 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М., 1976. — 341 с.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 134—148.

Земан И. Кристаллохимия. — М., 1969. — 151 с.

ПОЛИМОРФИЗМ И ПОЛИТИПИЗМ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Полиморфизмом называется существование различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях. Под полиморфным переходом понимают структурное превращение, происходящее при изменении интенсивных параметров состояния (температуры, давления, электрических или других силовых полей). Различные кристаллические фазы одного вещества называются *полиморфными модификациями*. Равновесно могут сосуществовать согласно правилу фаз не более трех полиморфных модификаций. Обычно же одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные — метастабильные.

Полиморфная модификация имеет поле стабильности на фазовой диаграмме в P — T координатах, и ее линии равновесия с другими модификациями или с расплавом и паром могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, если известны термодинамические свойства фаз, находящихся в равновесии.

Эти предварительные замечания необходимы для ограничения круга явлений, относящихся к собственно полиморфизму, и выделения в самостоятельные объекты исследования политипов, магнитоупорядоченных фаз и нестабильных (промежуточных) кристаллических модификаций.

2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Хотя отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минералогам еще в конце XVIII в., представления о полиморфизме проникали в науку с большим трудом. Так, из обнаружения фактов существования в природе двух кристаллических разновидностей карбоната кальция — кальцита и арагонита (Клапрот, 1798), двух разновидностей дисульфида железа — пирита и марказита, двух разновидностей двуоксида титана — рутила и анатаза не было сделано никаких выводов общего характера. Это объясняется глубоким влиянием закона Р. Ж. Гаюи, согласно которому каждому веществу должна быть свойственна определенная кристаллографическая форма. Так, Гаюи ссылался на наличие стронция в арагоните, чтобы доказать «принудительный» характер изменения формы карбоната кальция под влиянием примеси. Подобные аргументы в 1811 г. выдвинул Гаюи в споре с К. Л. Бертолле, который в своих работах приводил отдельные известные в начале XIX в. случаи различия форм одного вещества.

Честь открытия полиморфизма принадлежит Э. Митчерлиху, который экспериментальным путем обнаружил диморфизм кристаллов фосфорнокислого натрия (1821), а затем фосфора и серы (1823). Однако Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением, располагая еще очень незначительным материалом. К 1844 г. было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через четыре года Л. Пастер сообщает о тридцати подобных случаях. Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М. Франкенгейму, который в 30-х годах XIX в. дал закону Гаюи современную формулировку: каждому химическому соединению соответствует одна кристаллическая форма при данных температуре и давлении. Забытые надолго заслуги Франкенгейма получили высокую оценку в трудах В. И. Вернадского по истории кристаллографии.

Сам В. И. Вернадский насчитывал в 1890 г. три — четыре сотни полиморфных модификаций разных веществ, но смело утверждал, что это число должно быть сильно увеличено, если принять во внимание факты образования изоморфных смесей между веществами с различной кристаллической формой. Он высказывал мнение, что всякий раз, когда исследователь поставит перед собой задачу найти полиморфную разновидность некоторого кристаллического вещества, он найдет ее или верные признаки ее существования. Справедливость этих слов великого ученого мы особенно осознаем сейчас, когда благодаря возможности вести эксперименты в широких пределах температур и давлений исследователи непрерывно пополняют список полиморфных превращений.

В нашем веке рентгеноструктурный анализ отчетливо выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов. Достижения первых десятилетий этого нового этапа развития учения о полиморфизме суммировал В. М. Гольдшмидт, который особенно подчеркнул связи между полиморфизмом, морфотропией и изоморфизмом (см. гл. VI). Если морфотропия — резкое изменение кристаллической структуры при изменении химического состава в закономерных рядах соединений, а изоморфизм связан, наоборот, с сохранением структуры при изменении (в определенных пределах) химического состава, то полиморфизм, по Гольдшмидту, можно назвать автоморфотропией. Действительно, постепенное изменение термодинамических условий влечет за собой изменение объемных, линейных и, возможно, угловых констант элементарных ячеек. Однако до определенного момента эти деформации не нарушают устойчивости кристаллической структуры, она остается как бы изоморфной сама по себе. Наконец, при увеличении напряжений наступает предел устойчивости данной кристаллической постройки, она перестраивается в процессе автоморфотропии, которая является, по Гольдшмидту, сущностью полиморфизма.

В 1877 г. О. Леманн разделил полиморфные превращения на два основных типа: энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые). Это деление, как понимал и сам Леманн, имеет смысл, когда переходы рассматриваются при изменении только температуры, но при постоянном давлении, обычно атмосферном¹. Если некоторая структурная модификация при атмосферном давлении существует как метастабильная при всех температурах, то она будет связана с устойчивой фазой монотропным переходом. При этом можно превратить метастабильную фазу в устойчивую, тогда как обратный переход неосуществим. Однако эти две модификации могут стать энантиотропными при других давлениях, когда появится поле равновесного существования первой модификации.

Вообще при полиморфных переходах легко возникают метастабильные состояния. Впервые подобные наблюдения сделал еще в начале прошлого века Ж. Л. Гей-Люссак, а в конце его В. Оствальд обобщил их и сформулировал следующее правило, которое получило название *правила «ступенчатых переходов»* Оствальда: при любом процессе сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наименее устойчивое и наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию. Например, при кристаллизации из низкотемпературного водного раствора вначале появляется неустойчивая модификация карбоната кальция — арагонит, которая лишь постепенно переходит в устойчивую форму — кальцит. Подобным образом из гидротермальных растворов часто осаждается сульфид цинка в метастабильной форме вюрцита, которая способна длительное время сохраняться без превращения в устойчивую модификацию — сфалерит. Кристаллизацией из раствора йодида ртути всегда в первый момент получают метастабильную желтую модификацию вместо стабильной красной. Третью, еще более неустойчивую бесцветную модификацию HgI_2 наблюдал Тамман в 1910 г. Она образуется при быстрой конденсации паров и менее чем через минуту превращается в красную модификацию.

3. КЛАССИФИКАЦИОННАЯ ПРОБЛЕМА

Огромный экспериментальный материал, накопленный сейчас при изучении полиморфизма, требует систематизации и классификации. Существует несколько схем классификации типов полиморфизма, из которых наиболее известна структурная классификация М. Бюргера (1951). Как в схеме Бюргера, так и в более поздних классификациях (Г. Б. Бокий, 1954; Р. Эванс, 1964; А. С. Поваренных, 1966; и др.) основой для выделения различных

¹ Первая большая серия исследований поведения некоторых веществ под действием давления до 3000 атм была выполнена к 1930 г. Г. Тамманом. Эти работы были повторены и значительно расширены благодаря применению более совершенной экспериментальной техники П. Бриджменом в 30—40-х годах.

видов полиморфизма служат степень и характер изменения структуры в процессе перехода: меняются или не меняются первое КЧ, структурный тип, структурный мотив и т. п. В них обычно находится место и для политипных модификаций, которые рассматриваются на равных правах с полиморфными. Хотя с чисто структурной точки зрения политипизм можно рассматривать как одномерный полиморфизм, политипные модификации возникают, вероятно, в процессе роста (см. разд. 7) и для них нельзя указать полей существования на фазовой диаграмме. Поэтому в физико-

Т а б л и ц а 40

Классификация полиморфизма

Тип	Подтип или вид	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	сер. Sn → бел. Sn графит → алмаз кварц → стшовит
	б) дисторсионный переход	B1 → B2 α—Fe → γ—Fe
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	сфалерит → вюрцит рутил → брукит → анатаз кварц → кристобалит → → тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	α—β — модификации кремнезема
III. Превращения типа порядок-беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu, Au) → CuAu колумбит FeNb ₂ O ₆ → ик- сиолит 3(Fe, Nb)O ₂ микроклин → санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	магнетит (переход Вер- вея), CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига		перовскиты
V. Изоструктурные переходы		Ce, EuO, SmS, SmSe, Fe ₂ O ₃ , MnS ₂

химическом отношении полиморфизм и политипизм совершенно различны и должны рассматриваться отдельно (см. разд. 7).

Учитывая эти замечания, можно представить сводную структурную классификацию типов и разновидностей полиморфизма, которая приведена в табл. 40.

Тип I (с изменением первого КЧ) присутствует во всех схемах и в согласии с рассмотрением Бюргера в нем выделяются два вида: *реконструктивные* и *дисторсионные* переходы. К рекон-

руктивным относятся также превращения, в которых для перехода от структуры одной модификации к другой необходимы разрыв связей и полная перестройка структуры. Таковы переходы графит \rightarrow алмаз, кальцит \rightarrow арагонит, кварц \rightarrow стишовит (тип рутила) и т. п.

Разрыв всех связей в первой координационной сфере требует большой затраты энергии (порядка энергии связи), и, следовательно, энергетический барьер такого процесса очень высок. Поскольку энергия связей, которые нужно разорвать, обычно гораздо больше, чем разность энергий обеих полиморфных модификаций, то для таких превращений необходима большая энергия активации и они обычно протекают медленно. Поэтому метастабильный арагонит не является минералогической редкостью, а алмаз, как известно, не испытывает никаких самопроизвольных изменений в условиях земной поверхности. Известно, однако, что желтую ромбическую форму йодида ртути HgI_2 можно легко перевести в стабильную красную тетрагональную модификацию даже простым механическим воздействием (царапанием)¹. Тем не менее структурная перестройка и в этом случае достаточно глубокая: в красной модификации HgI_2 атомы Hg занимают по-слойно четверть тетраэдрических пустот искаженной плотнейшей кубической (трехслойной) упаковки атомов I, а в желтой (тип CdI_2) — половину (через слой) октаэдрических пустот четырехслойной упаковки атомов I.

Изменение координационного числа при полиморфном превращении может осуществляться и за счет простого растяжения или сжатия всей структуры в некотором направлении. Это деформационные, или дисторсионные, переходы. Так, превращение при

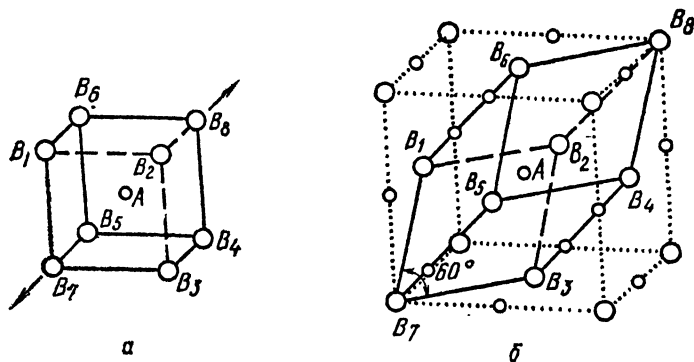


Рис. 94. Превращение структуры типа CsCl в структуру типа NaCl путем растяжения вдоль L_3

$460^\circ C$ CsCl из структуры B2 с КЧ=8:8 в структуру типа NaCl (B1) с КЧ=6:6 можно представить как растяжение B2 вдоль тройной оси и сжатие в перпендикулярном направлении (рис. 94).

¹ Этот способ был обнаружен М. Франкенгеймом еще в 1839 г.

В результате такого растяжения атомы B_7 и B_8 удаляются от центрального атома A и его координация постепенно приближается к шестерной. Если такую деформацию производить до тех пор, пока не получится ромбоэдрическая ячейка с острым углом между ребрами, равными 60° , нетрудно перейти к кубической решетке B_1 , как показано на рис. 94, б. Это не просто мысленный геометрический способ перехода от структуры B_2 к B_1 , а реальный физический процесс, как показано в последние годы путем прямого рентгенографического изучения подобных превращений.

Механизм превращения объемноцентрированной кубической модификации α -Fe с КЧ=8 в гранецентрированную кубическую γ -Fe (при 920°C) во многом подобен только что рассмотренному. На рис. 95 показано, что в кластере из четырех ячеек α -Fe можно выбрать тетрагональную гранецентрированную ячейку, основание которой в $\sqrt{2}$ раз больше высоты. Ее растяжение и

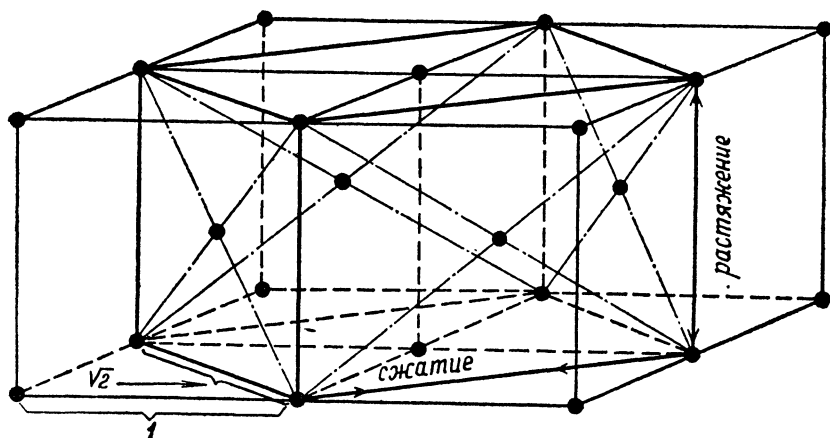


Рис. 95. Механизм превращения объемноцентрированной кубической структуры в гранецентрированную

сжатие в соответствующих направлениях, показанных стрелками, приводят к кубической гранецентрированной ячейке γ -Fe. Другой механизм был рассмотрен Г. В. Курдюмовым в 1930 г. Согласно ему диагональ грани $[101]$ структуры γ -Fe наследуется от телесной диагонали $[111]$ α -Fe. Таким образом, три атома Fe, находящиеся на этой диагонали, сохраняют свои позиции. Остальные атомы должны сместиться на небольшие расстояния, чтобы занять позиции гранецентрированной структуры. Деформационные переходы не требуют преодоления высокого энергетического барьера, и поэтому они протекают относительно быстро.

При изменении только способа взаимной упаковки КП (II тип полиморфизма) ближайшие группировки атомов в структуре сохраняются. Однако и в этом типе возможно разделить превращения на реконструктивные и дисторсионные. В первом случае мо-

гут оказаться необходимыми разрыв связей в первой координационной сфере и перестройка структуры. Такие переходы совершаются медленно, и полиморфные модификации не связаны непрерывно одна с другой и могут не иметь ничего общего в отношении симметрии. Примеры таких превращений: 1) любая пара модификаций SiO_2 в ряду кварц — тридимит — кристобалит; 2) вюртцит — сфалерит ZnS ; 3) пирит — марказит FeS_2 ; 4) сенармонтит — валентинит Sb_2O_3 ; 5) арсенолит — клодетит As_2O_3 .

Структуры всех форм кремнезема, кроме стишовита, представляют собой трехмерные каркасы из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами. Структуры высокотемпературных модификаций трех основных форм — кристобалита, тридимита и кварца — изображены на рис. 96. В кристобалите и тридимите мостиковые связи Si-O-Si линейны, а в модификациях кварца они образуют

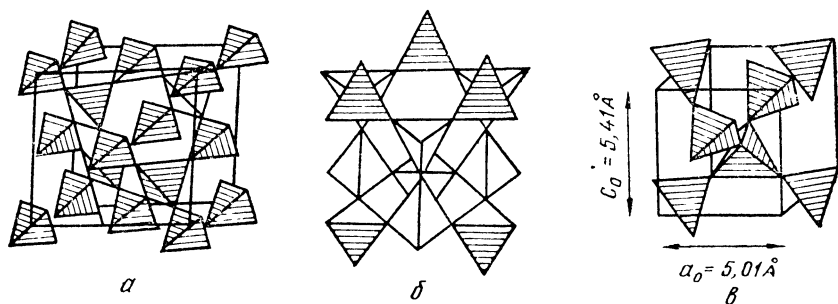


Рис. 96. Укладка SiO_4 -тетраэдров в высокотемпературных β -модификациях кремнезема: кристобалите (а), тридимите (б) и кварце (в)

тупой угол ($\sim 140^\circ$). Структуры кристобалита и тридимита можно рассматривать как построенные из слоев тетраэдров. В первом из них каждый слой повернут по отношению к нижележащему на 120° , так что одинаковая ориентировка повторяется через три слоя и элементарная ячейка имеет кубическую симметрию (см. рис. 96, а). В тридимите каждый следующий слой представляет собой зеркальное отражение предыдущего (см. рис. 96, б). Структура тридимита имеет гексагональную симметрию и тройные оси тетраэдров параллельны оси c ¹. Однако в гексагональной структуре β -кварца вдоль оси c направлены двойные оси тетраэдров (см. рис. 96, в).

Таким образом, три основные формы кремнезема существенно отличаются по способу укладки тетраэдрических «кирпичиков», и переход из одной модификации в другую должен сопровождаться разрывом связей Si-O-Si . Поэтому такие превращения относятся к реконструктивным, протекают медленно, с чем связано сохранение нестабильных форм кремнезема в течение геологического времени.

¹ Структуры высокотемпературных β -тридимита и β -кристобалита отличаются друг от друга примерно как вюртцит от сфалерита.

Иное положение с α - β -превращениями кварца, тридимита и кристобалита. Они протекают без разрушения каких-либо связей, только в результате небольшого разворота отдельных тетраэдров друг относительно друга. Такие превращения называются переходами со смещением или искажением (дисторсионные или деформационные). Рис. 97 иллюстрирует, по М. Бюргеру, соотношение между реконструктивными и деформационными превращениями

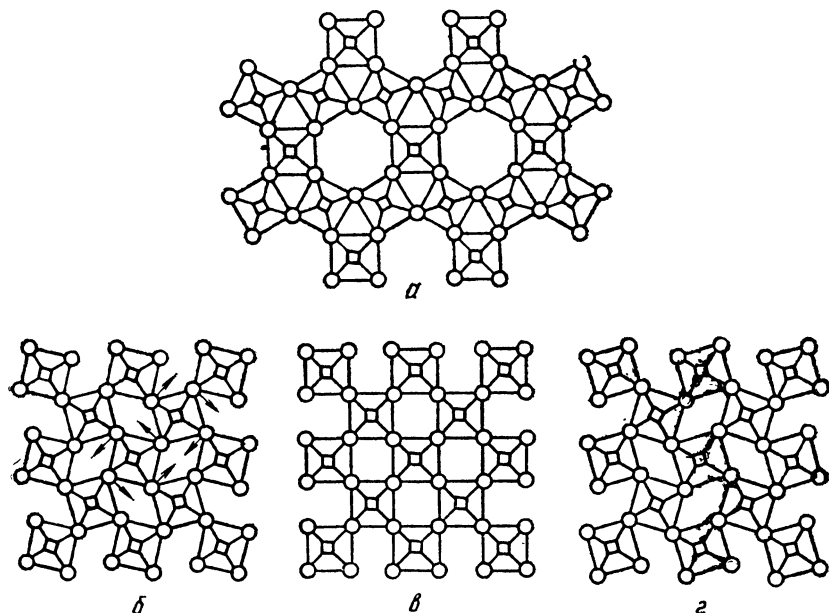


Рис. 97. Превращение верхней структуры (а) в любую из нижних требует разрыва связей первой координационной сферы, в то время как взаимные превращения структур б, в, и г сопровождаются только искажениями

без изменения первого КЧ. Ясно, что деформационные превращения происходят гораздо легче и быстрее, чем реконструктивные. Так, например, β -кварц не сохраняется при температуре ниже 573°C и быстро переходит в α -кварц¹.

Большое число полиморфных превращений обязано разнообразным процессам упорядочения (см. III тип в табл. 40). Наиболее известны среди них полиморфные переходы с образованием сверхструктуры благодаря упорядочению атомов, замещающих друг друга в кристаллической структуре. Классический пример — переход ниже критической точки (температуры Кюри) 408°C сплава Cu, Au (1:1) с кубической гранцентрированной струк-

¹ Монокристалл α -кварца при нагревании выше 573°C без разрушения приобретает структуру β -кварца.

турой и случайным размещением Cu и Au по узлам в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов (рис. 98). Хорошо известный из минералогии пример — упорядочение Al и Si в структуре K-полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклинному микроклину.

В минералах группы колумбита (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ со структурой так называемого трирутилового типа параметр *c* увеличен в 3 раза по сравнению с рутиловым из-за упорядоченного размещения катионов (рис. 99, а). При повышенных температурах возникает неупорядоченная структура иксиолита (Ta, Nb, Fe, Mn)O₂ типа α -PbO₂ (см. рис. 99, б). Таким образом, упорядочение катионов в колумбите дает сверхструктуру по отношению к иксиолиту.

К превращениям типа порядок-беспорядок логично отнести и те, которые возникают в результате вращательного или

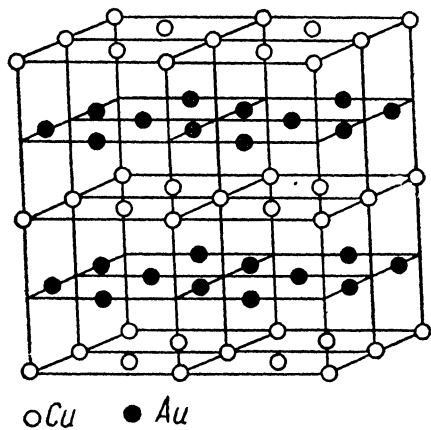


Рис. 98. Послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu

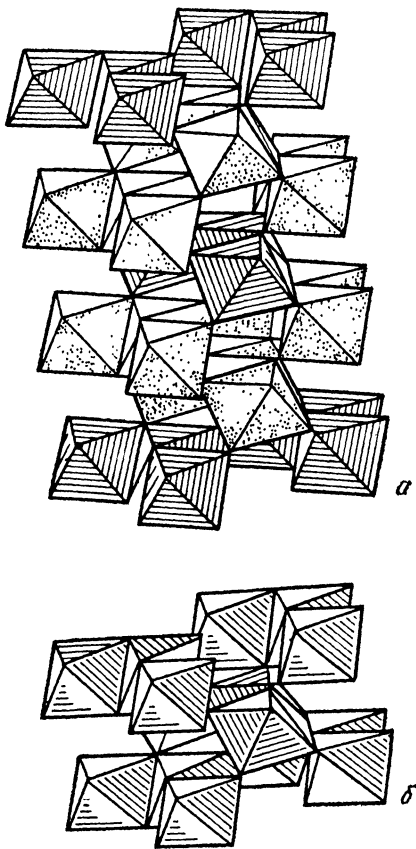


Рис. 99. Кристаллическая структура колумбита (а) и α -PbO₂ (б)

крутильного разупорядочения отдельных молекул или радикалов. Давно известны (Дж. Бернал) явления вращения молекул при повышении температуры в органических кристаллах (парафинах, спиртах), сопровождающиеся структурным переходом с повышением симметрии. Подобный случай был рассмотрен в гл. III (разд. 7) на примере молекулярного кристалла HCl.

В неорганических кристаллах вращение отдельных групп и радикалов (NH_4^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O и др.) — довольно обычное явление. Хорошо изучен полиморфизм NH_4NO_3 благодаря вращению отдельных групп. При температуре от комнатной до 84°C это соединение кристаллизуется в ромбической структуре. В интервале $84\text{--}125^\circ\text{C}$ оно приобретает тригональную симметрию в результате вращения NO_3 вокруг тройной оси. При $T=125^\circ$ оно становится кубическим из-за беспорядочного вращения NH_4^+ и NO_3^- вокруг своих центров, что делает их форму псевдосферической.

К типу III (см. табл. 40) можно отнести также весьма своеобразный способ изменения структуры кристалла, который возникает в результате упорядоченного распределения валентных электронов в соединениях атомов со смешанной валентностью. Характерный пример — магнетит $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ с кубической структурой обращенной шпинели. При повышенных температурах в октаэдрических позициях, занятых равными количествами двух- и трехвалентного железа, невозможно разделить валентные состояния Fe^{II} и Fe^{III} из-за быстрого электронного обмена между ними. Однако ниже 120 K октаэдрические позиции расщепляются на несколько сортов, по которым атомы Fe^{II} и Fe^{III} распределяются порознь друг от друга: возникает полиморфное превращение, называемое переходом Вервея, в сверхструктуру низкой (триклинной?) симметрии.

Когда магнитное упорядочение приводит к изменению структуры, оно может с полным правом рассматриваться как причина полиморфного перехода. Так, при понижении температуры в CoO происходит антиферромагнитное упорядочение; при этом кубическая структура (тип NaCl) превращается в тетрагональную.

Переходы IV типа, в которых не изменяются структурный тип и число атомов в ячейке, а в результате незначительных подвижек атомов изменяется симметрия ячейки при малом изменении ее объема, можно назвать полиморфными переходами типа сдвига или смятия. Известный пример — переходы в кристаллах со структурой типа перовскита. На рис. 100 показаны формы элементарных ячеек четырех фаз титаната бария BaTiO_3 , стабильных при разных температурах. К таким превращениям приводит небольшое смещение атомов Ti в направлениях, показанных на рис. 100 стрелками. Так, при переходе от кубической к тетрагональной ячейке (120°C) атомы Ti смещаются всего на $0,6\text{ \AA}$ вдоль оси

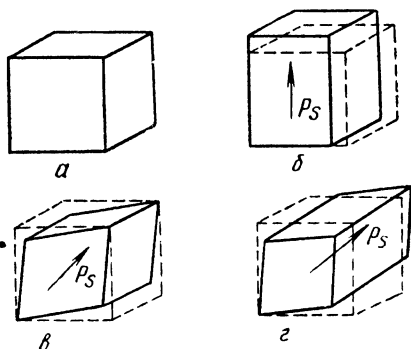


Рис. 100. Смятие кубической ячейки перовскита (а) в направлениях, указанных стрелками (б, в, г)

4-го порядка. Отношение c/a в тетрагональной ячейке равно 1,01, а изменение объема составляет только 0,1%. В результате таких атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация, и поэтому многие соединения с некубической структурой перовскитового типа являются сегнетоэлектриками.

Особый V тип полиморфных превращений вообще не связан с изменением структуры двух модификаций, но сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки, объема и других свойств кристалла в точке перехода. Примером таких превращений является изоструктурное превращение Се под действием давления около 7 кбар со значительным (16%) скачкообразным уменьшением объема. Выше и ниже точки превращения структура одна и та же — ГЦК. Это превращение обусловлено электронным переходом $4f \rightarrow 5d$ ($\Delta E \approx 0,04$ эВ по спектроскопическим данным) в валентной оболочке Се, который стимулируется внешним давлением. Этот же переход наблюдается в Се при низких T (-180°C) и атмосферном давлении. Отсюда можно сделать вывод о характере изменения температуры перехода с ростом давления: при возрастании T растет и P перехода, т. е. $\partial P / \partial T > 0$. Подобного рода изоструктурные полиморфные переходы под давлением наблюдаются и для оксидов и халькогенидов редкоземельных металлов (EuO , SmS , SmSe). Изоструктурное превращение двух ГЦК-форм металлического цезия $\text{CsII} \rightarrow \text{CsIII}$ в районе 40 кбар, сопровождающееся резким уменьшением параметра ячейки от 5,98 Å (Cs II), до 5,80 Å (Cs III), связывается с электронным переходом $6s \rightarrow 5d$ и уменьшением радиуса Cs.

Разными методами обнаружен скачок объема приблизительно на 10% при давлении около 500 кбар в гематите Fe_2O_3 . Структура типа корунда при этом сохраняется. Такое изоструктурное фазовое превращение можно объяснить с позиций теории кристаллического поля переходом Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (см. гл. IV, разд. 3). Низкоспиновое состояние становится более стабильным, когда расщепление d -уровней в кристаллическом поле Δ становится под действием давления больше, чем энергия спаривания электронов λ . В точке перехода $\Delta = \lambda$. Уменьшение объема связано с тем, что ионный радиус Fe^{3+} (нс) много меньше, чем Fe^{3+} (вс): 0,65 и 0,55 Å соответственно (см. табл. 21). Изоструктурный переход той же природы недавно обнаружен для гауерита MnS_2 .

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПОЛИМОРФИЗМ

К полиморфным превращениям могут приводить *фазовые переходы первого и второго рода*. Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачком таких термодинамических функций, как энтропия, объем и т. п. Кристаллическая структура также изменяется скачком при таких переходах. К фазовым переходам первого рода относятся многие примеры полиморфизма I, IIa, IV и V типов (см. табл. 40).

При фазовых переходах второго рода скачок испытывают производные термодинамических функций (теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение и т. д.). Кристаллическая структура при фазовом переходе второго рода изменяется непрерывно. К таким полиморфным превращениям обычно относятся превращения типа порядок-беспорядок (см. тип III в табл. 40).

Для фазовых переходов как первого, так и второго рода симметрия кристалла меняется скачком в точке перехода: непрерывное изменение симметрии невозможно. Впрочем, V тип полиморфных превращений представляет особый случай, когда симметрия не меняется вообще. Кроме того, нужно отметить и существенное различие в изменении симметрии при фазовых переходах первого и второго рода. При фазовых переходах первого рода может не существовать никакой определенной связи между структурами исходной и конечной фаз (например, графит — алмаз)¹. Характерной особенностью фазового перехода второго рода является то, что группа симметрии одной из фаз является подгруппой группы симметрии другой фазы. При упорядочении атомов теряются лишь некоторые из элементов симметрии, остальные остаются и образуют подгруппу. Более симметричная фаза соответствует, как правило, высокотемпературной модификации.

Хорошо изученный пример дает упорядочение сплавов в системе Cu—Zn. Сплав CuZn (β -латунь) при высоких температурах имеет ОЦК-структуру (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Атомы Cu и Zn в ней распределены статистически, занимая с равной вероятностью любые узлы ОЦК-решетки. При постепенном понижении температуры происходит упорядочение структуры, так что атомы Cu располагаются преимущественно в вершинах кубической ячейки, а атомы Zn — в ее центре. Наконец, в точке перехода $T=480^\circ\text{C}$ упорядочение завершается, и вершины заняты только атомами Cu, а центры — только атомами Zn (см. рис. 94, а). Структура утрачивает трансляции, соединяющие вершины кубов с их центрами, и теперь представляет собой две примитивные кубические ячейки («разного цвета»), вставленные друг в друга со сдвигом на половину телесной диагонали. Новая пространственная группа — $Pm\bar{3}m$, т. е. в результате фазового перехода симметрия понижается. Объем и периоды ячеек обеих фаз в точке перехода одинаковы. Часто такое понижение симметрии сопровождается кратным увеличением одного или нескольких параметров ячейки. Вообще же упорядоченную структуру, образующуюся из неупорядоченного твердого раствора, принято называть «сверхструктурой» безотносительно к тому, сопровождается или не сопровождается упорядочение увеличением ребер элементарной ячейки.

В ряде случаев переходы типа порядок-беспорядок могут быть переходами первого рода. В отличие от сплава Au—Cu состава

¹ Для IV и IIb типов полиморфизма обычно нетрудно проследить структурно-гомологические связи между модификациями.

1:1 сплав состава 1:3 упорядочивается по механизму фазовых переходов первого порядка, т. е. скачком.

Для еще более сложных случаев возможно сочетание признаков фазовых переходов первого и второго рода (Бюргер, 1963). Не исключено, что к таким превращениям относится переход моноклинный санидин $K(Al, Si)_4O_8$ — триклинный микроклин $KAlSi_3O_8$, обязанный различному распределению Al и Si в алюмокремнекислородном каркасе полевого шпата. По последним данным (Сендеров, 1985) процесс упорядочения начинается при высоких температурах постепенно, затем происходит резкий скачок в степени порядка, вызывающий изменение симметрии, а затем низкотемпературная фаза с понижением T продолжает упорядочиваться непрерывно вплоть до достижения максимальной степени порядка.

5. ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ПОЛИМОРФИЗМА

Правилом, из которого, правда, имеется довольно много исключений, можно считать повышение симметрии более высокотемпературных полиморфных модификаций. Некоторые примеры такого повышения симметрии приведены в табл. 41. Его причины весьма различны со структурной точки зрения, хотя почти всегда оно сопровождается возрастанием объема при нагревании кристалла, его термическим расширением. Наиболее эффективный способ увеличения объема состоит в уменьшении КЧ. Примеры полиморфных переходов с уменьшением КЧ многочисленны: α -CsCl (8:8) \rightarrow β -CsCl (6:6), α -GeO₂ (6:3) \rightarrow β -GeO₂ (4:2), α -BaCl₂ (9:4,5) \rightarrow β -BaCl₂ (8:4), арагонит (9:3) \rightarrow кальцит CaCO₃ (6:2)¹, многие металлы при повышении температуры испытывают переход от ГЦК- и ГПУ-структур (12) к ОЦК-структуре (8).

Тенденция к уменьшению КЧ имеет довольно много исключений. Например, высокотемпературная ($>2700^\circ\text{C}$) кубическая модификация ZrO₂ имеет флюоритовую структуру (8:4), а низкотемпературная (бадделит) — моноклинную (7:3; 4). Таким образом, повышение симметрии с ростом T — более общее явление, чем уменьшение КЧ. Это можно понять как стремление кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, по возможности более равномерно между отдельными связями.

С другой стороны, смена симметрии скачком на более низкую при понижении T часто вызывает противодействие кристалла, которое проявляется в двойниковании. Таково происхождение дофинейских двойников, образующих при α - β -превращении кварца, таковы альбитовые или периклиновые полисинтетические двойники, образующиеся при переходе моноклинного (неупорядоченно-

¹ В скобках даны КЧ кальция и кислорода, КЧ углерода не изменяется (3).

го) в триклинный (упорядоченный) полевой шпат, и многие другие. Плоскость двойникования как бы частично восполняет исчезновение ряда элементов симметрии в низкотемпературной модификации.

Таблица 41

Примеры повышения симметрии с повышением T

Вещество	Симметрия модификации		
	α	β	γ
Cu_2S	ромб. (халькозин)	гекс. (выс. халькозин)	куб. (выс. дигенит)
Ag_2S	ромб. (акантит)	куб. (аргентит)	куб.
FeS_2	ромб. (марказит)	куб. (пирит)	
HgS	триг. (киноварь)	куб. (метациннабарит)	
AgBiS_2	ромб. (матильдит)	куб.	
AgI	гекс. (йодаргирит)	куб.	куб.
PbF_2	ромб.	куб.	
BaCl_2	ромб.	куб.	
LnF_3 (Ln = Eu, Ho)	ромб.	гекс.	
TiO_2	ромб. (брукит)	тетр. (анатаз)	тетр. (рутил)
ZrO_2	мон. (бадделейт)	тетр.	куб.
Fe_2O_3	гекс. (гематит)	куб.	
SiO_2	ромб. (α -тридимит)	гекс. (β -тридимит)	
SiO_2	тетр. (α -кristобалит)	куб. (β -кristобалит)	
GeO_2	тетр.	гекс.	
Bi_2O_3	мон. (бисмит)	куб. (силленит)	
K_2SO_4	ромб.	гекс.	
CaCO_3	ромб. (аррагонит)	триг. (кальцит)	
NH_4NO_3	ромб.	тетр.	куб.
KNO_3	ромб.	триг.	

Среди других структурных изменений при повышении температуры, сопровождающихся повышением симметрии, поворот групп атомов (тридимит, кристобалит), вращение радикалов (NH_4NO_3), неупорядоченное распределение атомов в общих позициях струк-

туры (матильдит $(Ag, Bi)_2S_2$) в высокотемпературных модификациях. Вообще, как мы подчеркивали выше, различные процессы упорядочения обычно ведут к потере некоторых элементов симметрии в структуре и, следовательно, ее понижению даже тогда, когда сингония не меняется ($CuZn$).

В противоположность случаю повышения температуры увеличение давления сопровождается уменьшением объема кристалла. При достаточно высоком давлении сжатие кристалла приводит, как правило, к более высокой координации в первой и последующих координационных сферах. Примеры увеличения первого КЧ в полиморфных превращениях, происходящих при высоких давлениях, даны в табл. 42.

Кажущееся противоречие фактам, приведенным в этой таблице, представляет увеличение под действием давления поля ста-

Таблица 42

Увеличение первого КЧ при повышении давления

Вещество	Давление перехода, кбар	Структура низкого давления	Структура высокого давления
C	75	графит (3)	алмаз (4)
P	100	мышьяк (3)	простая кубич. (6)
Sn	120	бел. олово (6)	ОЦК (8)
Ge	120	алмаз (4)	бел. олово (6)
Ba	58	ОЦК (8)	ГЦК (12)
ZnO	100	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
InSb	30	сфалерит (4:4)	бел. олово (6:6)
CdS	20	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
ZnS	245	сфалерит (4:4)	NaCl (6:6)
RbI	4	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
KCl	20	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
RbF	35	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
NaCl	300	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
SiO ₂	90	кварц (4:2)	рутил (стишовит (6:3))
AlAsO ₄	90	кварц (4:2)	рутил (6:3)
TiO ₂	~300	рутил (6:3)	искл. флюорит (8:4)

бильности киновари HgS (2:2) относительно метациннабарита (4:4) или аналогичный переход при 7 кбар HgSe из структуры типа сфалерита в структуру киновари. Это тот случай, когда первое КЧ оказывается не вполне адекватной характеристикой структуры. Дело в том, что в структуре киновари (рис. 101), которую можно рассматривать как построенную из параллельных оси *c* спиральных атомных цепочек, два расстояния Hg—S в спиралах по 2,39 Å, однако имеются еще две пары довольно близких соседей: 2×3,10 и 2×3,30 Å. Таким образом, координационное окружение в киновари можно описать как искаженный октаэдр, и поэтому структура киновари на 6% более плотная, чем метациннабарита с тетраэдрической координацией (4×2,53 Å). Становится понятным, почему при 344°С киноварь превращается в метациннабарит с неожиданным на первый взгляд увеличением КЧ.

Более правильной, чем КЧ, характеристикой относительной

плотности структуры являются упаковочные коэффициенты, которые определяют долю занятого атомами кристаллического пространства. Эту долю легко найти, когда атомы одинакового размера и формы (металлы, ковалентные кристаллы простых веществ и т. п.). Тогда отношение объема сферических атомов к полному объему ячейки есть коэффициент компактности структуры γ : $\gamma = 0,74$ для плотнейших шаровых упаковок (КЧ=12); 0,68 для ОЦК-структуры (8), 0,52 для простой кубической (6), 0,34 для структуры типа алмаза (4).

Затруднения возникают для кристаллов, состоящих из атомов разных сортов. Например, для структуры типа CsCl (8:8) $\gamma = 0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и 0,73 — при максимально допустимом их различии. Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых

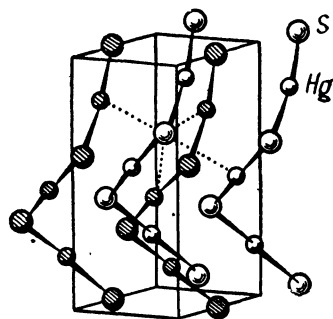


Рис. 101. Структура киновари HgS

размерах атомов разного сорта $\gamma = 0,52$, то для максимально возможного из геометрических соотношений различия размеров $\gamma = 0,79$. По этой причине был введен (Лиу, 1981) более объективный критерий компактности гетероатомной структуры, так называемый индекс упаковки α : $V = \alpha R^3$, где V — мольный объем (в $\text{см}^3/\text{моль}$), R — ближайшее расстояние катион — анион (в Å). Индекс упаковки α является функцией не только КЧ, но в общем случае также функцией отношения периодов вдоль кристаллографических осей, угла между осями и координат атомов в структуре (например, кислородного позиционного параметра для таких кубических структур, как структура шпинели или граната). α изменяется от 0,4259 для наиболее плотно упакованных металлов с кубической гранцентрированной или гексагональной плотной упаковкой до 17,16 для гораздо более рыхлой молекулярной структуры «сухого льда» CO_2 .

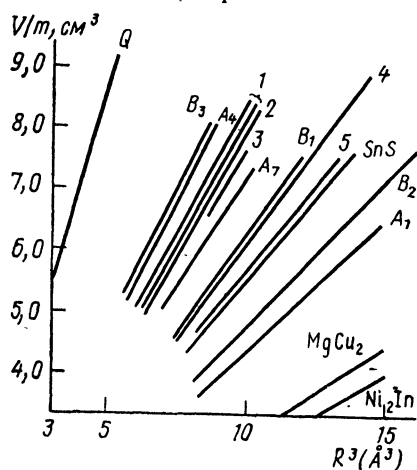
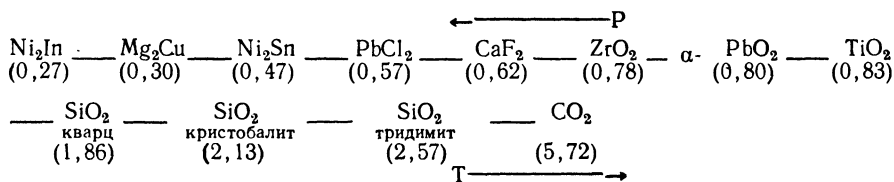


Рис. 102. Средний атомный индекс упаковки — угол наклона прямых в координатах $V/m - R^3$. A_1 — беспараметрические структуры с гранцентрированной кубической ячейкой; A_4 — алмаз; A_7 — мышьяк; B_1 — NaCl; B_2 — CsCl; B_3 — сфалерит; 1 — рутилоподобные структуры; 2 — $\alpha - \text{PbO}_2$; 3 — бадделит; 4 — флюорит; 5 — коттунит; Q — кварц

Однако сравнение между различными типами соединений с помощью индекса упаковки затруднительно. Например, α для алмаза составляет 0,926, а для близкородственной ему структуры сфалерита — 1,854. По этой причине более удобно использовать средний атомный индекс упаковки $\bar{\alpha}$ (Урусов, Пушаровский, 1984) $V/m = \bar{\alpha}R^3$ (m — число атомов в формуле соединения). Тогда $\bar{\alpha} = 0,93$ для алмаза и сфалерита. Подобным образом устраняется слишком большое различие в индексах упаковки между структурами типа NaCl и флюорита CaF₂: если α для них равны 1,204 и 1,654 соответственно, то $\bar{\alpha}$ составляют 0,602 и 0,618, что указывает на их близость в отношении эффективности укладки атомов, в соответствии с близостью средних значений КЧ (6 и 5,3). На рис. 102 показан ход $\bar{\alpha}$ (угол наклона прямых) для некоторых обычных структурных типов.

Знание индекса упаковки $\bar{\alpha}$ позволяет правильно расположить структуры в некотором морфотропном ряду соединений и использовать его для анализа «автоморфotropии» — полиморфизма. Например, для MX₂ можно построить следующий морфотропный ряд (в скобках $\bar{\alpha}$):



Повышение давления приводит к структурному переходу справа налево. Например, SiO₂ при высоких давлениях экспериментально получен в структурах рутила TiO₂ (стишовит) и α-PbO₂. Следующей, и гораздо более трудной, экспериментальной задачей становится получение SiO₂ в структуре флюорита CaF₂ при сверхвысоких давлениях. Во всяком случае, фаза высокого давления TiO₂ имеет флюоритовую структуру. Наоборот, повышение температуры стимулирует то структурное превращение, которое предсказывается направлением слева направо в таком ряду. Например, GeO₂ при обычной температуре имеет структуру типа рутила и при высоких температурах переходит в структуру кварца, кварц — в кристобалит и т. д.

Анализ свойств атома в кристалле (см. гл. IV) показал, что анионы обладают большей сжимаемостью (и термическим расширением), чем катионы. Значит, можно думать, что повышение давления увеличивает отношение r_+/r_- , а рост температуры уменьшает его для данного вещества. Достижение некоторого критического значения этого отношения в соответствии с правилами Магнуса — Гольдшмидта приводит к автоморфотропному переходу, т. е. изменение термодинамических условий как бы передвигает кристалл с одного места на другое в морфотропном ряду.

Подобные рассуждения полезны главным образом из-за своей наглядности, но они не имеют общего характера. Во многих случаях причины изменения плотности упаковки атомов в кристалле можно понять только после детального анализа исходной и конечной структур. Рассмотрим в качестве примера важный для глубин мантии Земли переход при высоких давлениях порядка 100 кбар форстерита Mg_2SiO_4 из структуры оливинового типа в структуру типа шпинели. Несмотря на значительное уменьшение объема ($\sim 9\%$), первые КЧ не изменяются: магний занимает октаэдрические, а кремний — тетраэдрические позиции как в оливине $\alpha-Mg_2SiO_4$, так и в шпинельной модификации — рингвудите $\gamma-Mg_2SiO_4$ (существует еще промежуточная искаженная шпинелеподобная модификация $\beta-Mg_2SiO_4$). Однако вторые (катионные) координационные сферы различны. В оливине атомы Si располагаются в центре тригональных призм, образованных шестью атомами Mg. Вокруг призмы находятся еще 3 атома Mg, что приводит к КЧ Si относительно Mg, равному 9. В структуре шпинели атомы Si занимают центры усеченных тетраэдров из 12 атомов Mg. Таким образом, переход оливин \rightarrow шпинель связан с увеличением КЧ Si от 9 до 12.

Еще более характерно изменение взаимной координации одноименных атомов. Так, в оливине среднее КЧ Mg относительно других Mg (двух сортов — Mg1 и Mg2) равно 3¹, а в шпинели 6. Следовательно, рассматриваемый переход сопровождается значительным увеличением КЧ в катионной подрешетке. Именно более плотная катионная упаковка и является основной причиной повышения плотности γ -модификации.

Хотя при изменении температуры и давления КЧ изменяются в противоположных направлениях, тенденции в изменении симметрии одинаковы. Действительно, как при повышении температуры, так и при увеличении давления полиморфные превращения обычно идут в сторону образования кристаллических модификаций более высокой симметрии. Например, ромбический Ва-перовскит $BaTiO_3$ переходит в кубическую модификацию как при $T > 120^\circ C$, так и при $P > 34$ кбар, моноклинный бадделит ZrO_2 как при повышении T , так и с ростом P превращается сначала в тетрагональную, а затем в кубическую флюоритовые модификации.

Обширные экспериментальные исследования превращений низкосимметричных минеральных фаз земной коры (ромбических оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов и амфиболов, моноклинных и триклинных полевых шпатов) показали, что в условиях верхней мантии и переходного слоя они превращаются в более симметричные и более плотно упакованные кубические шпинели, гранаты, периклаз, гексагональные типы ильменита и корунда, тетрагональный стишовит. Эти наблюдения позволили подойти (Доливо-Добровольский, 1984; Юшкин, 1984) к выделе-

¹ Вокруг Mg1 располагаются 2Mg1 и 2Mg2, а вокруг Mg2 — 2Mg1.

нию кристаллических оболочек с повышением симметрии от поверхности в недра Земли: гранито-метаморфический слой коры с преобладанием полевых шпатов — триклинная оболочка, гранулит-базальтовый слой с клинопироксенами в качестве главных минеральных фаз — моноклинная оболочка, верхняя мантия (оливины) — ромбическая оболочка, переходный слой и нижняя мантия (силикатные шпинель, перовскит, периклаз MgO) — кубическая оболочка.

Известно, что среди минералов (около 3000 минеральных видов) значительно больше половины видов встречается только в самой поверхностной и самой тонкой оболочке Земли — земной коре. Неоднократно, начиная с 1860 г., повторявшаяся симметричная статистика минералов (Шафрановский, 1982, 1983) показывает, что на долю моноклинных и триклинных видов приходится около 40%, а вместе с ромбическими — больше 60%. Это подтверждает вывод о том, что при обычных температурах и давлениях резко преобладают кристаллические постройки низкой и средней категорий симметрии.

6. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРАМИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

Очевидно, наиболее устойчивой при данных термодинамических условиях является та полиморфная модификация вещества, которая обладает минимальной свободной энергией Гиббса. При некоторых других условиях две полиморфные модификации оказываются в равновесии друг с другом, если их свободные энергии равны:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P).$$

Для области давлений, близких к атмосферному, можно пренебречь изменением энергии за счет изменения объема, и условием равновесия становится равенство свободных энергий Гельмгольца

$$F_1(T) = F_2(T);$$

$$E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2 \text{ или } \Delta E - T\Delta S = 0,$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия кристалла. При абсолютном нуле устойчива полиморфная форма с наименьшей внутренней энергией. При повышении температуры модификация с более высокой энтропией может сделаться более стабильной. Это произойдет при температуре перехода T_{tr} , когда $\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr}(S_2 - S_1) = T_{tr}\Delta S_{tr}$. Отсюда следует, что для всех превращений, которые совершаются при росте T , ΔS и ΔE имеют положительные значения. Другими словами, в соответствии с принципом Лешателье фазовые превращения при повышении температуры должны сопровождаться поглощением тепла. Это означает, что структурная перестройка проходит таким образом, чтобы новообразованная структура допускала тепловые колебания атомов с большей энергией при меньшем напряжении

связей. Это осуществляется при увеличении объема кристалла и часто сопровождается уменьшением КЧ. Типичный пример дает CsCl (8:8), который при нагревании до 450°С переходит в структуру типа NaCl (6:6) с увеличением объема на 8,85 см³/моль (~17%), возрастанием энтропии на 1,06±0,04 э.е.¹ и поглощением тепла около 700 кал/моль.

При высоком давлении равенство свободных энергий полиморфных модификаций представляется в виде: $\Delta E_{tr} - T_{tr}\Delta S_{tr} + P_{tr}\Delta V_{tr} = 0$. Эти превращения всегда связаны с уменьшением объема фазы высокого давления ($\Delta V_{tr} < 0$). Оно должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) снижением энтропии. Сжатие приводит, как мы видели в предыдущем разделе, к более высокой координации в первой или более далеких координационных сферах. Понижение энтропии связано с уменьшением объема (сокращением свободы колебаний атомов) и частично с повышением степени упорядоченности структуры.

Теоретическое предсказание изменений термодинамических свойств при полиморфном переходе представляет очень трудную задачу, поскольку эти изменения оказываются малой разностью двух больших чисел. Например, энергия решетки α -CsCl 155,4 ккал/моль, а β -CsCl — 154,7 ккал/моль. Поэтому обычные методы расчета энергий сцепления атомов, рассмотренные в гл. III, не обеспечивают, как правило, необходимой точности оценок ΔE полиморфного перехода. Однако разработаны специальные приемы (разные параметры отталкивания для разных модификаций, учет взаимодействий не только пар, но многих частиц одновременно и т. п.), которые позволили в последние десятилетия успешно решить эту задачу для наиболее ионных кристаллов — щелочных галогенидов — и предсказать для них давление перехода $V1 \rightarrow V2$ в хорошем согласии с опытом.

Имеются успехи в анализе полиморфизма еще по крайней мере для двух других крайних случаев. Один из них — объяснение относительной стабильности ГЦК-структуры тяжелых инертных газов по сравнению с ПГУ-структурой, идентичной по плотности упаковки. Тщательные расчеты дисперсионной энергии показали, что первая действительно на несколько сотых килокалории на моль более выгодна, чем вторая.

Известно, что большинство типичных металлов полиморфно, причем плотнейшие упаковки (ГЦК и ПГУ) характерны для более низких температур, а ОЦК-структура — для относительно высоких (щелочные, щелочноземельные металлы, многие лантаноиды, Sc, Y, Ti, Zr, Hf). Однако существуют металлы, которые во всем диапазоне температур, вплоть до плавления, сохраняют свой структурный тип без изменения. Таковы металлы семейства меди Cu, Ag, Au (ГЦК), платиноиды Rh, Pd, Ir, Pt (ГЦК) и Ru, Os (ПГУ). С точки зрения более простых моделей химической связи в металлах ГЦК- и ПГУ-структуры (при идеальном отно-

¹ Энтропийная единица — кал/моль·град.

шении $c/a=1,633$) энергетически равноправны. Однако имеются попытки доказать, что ван-дер-ваальсов вклад в энергию сцепления, например меди и золота, стабилизирует ГЦК-структуру на 0,2–1,0 ккал/моль относительно ПГУ-структуры.

Еще более трудная задача встанет перед исследователем, который сделал бы попытку найти ΔE_{tr} полиморфного перехода для веществ со смешанным типом связи, например промежуточным между ионным и ковалентным. Эта задача практически еще не имеет решения. Известны отдельные попытки связать энергию полиморфного перехода с характером (степенью ионности) химической связи. Рис. 103 (Навроцкая, 1980) показывает, что энергия перехода меняет знак при степени ионности (по Филлипсу) около 0,78 (ср. с рис. 82). Соединения с $\epsilon > 0,78$ кристаллизуются в структурном типе NaCl (B1), а с $\epsilon < 0,78$ — в структурных типах сфалерита и вюртцита ZnS (B3 и B4).

Изменения объема $\Delta V/V$ при полиморфном переходе можно оценить в рамках ионной модели и связать их с отношением радиусов r_+/r_- . На рис. 104 (Джемисон, 1977) показано, что экспе-

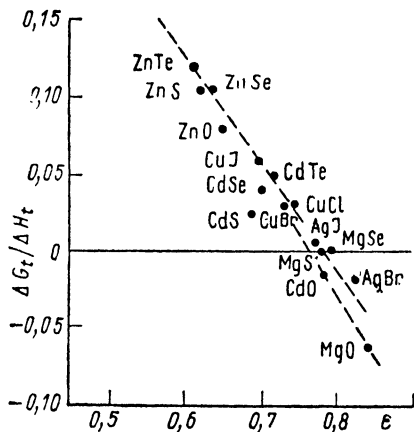


Рис. 103. Изменение знака энергии полиморфного превращения B1→B2 по степени ионности $\epsilon=0,78$

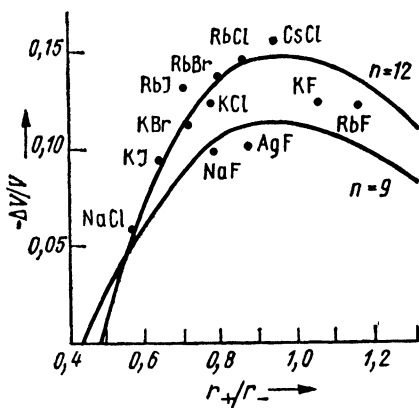


Рис. 104. Относительное изменение объема для перехода B1→B2 как функция отношения радиусов r_+/r_-

риментальные значения $\Delta V/V$ для B1 → B2 перехода в целом согласуются с теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью уравнения Борна — Ланде (8) при $n=9$ и 12. Из этого рисунка можно сделать вывод, что вещества, для которых $r_+/r_- < 0,5$, не будут под давлением переходить из структуры B1 в B2, так как изменение объема становится положительным, а фаза более высокого давления не может иметь больший объем. Это относится, например, ко всем галогенидам Li, кроме LiF ($r_+/r_-=0,57$), для которого есть сведения о превращении в структуру B2 при огромном давлении 900 кбар. Периклаз MgO ($r_+/r_-=0,51$) по этому критерию находится на самой границе допустимости

V1 → V2-перехода, и ситуация для него пока неясна. Другие окислы щелочноземельных металлов CaO, SrO и BaO могут при высоких давлениях иметь структуру V2: действительно, предполагается (Навроцкая, 1980), что CaO существует стабильно в этой структуре при $P > 650$ кбар, а BaO — при $P > 145$ кбар.

Заметно больше успехов в теоретическом понимании природы изменения энтропии при полиморфном превращении. Начало им было положено предложением Дж. Слейтера (1939) представить энтропию фазового перехода ΔS_{tr} в виде двух основных составляемых:

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_p + \Delta S_v,$$

где ΔS_p — изменение энтропии при изменении объема и постоянном давлении, ΔS_v — разность энтропий двух фаз при их постоянном объеме, т. е. энтропия атомной перестройки структуры. Позже было показано (Бассетт и др., 1968), что ΔS_p можно связать с относительным изменением объема $\Delta V/V_1$ и тепловыми свойствами кристалла следующим образом: $\Delta S_p = \gamma_I C_{vI} (\Delta V/V_1)$, (57) где γ_I , C_{vI} и V_1 — параметр Грюнайзена, теплоемкость при постоянном объеме и мольный объем кристалла в исходном состоянии. Среднее значение $\gamma = 1,5 \pm 0,2$ для разных веществ, $C_v \approx C_p$.

По формуле (57) можно оценить, например, энтропии перехода оливиновой модификации ряда ортосиликатов в шпинелевую и модифицированную шпинелевую. Среднее значение C_p для этих веществ ~ 30 кал/моль·град. Результаты расчетов и опытов при-

Таблица 43

Экспериментальные и вычисленные энтропии переходов оливин → шпинель для ортосиликатов

Переход	$-\frac{\Delta V}{V_1}$	$\Delta S_{\text{эксп}}$, э. е.	$\Delta S_{\text{выч}}$, э. е.
оливин → шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,094	-5,59 ± 1,0	-4,2
Fe ₂ SiO ₄	0,094	-4,77 ± 0,2	-4,2
Co ₂ SiO ₄	0,088	-3,14 ± 0,3	-3,9
Ni ₂ SiO ₄	0,080	-1,39 ± 0,7	-3,6
Mg ₂ GeO ₄	0,077	-2,79 ± 0,5	-3,4
оливин → модифицированная шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,074	-4,15 ± 1,0	-3,3
Co ₂ SiO ₄	0,065	-2,16 ± 0,3	-2,9
модифицированная шпинель → шпинель			
Mg ₂ SiO ₄	0,022	-1,44 ± 0,8	-1,0
Co ₂ SiO ₄	0,024	-0,98 ± 0,3	-1,1

ведены в табл. 43; они показывают неплохое согласие, если учесть большие ошибки экспериментальных оценок.

Для различных модификаций SiO₂ среднее значение парамет-

ра Грюнайзена γ близко к 1, а теплоемкость около $10 \text{ кал/моль} \times \text{град}$. Отсюда для переходов SiO_2 без изменения координации атомов $\Delta S_{ir} = \Delta S_p \approx 10(\Delta V/V_1)$. Результаты расчета по этой формуле приводятся в табл. 44. Они удовлетворительно согласуются с опытом.

Таблица 44

Экспериментальные и теоретические энтропии переходов между модификациями SiO_2

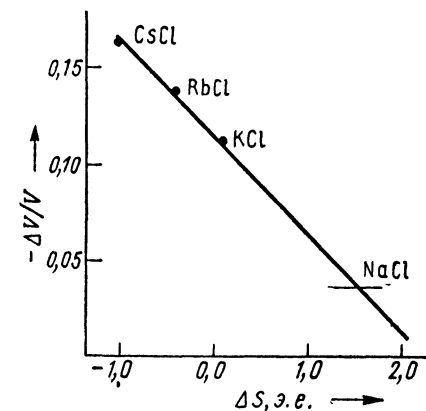
Переход	$\Delta V/V_1$	$\Delta S_{\text{эксп.}}$, э. е.	$\Delta S_{\text{выч.}}$, э. е.
α — кварц \rightarrow β — кварц	0,009	0,18	0,1
α — кристобалит \rightarrow β — кристобалит	0,064	0,60	0,6
α — тримит \rightarrow β — тримит	0,033	0,18	0,3
α — кварц \rightarrow коэсит	-0,09	-0,72	-0,9

Для кристаллов с низкими температурами Дебая (галогениды, гидриды и др.) пригодно классическое выражение для теплоемкости $C_V \approx C_p \approx 3Nk$, где Nk — универсальная газовая постоянная (~ 2 э. е.), m — число атомов в формульной единице. Тогда вместо (57) можно записать

$$\Delta S_p = 9m(\Delta V/V_1). \quad (58)$$

На рис. 105 показана линейная зависимость ΔS_{ir} ($B_1 \rightarrow B_2$) хлоридов щелочных металлов от $\Delta V/V_1$. Наклон этой прямой соответствует 20 э. е., а по формуле (58) получается 18 э. е. Однако прямая на рис. 105 отсекает на оси абсцисс отрезок около 2 э. е. Эту часть энтропии, одинаковую для всех хлоридов, независимо от давлений перехода, которые изменяются от 1 атм (CsCl) до 300 кбар (NaCl), следует, очевидно, связать с ΔS_V . Эта составляющая появляется, когда полиморфный переход сопровождается перестройкой атомной конфигурации, выражающейся прежде всего в изменении КЧ. В рассматриваемом примере КЧ увеличиваются от 6 до 8.

Рис. 105. Связь энтропии перехода $B_1 \rightarrow B_2$ с относительным изменением объема



Существует возможность простым способом установить связь ΔS_V с изменением КЧ в полиморфном превращении (Урусов, 1986). Если представить потенциал взаимодействия в кристалле в виде

$$U(R) = -\frac{A}{R} + \nu\varphi(R), \quad (59)$$

где $\nu = K\chi$, $\varphi(R)$ — неявное обозначение потенциала всех короткодействующих сил, то f — силовую постоянную отдельной связи в кристалле — можно связать, как было показано М. Борном (1954), с модулем сжатия K :

$$K = \frac{\nu R_0^2}{3V} f; \quad f = \frac{3KV}{\nu R_0^2}.$$

При условии равенства объемов двух модификаций и близости значений K/R_0^2 ¹ имеем для отношения силовых постоянных в двух фазах

$$f_1/f_2 \simeq \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

и для отношения частот колебаний в них

$$\omega_1/\omega_2 = \sqrt{\nu_2/\nu_1}.$$

Как известно, колебательная энтропия осциллятора пропорциональна логарифму частоты колебаний. Тогда для изменения колебательной энтропии при переходе $1 \rightarrow 2$ получим

$$\Delta S_V = 3Nk m \ln \sqrt{\nu_2/\nu_1} \quad (60)$$

и для $B1 \rightarrow B2$ ($\nu_1=6$; $\nu_2=8$; $m=2$) найдем

$$\Delta S_V = 6Nk \ln 1,15 = 1,7 \text{ э. е.},$$

что близко совпадает с эмпирической оценкой этой величины (около 2 э. е., см. рис. 105).

С помощью полученной таким путем полуэмпирической зависимости

$$\Delta S(B1 \rightarrow B2) = \Delta S_P + \Delta S_V \simeq 18(\Delta V/V_1) + 1,7$$

Таблица 45

Экспериментальные (298 К) и рассчитанные энтропии перехода $B1 \rightarrow B2$ для некоторых галогенидов (э. е.)

Кристалл	$-\Delta V/V_1$	ΔS_{tr}^0 выч	ΔS_{tr}^0 эксп
KBr	0,09	0,1	0,12
KI	0,08	0,3	0,34
RbBr	0,12	-0,5	-0,34
RbI	0,13	-0,6	-0,33
NH ₄ Cl	0,19	-1,7	-1,87
NH ₄ Br	0,19	-1,7	-2,32

¹ При равных V межатомные расстояния в $B2$ больше, чем в $B1$, на 9%, а K в точке перехода больше примерно на 20%. Следовательно, $K/R_0^2 \approx \text{const}$.

можно оценить энтропию полиморфного перехода других галогенидов из структуры типа NaCl в структуру типа CsCl. Рассчитанные ΔS_{tr} сравниваются с экспериментальными в табл. 45, из которой видно неплохое согласие двух рядов значений.

Очевидно, основное звено в построении количественной модели полиморфизма, которое еще является делом будущего, находится на пути кристаллохимической трактовки изменения термодинамических свойств кристалла в процессе превращения. Такого типа модель, которую можно назвать структурно-термодинамической, уже создана для явлений изоморфизма, о чем пойдет речь в гл. VIII.

7. ПОЛИТИПИЗМ

Политипизм (политипию) можно определить как способность одного и того же вещества кристаллизоваться в нескольких слоистых структурных модификациях, которые различаются только порядком чередования или поворотом одинаковых слоев. Размеры элементарных ячеек в плоскости слоя одинаковы для всех политипных модификаций. Период повторяемости в направлении, перпендикулярном слоям, зависит от последовательности наложения слоев, но всегда в целое число раз больше толщины одного слоя.

Это явление было открыто Г. Баумгауэром в 1912 г. при изучении карбида кремния SiC. Сейчас для этого вещества известны многие десятки политипных модификаций. Во всех этих модификациях гексагональная элементарная ячейка имеет параметр $a=3,078$ Å, тогда как переменный параметр c всегда кратен одной и той же величине 2,518 Å — толщине элементарного слоя. Высота элементарных ячеек различных политипов SiC изменяется от $c \simeq 5$ Å у двухслойного политипа $2H$ до $c \simeq 1500$ Å у 594-слойного ромбоэдрического политипа $594R$. Наиболее же обычна шестислойная гексагональная модификация $6H$.

Политипизм иногда рассматривают как особый одномерный полиморфизм. Но помимо этого не очень существенного структурного отличия от полиморфизма политипизм имеет и свои физико-химические особенности. В противоположность полиморфным модификациям, которые обладают своими полями устойчивости и образуются при разных T и P , для политипов пока невозможно точно указать границы их существования. Кроме того, обычно одновременно кристаллизуется смесь нескольких политипов, которые могут образовывать сростания друг с другом даже в одном монокристалле. Более того, в отличие от полиморфных модификаций политипы имеют почти точно совпадающие физические свойства. Так, плотность всех политипов SiC составляет 3,217 г/см³, а показатели преломления N_0 и N_e (для изучения Na) колеблются от 2,6467 до 2,6487 и от 2,6889 до 2,6930 соответственно. Поскольку плотность всех политипов одинакова, то, вероятно, давление не может обуславливать их переходы друг в друга. В раз-

ности энергий Гиббса двух политипных модификаций $P\Delta V$ исчезает из-за одинакового объема обеих фаз ($\Delta V \simeq 0$).

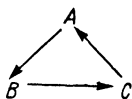
По отношению к другому фактору равновесия (температуре) нельзя сделать столь же определенного заключения, поскольку энтропии различных политипов все же несколько различаются. Максимальной энтропией и наименьшей свободной энергией при данной T должна характеризоваться наиболее разупорядоченная структура, конфигурационная энтропия которой $S \sim kN \ln 2$, где k — постоянная Больцмана, N — общее число слоев в структуре. С этой точки зрения существование упорядоченных политипов вообще представляется аномальным. Пока нет единого объяснения этого феномена. Можно думать, что существует некоторое небольшое различие внутренних энергий разных политипов, но с этих позиций трудно понять образование политипов с большим периодом c , особенно для таких существенно ковалентных кристаллов, как SiC, в которых дальнедействующие электростатические силы очень слабы. Как структура воспроизводит себя, повторяя чередование слоев с большой точностью после длинного и как будто случайного их набора? Возможно, что более реальна та гипотеза образования политипов, которая связывает их с механизмом роста кристалла на винтовых дислокациях (Верма, 1957). В этом случае различные политипы вообще нельзя рассматривать как термодинамически стабильные фазы.

В связи с тем что структуры всех политипов слоистые, их удобно описывать с помощью теории плотнейших упаковок. Например, две полиморфные модификации сульфида цинка ZnS (сфалерит и вюрцит) обычно описываются соответственно как кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки атомов серы, половина тетраэдрических пустот которых занята атомами Zn. Гексагональная структура вюрцита двухслойная ...АВАВАВ..., а кубическая структура сфалерита — трехслойная ...АВСАВСАВС... . Соседние слои плотнейшей упаковки следуют друг за другом в направлении [001] в гексагональной элементарной ячейке и [111] — в кубической.

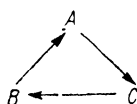
Этим классическим способом удобно обозначать и различные политипы. Так, наиболее распространенный шестислойный политип будет выражаться повторяющейся последовательностью букв ...АВСАСВ... Этот политип, обычный для SiC и ZnS, обозначается также символом Рамсделла 6H, где число указывает период повторяемости слоев вдоль оси c , а H — гексагональную ячейку. В тех же обозначениях символ 15R соответствует 15-слойному политипу с примитивной ромбоэдрической элементарной ячейкой. Структуры нескольких распространенных политипов ZnS с этими обозначениями изображены на рис. 106.

Имеется еще много других обозначений тех же политипов (символы Хегга, последовательность интервалов по Отту, операторы Наборро — Франка и др.). Рассмотрим только более удобные и более широко известные числовые символы Г. С. Жданова и буквенные обозначения Л. Полинга. Символ Жданова состоит

из пары чисел: первое обозначает число слоев, которые следуют друг за другом в последовательности



а второе — число слоев, которые сменяют друг друга в обратной последовательности.



Например, классическая последовательность ABCB... будет в символах Жданова обозначаться цифрами 22. В обозначениях Полинга каждый слой характеризуется ориентировкой слоев, находящихся по обе стороны от него: k и g (см. гл. V). Соотношения

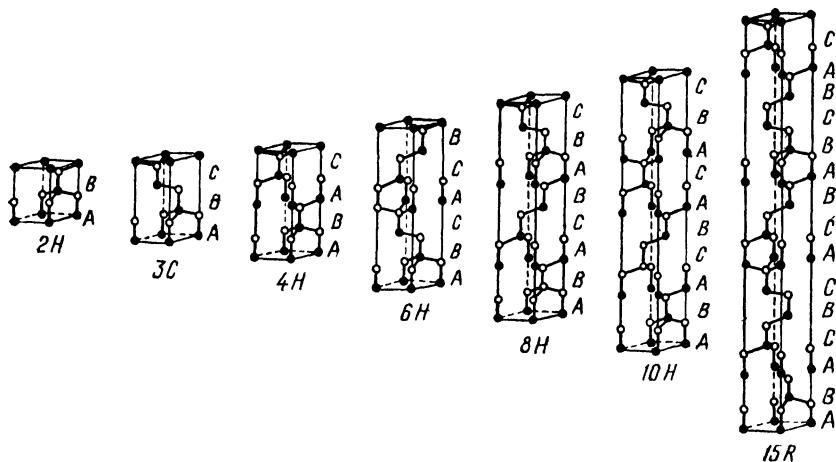


Рис. 106. Различные поли типы ZnS (SiC)

между различными обозначениями некоторых поли типов приводятся в табл. 46.

Подстрочный индекс 3 в обозначениях Жданова и Полинга относится к ромбоэдрическим структурам поли типов. Для длиннопериодических структур удобнее обозначения Рамсделла и Жданова. Иногда используют также долю «гексагональности» поли типа h , имея в виду относительное количество (в процентах) слоев в структуре, находящихся в гексагональной ориентировке. Так, для кубической модификации 3C $h=0$, гексагональной 2H $h=100$, а для 6H $h=33$, 15R $h=40$ и т. д.

Поли типизм особенно характерен для кристаллов со слоисты-

ми структурами (CdI_2 , $CdBr_2$, PbI_2 , $NbSe_2$, $TaSe_2$ и др.). Так, хорошо известен политипизм CdI_2 , имеющего более сотни различных политипов. Самой распространенной структурной модификацией этого соединения является политип $4H$. Как и в случаях SiC и ZnS , для CdI_2 обычным является присутствие в кристалле

Таблица 46

Различные обозначения некоторых политипов

Символ Рамселла	Классическая последовательность слоев	Символы Жданова	Обозначения Полинга
$2H$	AB	11	(г) ₂
$4H$	ABCВ	22	(гк) ₂
$6H$	ABCACВ	33	(гкк) ₂
$15R$	ABCВACABСВCACВ	(23) ₃	(гкгкк) ₃
$21R$	ABCACВACABСВACВССABACВ	(34) ₃	(гкгкккк) ₃

в синтаксических срастаниях нескольких политипов одновременно. Кроме того, часто встречаются случаи статистической неупорядоченности слоев, а полностью упорядоченные политипы с большими периодами c являются скорее исключениями.

Политипизм имеет много примеров и среди минералов с гексагональными (псевдогексагональными) структурами. Интересны с этой точки зрения политипы гексагональных Ti-шпинелей — хэгбомитов $(Mg, Fe)_2(Al, Ti)_4(O, OH)_8$. Установлены следующие политипные модификации: $4H$, $5H$, $6H$, $15H$, $15R$, $18R$ и D . Символом D описывается полностью неупорядоченная в отношении упаковки кислородных слоев разновидность. Исходная структура $4H$ основана на 8-слойной плотнейшей упаковке атомов O ($gkkgkkgk$) вдоль 6-ной оси, в отличие от шести слоев (по диагонали куба) в кубической благородной шпинели $MgAl_2O_4$. Доля гексагональности политипа $4H$ $h=26$, $15R$ $h=20$ и т. д.

В основном керамистами изучено несколько политипов гексагонального тримита, которые представляют собой чередование двухэтажных слоев SiO_4 -тетраэдров тримита и трехэтажных «слоев» кристобалита (см. рис. 97). Слоистая гексагональная структура графита допускает существование в ней участков ромбоэдрической симметрии («трехслойной» в отличие от «двухслойной» обычного графита). Подобным образом наряду с обычной двуслойной гексагональной модификацией $2H$ молибденита MoS_2 в природе встречается трехслойная ромбоэдрическая модификация $3R$.

Широко проявляется политипизм в структурах слоистых силикатов: слюд, хлоритов, глинистых минералов. Эти силикаты построены из различных сочетаний между собой двумерных тетраэдрических и октаэдрических сеток (рис. 107). Первые состоят из сцепленных вершинами тетраэдров, в которых находятся атомы Si, Al, иногда Fe^{III} . Вторые построены из соединенных боко-

выми ребрами октаэдров, которые заселяются либо полностью (триоктаэдрические сетки), либо только 2/3 из них (диооктаэдрические сетки) атомами Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Mg, Zn, Li и др. Центры этих многогранников образуют гексагональный мотив. Различные



Рис. 107. Сочетание в слоистом силикате пирофиллите корундового слоя из октаэдров с двумя слоями из тетраэдров. Треть атомов O в среднем слое не связана с атомами Si в тетраэдрах

способы сочленения сеток и их взаимной ориентировки практически эквивалентны результату поворота слоев на углы, кратные 60° (в большинстве случаев кратные 120°). На этом основана систематика политипов слоистых силикатов (Смит и Иодер, 1956; Радослович, 1959; Звягин, 1961; и др.). В ней обозначения политипов содержат буквы и цифры: буквы Тк, М, Т, Н, О обозначают сингонию (триклинную, моноклинную, тригональную, гексагональную и ромбическую (ортогональную), а цифры перед ними обозначают период повторяемости слоев. Буквы имеют также подстрочные индексы 1 или 2, которые относятся к структурам с моноклинной осью *a* или *b* соответственно. Так, символ 2M₁ обозначает политипную модификацию слюды с моноклинной симметрией, образованную поворотом слоев относительно исходного политипа 1M на 120° (или 240°), и моноклинной осью *a*.

В природе наиболее часто встречаются модификации 1M, 2M₁ и 3T из шести возможных структур слюды: для мусковита характерна модификация 2M₁, для биотита и флогопита — 1M.

При структурно-химической трансформации слоистых минералов, проходящей под действием гидротермальных растворов, наследуется политипная модификация: в Mg — карбонатной среде по мусковиту 2M₁ образуется флогопит 2M₁, по мусковиту 1M — флогопит 1M, по диккиту 2M₁ — серпентин 2M₁, по каолиниту 1Тк — серпентин 1M (3T) и т. п. (Франк-Каменецкий и др., 1983). Это означает, что изменение химического состава октаэдрических сеток не влечет за собой смещения (поворота) тетраэдрического слоя относительно октаэдрического.

ЛИТЕРАТУРА

- Бокй Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 219—235.
 Верма А., Кришна П. Поллиморфизм и политипизм в кристаллах. М., 1969. — 273 с.
 Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 262—296.
 Мейер К. Физико-химическая кристаллография. — М., 1972. — 480 с.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Изоморфизмом называется взаимное замещение атомов (или их групп) разных химических элементов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

Изоморфизм приводит к образованию *смешанных кристаллов*, состав которых в определенных пределах изменяется непрерывно и постепенно. У термина «смешанный кристалл» имеются еще два синонима, используемых чаще. Один из них — *изоморфная смесь* — встречается в основном в минералогической и геохимической литературе. Второй — *твердый раствор* замещения — широко употребляется в физической химии и физике твердого тела.

Содержание указанных терминов совпадает не полностью. Так, понятия «изоморфизм» и «изоморфная смесь» включают в себя и те сложные случаи замещения, когда бывает трудно указать, какие именно компоненты образуют смешанный кристалл. Кроме того, изоморфизм допускает как статическую, так и динамическую трактовку. Изоморфизм с точки зрения динамики заключается в описании пути изоморфной примеси в различных процессах кристаллизации.

От изоморфизма следует отличать *изоструктурность*, если ей отвечает отсутствие изоморфных замещений, несмотря на одинаковые кристаллические структуры. Уже известный нам пример *изоструктурности* дают три минерала со структурой хлористого натрия — галит NaCl , периклаз MgO , галенит PbS .

2. КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

С историей изучения изоморфизма мы уже познакомились в гл. I. Приведем некоторые дополнительные сведения.

К началу XIX в. в кристаллографической науке торжествовала концепция Р. Ж. Гаюи, основное положение которой предписывало каждому кристаллическому веществу свойственную лишь ему «полиэдрическую молекулу» (т. е. структуру). Основным противником этой крайней точки зрения в теории был другой французский ученый, К. Л. Бертолле, обращавший внимание на известные минералам XVIII в. факты непостоянства состава кристаллов и совпадения их форм при разных составах. Но этот спор, в котором победителем казался для современников Гаюи, не мог быть решен окончательно до тех пор, пока на помощь теоретическому умозрению и эмпирическому наблюдению минералогам не пришла лабораторная практика химика.

Опыты по кристаллизации дали к началу прошлого века тот необходимый фактический материал, который привел к открытию изоморфизма. На точную экспериментальную основу эти опыты были впервые поставлены французским химиком Николя Лебланом (1742—1806) и петербургским академиком Товием Ловицем (1757—1804). Большая часть их достижений оказалась надолго забытой, и только в нашем столетии они смогли получить достойную оценку.

Н. Леблан, известный открытием способа производства искусственной соды, много времени отдал экспериментам в области кристаллизации. Его интересовало главным образом влияние условий на форму кристаллов, выпадающих из растворов. Но одновременно он делает наблюдение, что при кристаллизации из сложного по составу раствора можно получить однородные смеси сложного состава. В 1802 г. он писал: «Некоторые сульфаты прекрасно комбинируются между собой, и притом во всех пропорциях. К ним относятся сульфаты меди и железа, образующиеся всегда в ромбоэдрах... Данное направление наблюдений, в котором, кажется, не сделано ни одной работы, сулит, без сомнения, открытие интересных явлений и намечает новую область для исследований». Ясно, что Леблан действительно стоял на пороге открытия изоморфизма. Однако ни Леблану («великому неудачнику», как его назвал В. И. Вернадский), ни его ближайшим последователям не удалось сделать этого открытия из-за давления идей Гаюи. Чтобы пояснить ситуацию, приведем одну цитату из первой работы Э. Митчерлиха, посвященной изоморфизму (1819): «Бернгарди¹ нашел, что если к сернокислому цинку примешать немного сернокислого железа, то кристаллизуется соль, содержащая много цинкового купороса и мало железного купороса, имеющая, однако, кристаллическую форму железного купороса; далее, если смешать с сернокислым цинком лишь восьмую или шестнадцатую часть медного купороса, то образуется соль, имеющая форму медного купороса. Он и Гаусман, который повторил и подтвердил его опыты, и гораздо позднее Бедан² заключили из этого явления, что одно вещество должно иметь столь значительную силу кристаллизации, что, будучи смешано с другим, — хотя бы это последнее и очень превосходило его по массе, — оно все таки сообщает и навязывает ему свою форму. Отсюда они затем объясняли сходство соединений углекислых солей; они думали, что

¹ Немецкому ученому И. Я. Бернгарди (1770—1850), по мнению В. И. Вернадского, «ничего не удалось сделать крупного, законченного, но как в кристаллографии, так и в ботанике он стоял далеко впереди своего времени, всюду прокладывая новые пути, высказывая новые мысли и оказывая несомненное влияние на ход современного ему научного развития». Цитируемая Митчерлихом работа Бернгарди относится к 1807 г.

² Французского ученого Ф. С. Бедана принято считать непосредственным предшественником Э. Митчерлиха, его работы по сокристаллизации относятся к 1818 г. Другим прямым его предшественником был немецкий минералог И. Н. Фукс, выдвинувший в 1815 г. представление о «замещающем элементе» (см. гл. I).

во всех находится немного углекислой извести, которая может давать форму целому, хотя бы ее имелось 1%».

Только Э. Митчерлиху удалось, наконец, избавиться от гипноза этих идей, когда в 1819 г. он пришел к следующему выводу: те тела изоморфны, которые: 1) при аналогичном химическом составе имеют подобную кристаллическую форму и 2) способны образовать смешанные кристаллы в произвольных, непостоянных отношениях. От первой части этого вывода происходит и название «изоморфизм», которое было дано Митчерлихом открытому им явлению в 1821 г.

Экспериментальной основой для открытия изоморфизма были, как известно, многочисленные опыты Митчерлиха над сокристаллизацией мышьяковокислых и фосфорнокислых солей калия и аммония. Менее известно, однако, что одновременно он проверил свои заключения, экспериментируя с солями Ba, Sr, Pb, Cu, Mn, Fe, Co, Zn и Ni.

Из этого перечня ясно, что Митчерлих имел дело только с изовалентным изоморфизмом типа: $K^+ - NH_4^+$, $Ba^{2+} - Sr^{2+}$, $Fe^{2+} - Co^{2+}$ и т. д. Но уже через несколько лет (1826) догадка И. Гесселя о том, что единственный известный тогда полевой шпат (лабрадор) представляет собой изоморфную смесь двух полевых шпатов состава $NaAlSi_3O_8$ (альбит) и $CaAlSi_2O_8$ (анортит), могла бы привести к обнаружению гетеровалентного изоморфизма: $NaSi - CaAl$. Однако эта работа, как и многие другие исследования этого ученого, оставалась неизвестной вплоть до конца XIX в.

Близко подошли к установлению гетеровалентного изоморфизма Т. Шерер, который ввел в 1849 г. понятие «полимерного» изоморфизма, имея в виду случаи замещения в кристалле одного атома двумя или несколькими другими атомами, и Р. Герман, который в 1855 г. пытался сформулировать законы «колебания состава смесей». Верные соображения о возможности гетеровалентных замещений содержались и в магистерской диссертации Д. И. Менделеева (1855—1856). О его вкладе в познание изоморфизма и особенно роли изоморфизма в открытии им Периодического закона уже говорилось в гл. I.

Окончательное становление этих представлений связано с именем австрийского минералога Г. Чермака, который в 1865—1871 гг. объяснил сложный и переменный состав таких породообразующих минералов, как плагиоклазы, пироксены и амфиболы, взаимными замещениями не отдельных атомов, а атомных пар ($NaSi - CaAl$, $MgSi - AlAl$ и т. п.).

Вторая половина прошлого века ознаменована интенсивным изучением зависимости физических свойств изоморфной смеси от ее состава. Была обнаружена линейная зависимость от состава угла между осями и показателя преломления (Дюфе, Малляр, Шустер, Вырубов и др.). М. Шустер предложил (1880), например, использовать ориентацию осей оптической индикатриссы для определения состава полевых шпатов. Г. Н. Вырубов указал на

линейную связь угла оптических осей смешанного кристалла с его составом, Бодлендер — на пропорциональность между составом и вращением плоскости поляризации.

И. В. Ретгерс установил (1889) пропорциональность между удельным весом (удельным объемом) и составом (закон Ретгерса). Он пришел к следующему общему положению: два вещества только тогда действительно изоморфны, когда физические свойства их смешанных кристаллов являются непрерывными (обычно линейными) функциями их химического состава (рис. 108).

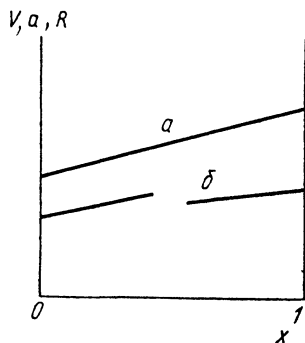


Рис. 108. Иллюстрация к правилам Ретгерса и Вегарда:
а — изоморфизм, б — изодиморфизм

В. Мутманн (1894) рассмотрел связь молекулярного объема, равного отношению молекулярного веса к удельному весу, с составом и нашел, что в изоморфной серии вместе с увеличением молекулярного веса наблюдается увеличение молекулярного объема, но только если члены ряда принадлежат одной группе Периодической системы.

Случаи, когда вместо непрерывной зависимости удельного объема от состава наблюдаются два отрезка, примыкающих к чистым компонентам и смещающих друг относительно друга (см. рис. 108), Ретгерс назвал изодиморфизмом. Очевидно, здесь образуется не один, а два ряда смешанных кристаллов, каждый со своей кристаллической формой. Изодиморфизм возникает, когда чистые

компоненты обладают разной кристаллической структурой.

П. Грот в 90-х годах прошлого века настойчиво указывал на то, что объем, занимаемый атомами, есть главное свойство, допускающее или запрещающее взаимное замещение. Он проводил такое сравнение: при постройке здания можно заменить кирпичи камнями совсем других физических и химических свойств, но только при условии, что по форме и по величине эти камни будут сравнимы с основными кирпичами.

Границы справедливости этого в целом верного замечания в те же годы были обнаружены Ф. Ринне, который ввел понятие изотипии — совпадения объема и формы кристалла при отсутствии изоморфных замещений (например, гексагональные кристаллы ZnO и Mg , CdS и AgI , кубические KCl и PbS и т. д.)¹.

Попытки объединить те химические элементы, которые чаще других образуют друг с другом изоморфные смеси, в группы или

¹ В прошлом веке появилось и понятие гомотипии (гомеоморфизма), обозначающее близость кристаллических форм соединений. Так, Д. И. Менделеев считал гомеоморфными ромбические арагонит $CaCO_3$, селитру KNO_3 и бурнонит $PbCuSbS_3$ или тетрагональные халькопирит $CuFeS_2$ и браунит $Mn^{II}Mn^{IV}O_8[SiO_4]$ (см. гл. V. разд. 7).

ряды были начаты еще Митчерлихом. Т. Грэм и Ф. Отто, по-видимому, впервые в 1847 г. собрали химические элементы, преимущественно изовалентные, в одиннадцать групп по признаку их изоморфизма в простых телах и соединениях. Большая часть этих групп совпадает полностью или частично с расположением элементов по группам в будущей системе Менделеева. Однако вторая группа содержала длинный перечень разнородных элементов (например, Са, Си, Н, Zr и т. д.). Д. И. Менделеев подверг критическому пересмотру эту часть таблицы Грэма и разделил его вторую группу на несколько частей, собрав вместе более сходные элементы. А. Е. Арцруни разместил (1893) элементы по десяти изоморфным рядам, пытаясь соблюдать признак изовалентности, однако, с точки зрения современного исследователя, некоторые его ряды необоснованно расширены. Чисто историческое значение имеют теперь и 18 изоморфных рядов В. И. Вернадского (1909). Однако в той же работе Вернадский выдвинул идею о подвижности границ внутри ряда в зависимости от термодинамических условий: «изоморфные ряды перемещаются и изменяются под влиянием температуры и давления». Он едва ли не впервые обратил внимание на важность изучения явлений распада изоморфных смесей, посвятив этому вопросу специальную работу «О пустых промежутках в изоморфных смесях» (1909), к сожалению, оставшуюся незамеченной современниками.

Эта мысль возникла у Вернадского, несомненно, под влиянием успехов физической химии в изучении кристаллического состояния. Я. Г. Вант-Гофф в 1890 г. вводит представление о твердых растворах, а В. Розебомом, В. Нернстом и другими исследователями создается учение о фазовых равновесиях. В 1901 г. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный с помощью физико-химического анализа изучили область распада твердых растворов в системе NaCl—KCl и положили начало учению об устойчивости изоморфных смесей.

Дальнейшая история изучения изоморфизма относится к кристаллохимическому периоду и будет изложена в разд. 4.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗОМОРФИЗМА

Изоморфизм делится на два типа: *изовалентный* и *гетерова- лентный*. В изовалентном изоморфизме можно найти только два подтипа: 1) собственно изоморфизм, если компоненты смеси изоструктурны; 2) *изодиморфизм*, если компоненты обладают различными структурами.

Гораздо сложнее и разветвленное классификация гетерова- лентного изоморфизма. Всю совокупность гетерова- лентных замещений можно разбить на два основных подтипа: 1) без изменения обще- го числа атомов в элементарной ячейке (собственно гетерова- лентный изоморфизм); 2) с изменением числа атомов (гетерова- лентный изодиморфизм). Оба этих подтипа объединяются обязатель- ным условием баланса (или компенсации) валентностей при изо-

морфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет провести выделение видов и разновидностей гетеровалентного изоморфизма. Так, среди замещений с сохранением числа атомов имеются три вида: а) сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (например, $\text{ZnS}-\text{GaAs}$, $\text{K}_2\text{BeF}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{KNbO}_3-\text{KMgF}_3$); б) замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (например, $2\text{SnO}_2-\text{FeNbO}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$, $2\text{PbS}-\text{AgBiS}_2$, $2\text{ZnS}-\text{CuFeS}_2$); в) замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных положениях с одинаковой суммарной валентностью (например, ряд плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пироксены $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$).

Замещения с изменением числа атомов в ячейке распадаются на два основных вида: а) с вычитанием (образованием вакансий); б) с внедрением (заселением интерстиций) — «с заполнением пространства», по В. М. Гольдшмидту.

Такие изоморфные замещения с вычитанием, как $2\text{Li}^+ \leftarrow \leftarrow \text{Mg}^{2+} + v_{\text{Li}} (\text{LiCl}-\text{MgCl}_2)$, $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Al}^{3+} + v_{\text{Mg}}$ (в биотите), $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Sc}^{3+} + v_{\text{Fe}}$ (в вольфрамите), приводят к образованию вакантных позиций v в кристаллической структуре, чтобы удовлетворить требованиям электронейтральности кристалла. Классическим представителем изоморфных замещений с внедрением (заполнением пространства) является флюорит CaF_2 с редкими землями (и иттрием), в котором замещение идет по схеме: $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \leftarrow \text{Y}^{3+} + [\text{F}^-]$, где $[\text{F}^-]$ обозначает внедренный в кубическое междоузлие ион $[\text{F}^-]$. Знание способов и механизмов кристаллохимической компенсации при гетеровалентном изоморфизме играет большую роль в управляемом синтезе необходимых для современной техники монокристаллов с примесями.

Следует подчеркнуть, что нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее, это две стороны одного и того же процесса. Действительно, замещение $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Li}^+$ в области системы $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$, богатой MgCl_2 , осуществляется, вероятно, за счет внедрения дополнительного атома Li (компенсатора) в свободную октаэдрическую пустоту ромбоэдрической ячейки MgCl_2 (рис. 109)¹. Подобным образом замещение $2\text{Al}^{3+} \leftarrow \leftarrow 3\text{Mg}^{2+}$ в мусковите есть замещение с заполнением пространства в отличие от замещения с вычитанием $3\text{Mg}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Al}^{3+}$ в биотите. Своеобразным видом замещений с внедрением компенсаторов валентности в крупные пустоты некоторых каркасных, кольцевых и слоистых структур, главным образом силикатов и алюмосиликатов, являются замещения типа $\text{Si}^{4+} \leftarrow \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ в кварце, $\text{Be}^{2+} \leftarrow \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Na}^+$ (или $\text{Li}^+ + \text{Cs}^+$) в берилле, $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \leftarrow 2\text{Na}^+$ в катаплите и цеолитах.

¹ Очевидное родство между структурами *a* и *b* обуславливает реализацию непрерывных замещений в системах $\text{LiCl}-\text{MeCl}_2$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

Гетеровалентные замещения с сохранением числа атомов в структуре часто бывают собственно изоморфными, т. е. компоненты смеси либо изоструктурны, либо принадлежат к родственным структурным типам. Примерами полной изоструктурности компонентов являются замещения в системах циркон $ZrSiO_4$ — ксенотим YPO_4 , сфалерит ZnS — $GaAs$ (сопряженный катион-анионный

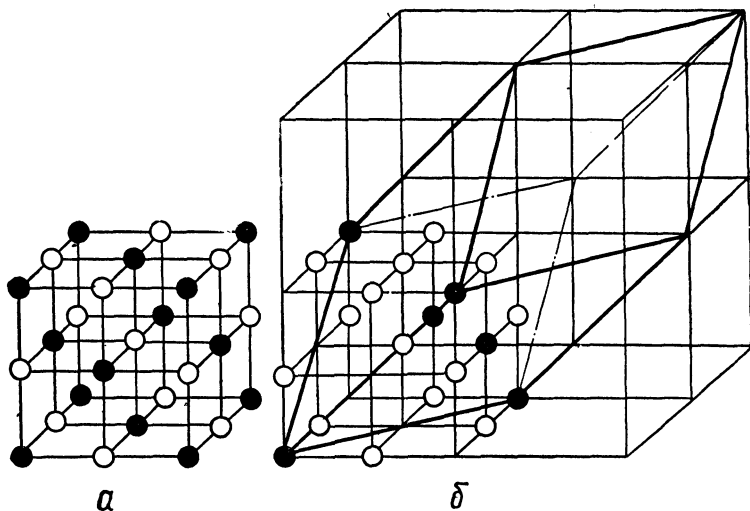


Рис. 109. Связь между элементарными ячейками $LiCl$ (а) и $MgCl_2$ (б). В последней свободен каждый второй катионный слой в направлении тройной оси элементарного ромбоэдра

изоморфизм). Примерами второго рода служат системы $3SnO_2$ — $FeNb_2O_6$, $2ZnS$ — $CuGaS_2$. При обычных условиях Nb -тапиолит $FeNb_2O_6$ имеет полирутиловую структуру с утроенным параметром c , но при высоких температурах (выше $1300^\circ C$) она переходит в структуру типа рутила TiO_2 — касситерита SnO_2 (очевидно, с неупорядоченным расположением атомов Fe^{3+} и Nb^{5+} в одних и тех же рутиловых октаэдрах). Галлит $CuGaS_2$ имеет тетрагональную структуру халькопирита, которая, будучи родственной кубической структуре сфалерита, отличается от нее лишь упорядоченным распределением тетраэдров меди и галлия. Нетрудно видеть, что в этих примерах структура одного из компонентов смеси является производной от структуры другого.

В отличие от замещений с сохранением числа атомов гетеровалентный изоморфизм с изменением числа атомов практически всегда относится к изодиморфизму. Редкие исключения из этого правила связаны с теми случаями, которые можно рассматривать как промежуточные между изо- и гетеровалентным изоморфизмом (например, непрерывные замещения анионов CO_3^{2-} — SO_4^{2-} в канкрините $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6(CO_3, SO_4) \cdot (OH)_2$). Однако твердые растворы в системе K_2CO_3 — K_2SO_4 — типичный случай изодимор-

физма. Другой пример изоструктурности компонентов гетеро-валентной смеси дают непрерывные анионные замещения в системе $KCl-KVH_4$, обусловленные, вероятно, вращением и псевдосферической формой комплексного аниона BH_4^- .

Кроме тех взаимных замещений между отдельными атомами и их изолированными группами, которые были рассмотрены выше, иногда выделяют и более сложные случаи «аномального» изоморфизма (Никитин, 1944; Франк-Каменецкий, 1969, 1971). Они относятся к замещениям между протяженными в одном (смешанноцепность), в двух (смешаннослойность) и в трех (смешанноблочность) измерениях структурными элементами. Особенно распространены такие замещения в цепочечных структурах биополимеров (смешанноцепность), слоистых силикатах (смешаннослойность) и т. д. «Аномальный» изоморфизм часто сопровождается структурные преобразования в твердом состоянии с четким «наследованием» структурных элементов в продуктах реакции. Он образует постепенные переходы к ориентированным срастаниям эпитаксической природы.

4. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА

Основы современных представлений об изоморфизме были созданы в первой половине нашего века и опираются на рентгеноструктурное изучение атомного строения смешанных кристаллов. Первые систематические исследования в этом направлении привели шведского ученого Л. Вегарда в 1921 г. к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Вегарда):

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2, \quad (61)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли, a_1 и a_2 — параметры ячейки чистых компонентов. Под символом a можно понимать любой из параметров ячейки или любое среднее межатомное расстояние. На первый взгляд правило Вегарда совершенно идентично правилу Ретгерса (см. рис. 108), которое можно записать в виде

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (62)$$

где V , V_1 и V_2 — мольные объемы твердого раствора и чистых компонентов соответственно. Нетрудно убедиться, однако, на примере кубического кристалла ($V = ka^3$), что уравнения (61) и (62) не тождественны.

Соответствие измерений правилу Вегарда является очень удобным приемом, чтобы установить самое существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается довольно редко. Наоборот, весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической поправки

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_1 x_2 \delta, \quad (63)$$

где δ — некоторый параметр, который может иметь как знак плюс (для положительных отклонений), так и знак минус (для отрицательных отклонений). В табл. 47 на примере системы NaCl—KCl показано, что измеренные экспериментально межатомные расстояния заметно отклоняются от правила Вегарда ($R = x_1 R_1 + x_2 R_2$), меньше — от правила Ретгерса ($R^3 = x_1 R_1^3 +$

Таблица 47

Межатомные расстояния в твердых растворах NaCl — KCl

NaCl, мол. доля	$R, \text{ \AA}$	Отклонения от правил		
		Вегарда	Ретгерса	$\delta = 0,05 \text{ \AA}$
0,0000	3,1458	—	—	—
0,1002	3,1177	0,0045	0,0015	0,0000
0,2997	3,0593	0,0111	0,0039	0,0006
0,3835	3,0327	0,0118	0,0036	0,0000
0,4999	2,9956	0,0127	0,0038	0,0002
0,5037	2,9942	0,0125	0,0036	0,0000
0,5981	2,9628	0,0118	0,0032	-0,0002
0,6990	2,9286	0,0105	0,0027	0,0000
0,8243	2,8852	0,0080	0,0038	0,0007
0,9003	2,8578	0,0053	0,0018	0,0008
1,0000	2,8200	—	—	—

$+ x_2 R_2^3$) и согласуются в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0,0005 \text{ \AA}$) с уравнением (63) при $\delta = 0,05 \text{ \AA}$.

В более сложных случаях отклонения от правила Вегарда могут иметь знакопеременный характер. Такое поведение параметров ячейки обычно указывает на изменение положения изоморфной примеси в структуре.

После создания систем эффективных радиусов атомов и ионов (1920—1927) появилась возможность для целого ряда обобщений в области кристаллохимии изоморфизма. Они принадлежат главным образом В. М. Гольдшмидту, а также Х. Гримму, В. Юм-Розери, А. Е. Ферсману и другим исследователям.

Заслугой В. М. Гольдшмидта является формулировка основных эмпирических правил изоморфизма. Среди них наиболее известно следующее эмпирическое правило: изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если (ионные) радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15% (от меньшего значения).

Гольдшмидт относил это правило к «прозрачным», т. е. существенно ионным, кристаллам. Аналогом его для металлических и ковалентных кристаллов можно считать правило 15%-ной разницы атомных диаметров В. Юм-Розери (1934).

Опыт показывает, что если разница атомных радиусов превышает предельное значение 15%, существование широких областей твердых растворов становится очень маловероятным, когда же она меньше 15%, важное значение могут приобрести другие факторы, которые могут помешать ожидаемой высокой растворимости. Так, Л. Даркен и Р. Гурри (1953) установили на большом эмпирическом материале по изучению взаимной растворимости в металлических сплавах, что область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается разностью электроотрицательностей $\pm 0,4$ и 15%-ной разницей атомных радиусов.

Дальнейшие уточнения размерных критериев были сделаны В. С. Соболевым (1948) и А. С. Поваренных (1964). Они наметили корреляцию между типом диаграммы плавкости, по Розебоому, и относительной разницей размеров $\Delta r/r_1$ или $\Delta R/R_1$ (r — радиусы ионов, R — межатомные расстояния). Так, по А. С. Поваренных, если $\Delta R/R_1 < 4-5\%$, то изоморфные замещения непрерывны при всех температурах. При $4-5\% < \Delta R/R_1 < 8-10\%$ изоморфизм совершенный (непрерывный) только при средних и высоких T ($> 100-400^\circ \text{C}$). При $8-10\% < \Delta R/R_1 < 14-16\%$ изоморфизм ограниченный, с понижением T происходит распад изоморфных смесей. Если $14-16\% < \Delta R/R_1 < 20-25\%$, изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах, а при $\Delta R/R_1 > 20-25\%$ заметных замещений обычно не наблюдается.

В. М. Гольдшмидт, А. Е. Ферсман и их последователи хорошо понимали, что, хотя близость размеров замещающих друг друга атомов или ионов — очень важное и обязательное условие, оно не является достаточным. Так, А. Е. Ферсман писал: «Вообще явление замещения... представляет одно из самых замечательных проявлений сходства радиусов, но и оно много более сложно, чем простое применение равенства радиусов или их отклонения (не свыше 10—15% от среднего)». Одно из главных дополнительных условий изоморфизма, по мнению этих исследований, близость поляризационных свойств ионов. Так, ионы благородногазового строения (Na^+ , Ca^{2+} и т. п.) не замещаются или замещаются с трудом ионами типа «купро» (с 18-электронной оболочкой), даже если их размеры очень близки (Cu^+ , Hg^{2+} , ... соответственно). И позже, когда кислотно-основные свойства ионов стали характеризовать не поляризуемостями, а электроотрицательностями, много раз было замечено (Файф, 1951; Рамберг, 1952; Поваренных, 1964; Нокколдс, 1966), что с увеличением разности ЭО уменьшаются изоморфные возможности данной пары ионов. Например, почти одинаковые по ионным радиусам Na^+ и Cu^+ практически не изоморфны из-за большого значения $\Delta\chi = 0,9$.

Другим важным эмпирическим обобщением явились представления о направленности, «поляриности» изоморфизма. Так, в случае иэовалентных замещений *правило поляриности* Гольдшмидта гласит: ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристал-

лическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r=0,98 \text{ \AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r=1,33 \text{ \AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl . В дальнейшем мы рассмотрим это правило более подробно (см. разд. 6).

В случае гетеровалентных замещений действует другое правило полярности Гольдшмидта: ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно.

По отношению к процессам кристаллизации правила полярности удобно выразить с помощью коэффициента распределения $K = c_{\text{кр}}/c_{\text{ж}}$, где $c_{\text{кр}}$ — концентрация изоморфной примеси в кристалле, $c_{\text{ж}}$ — в жидкой фазе (растворе или расплаве). Если $K > 1$, то примесь «захватывается», а если $K < 1$, то «допускается» кристаллом. Из правил полярности следует, что ион с меньшим радиусом или большим зарядом должен «захватываться», а ион с большим радиусом или меньшим зарядом «допускается» кристаллом.

В. В. Щербина обратил внимание на то, что пределы замещений очень ограничиваются в случае изоморфизма — различия кристаллических структур компонентов. Например, изоморфизм Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r/r_1 = 16\%$) обычен для изоструктурных силикатов (полевые шпаты), фосфатов (апатиты), карбонатов (арагонит) и т. п., но отсутствует в природных сульфатах, поскольку гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — моноклинный кристаллогидрат, а безводный целестин SrSO_4 имеет ромбическую структуру типа барита BaSO_4 . В последнем примесь стронция в том или ином количестве присутствует всегда при той же разнице размеров ионов ($\Delta r/r_1 = 15\%$).

В 1937 г. В. В. Щербина предположил, что селен (промежуточный по размеру между серой и теллуrom) играет в сульфидах «посредническую» роль: изоморфно замещая серу, он увеличивает параметры решетки и способствует вхождению еще более крупного теллура, которому самостоятельно трудно войти в структуру сульфида из-за слишком большого различия в размерах серы и теллура. Это предположение в дальнейшем было оправдано экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами.

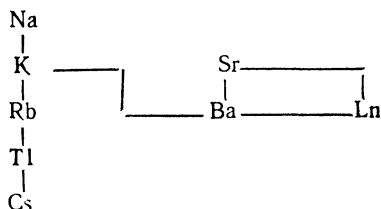
Детальную разработку современного ему учения об изоморфизме сделал А. Е. Ферсман (1933—1937). На основе работ В. Гольдшмидта, Х. Гримма и др. он пришел к новым важнейшим обобщениям. В частности, он обратил внимание на то, что именно в диагональных направлениях Периодической системы увеличение радиуса иона на 6—10% сопровождается одновременным увеличением заряда. Это обеспечивает наиболее благоприятные условия для гетеровалентного изоморфизма. Продолжая историческую линию Митчерлих—Грэм—Менделеев—Арцруни—Вернадский, он обосновал *диагональные ряды изоморфизма*, носящие его имя (1933):

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}					
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}				
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}			
Rb^+	Sr^{2+}	γ^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}		
Cs^+	Ba^{2+}	Ln^{3+}	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re^{7+}	
	Ra^{2+}	Ac	Th (U)				

Стрелки в этой схеме указывают на направленность (полярность) изоморфизма.

Преимущественно диагональное направление стрелок (справа налево и вверх в соответствии с правилом полярности) заменяется на вертикальное особенно для таких пар, как Zr—Hf, Nb—Ta, Mo—W. Это следствие «лантаноидного сжатия» — уменьшения радиусов Ln-элементов с ростом Z приблизительно на $0,2 \text{ \AA}$, в результате которого размеры указанных выше пар атомов оказываются чрезвычайно близки (см. гл. IV). По этой причине Hf, например, вообще не образует в природе собственных минералов и был обнаружен в рудах циркония.

В итоге А. Е. Ферсман построил так называемые «звезды изоморфизма», которые показывают в обобщенной форме изоморфные связи между элементами (1934). Например, для K она имеет следующий вид:



Наиболее тесные изоморфные отношения K обнаруживает со своими ближайшими соседями (Na, Rb, Ba) и менее прочные — с более далекими. (Sr, Tl, Cs, Ln). Из анализа подобных «звезд» следует и правило *кристаллохимической компенсации*: если Ba^{2+} замещается на Ln^{3+} , то лучшей компенсацией избыточной валентности является одновременное замещение другого иона Ba^{2+} на K^+ : $2Ba^{2+} \leftarrow Ln^{3+} + K^+$.

И Гольдшмидт, и особенно Ферсман неоднократно подчерки-

вали энергетическое обоснование правил изоморфизма: на фоне стремления смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет решетку», т. е. является «энергетически выгодным». Обосновывая свой закон диагональных рядов, Ферсман писал: «...энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вместо иона низкого заряда входит такой же (по размеру. — В. У.) ион и того же знака, но более высокого заряда».

Хотя, как мы еще увидим дальше, в этих рассуждениях многое ошибочно, они тем не менее ведут к правильным выводам. Классики теории изоморфизма вполне отдавали себе отчет в сложности задачи. Так, А. Е. Ферсман писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов... Однако анализ этой проблемы с точки зрения энергетики пока невозможен и частично наталкивается на ряд противоречий».

За прошедшие с тех пор, как написаны эти слова, 50 с лишним лет были не только созданы возможности такого анализа, но и устранены многие из его противоречий. Современные количественные модели изоморфизма и будут предметом следующих разделов.

5. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕОРИИ ИЗОМОРФИЗМА

Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$. Более точно поведение изоморфной смеси (состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента) управляется термодинамическими функциями смешения — разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\begin{aligned}\Delta G_{см}(x_1, x_2) &= \Delta G_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta G_1 - x_2\Delta G_2 = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}, \\ \Delta H_{см}(x_1, x_2) &= \Delta H_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta H_1 - x_2\Delta H_2, \\ \Delta S_{см}(x_1, x_2) &= \Delta S_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1\Delta S_1 - x_2\Delta S_2.\end{aligned}\quad (64)$$

Здесь $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ — *теплота и энтропия смешения* соответственно.

Обратимся к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка физического смысла конфигурационной части энтропии смешений $\Delta S_{см}$. Эта мера неупорядо-

ченности системы может быть рассчитана из уравнения Больцмана

$$\Delta S_{\text{конф}} = k \ln W, \quad (65)$$

где k — постоянная Больцмана; W — число способов распределения замещающих друг друга атомов по N эквивалентным позициям кристаллической структуры. W рассчитывается с помощью обычных правил математической комбинаторики. Если распределение атомов чисто случайное, то $\Delta S_{\text{конф}}$ равна энтропии идеальной смеси, например для двухкомпонентной системы (любого агрегатного состояния) $\Delta S_{\text{ид.конф}}^{\text{ид}} = -kN (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$.

Здесь kN — универсальная газовая постоянная (N — число Авогадро).

На рис 110 изображена энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума

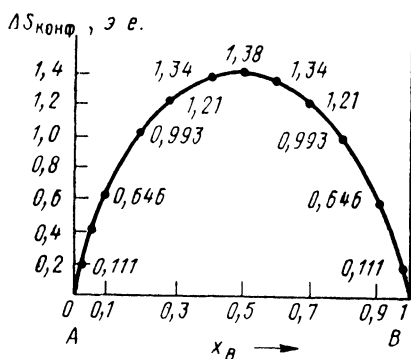


Рис 110. Конфигурационная энтропия идеального раствора

и достигает максимума (1,38 э. е.) при равенстве концентраций компонентов. Существенно, отметить, что при $x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$ ход кривой $\Delta S_{\text{конф}}$ становится очень крутым и производная $d\Delta S/dx$ в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты». Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микrokосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микrokосмосе, отражается общий состав космоса».

Из уравнения (64) следует, что энтропийный член $T\Delta S_{\text{см}}$ вносит в свободную энергию смешения $\Delta G_{\text{см}}$ отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, т. е. увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в большинстве случаев.

Итак, в идеальной системе нет сил, противодействующих смешению. Однако в реальных ситуациях такие силы обычно возникают, и они связаны с различием химических и физических свойств компонентов смеси. Чем больше такие различия (например, различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов), тем больше силы, искажающие кристал-

лическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{см}$, соответствующий эндотермическому эффекту (поглощению тепла) при образовании смешанного кристалла.

На рис. 111 показано несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения и зависимости от состава двухкомпонентной системы в субсолидусной области (т. е. при повышен-

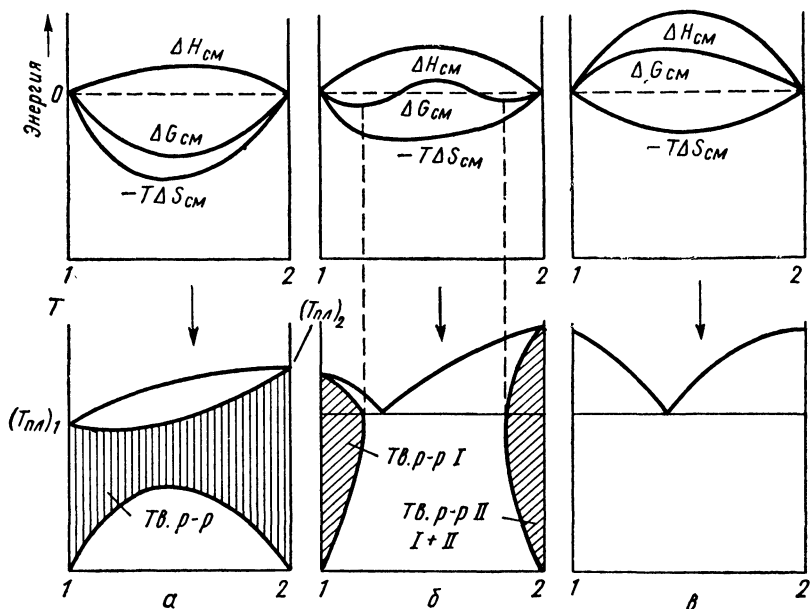


Рис. 111. Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния

ных температурах) и соответствующие им типы диаграмм состояния. Вариант *а* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} < T\Delta S_{см}$ и, следовательно, $\Delta G_{см} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмесимости (куполообразная незаштрихованная площадь на нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант *б* ($\Delta G_{см}$ имеет ω -образную форму с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой $\Delta G_{см}$. Вариант *в* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} > T\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояний с простой эвтектикой без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Заметим, что $\Delta H_{см} > 0$ во всех вариантах и

возрастает от a к b . Следовательно, можно утверждать: чем больше $\Delta H_{\text{см}}^1$, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, т. е. тем уже пределы изоморфизма при одной и той же T . Поскольку при уменьшении величины $\Delta H_{\text{см}}$ пределы смесимости расширяются, то при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ переходим к ситуации, когда на диаграмме состояния I типа (см. рис. 110, а) твердые растворы устойчивы до очень низких температур, т. е. купол распада практически исчезает.

Таким образом, два фактора — энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}$, понижающая свободную энергию на величину — $T\Delta S_{\text{см}}$ и всегда способствующая смесимости, и энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$, в большинстве случаев повышающая свободную энергию и поэтому препятствующая взаимной растворимости компонентов смеси, — вступают в конкуренцию между собой. Результат их «борьбы» выражается в той или иной, но вполне определенной области существования изоморфной смеси.

Основной задачей термодинамического анализа изоморфных смесей является расчет областей несмесимости, т. е. теоретическое предсказание пределов изоморфизма в зависимости от T (и, если возможно, от P). Необходимые для такого расчета термодинамические функции смешения $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ могут быть найдены несколькими способами: 1) путем экспериментального определения прямыми, например калориметрическими, методами; 2) расчетом из экспериментальных диаграмм состояния; 3) расчетом на основе статистико-термодинамической и кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей. Первые два пути отличаются трудоемкостью и отсутствием общности, а следовательно, ограниченными предсказательными возможностями (второй способ представляет собой в значительной мере решение обратной задачи). Наше внимание поэтому должно быть обращено на последний, теоретический, путь решения поставленной задачи.

В дальнейшем мы ограничимся в большинстве случаев анализом растворов с энтропией смешения $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид,конф}}$, которые называются идеальными (если $\Delta H_{\text{см}} = 0$), регулярными (если $\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q$ и энергия смешения² Q не зависит от состава) или субрегулярными (если Q зависит от состава).

Решение задачи о распаде твердых растворов в рамках теории регулярных растворов ($\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид,конф}}$ и $Q = \text{const}$) было дано еще в 1937 г. Р. Беккером. Полученная им кривая распада в координатах $T/T_{\text{кр}} - x$ изображена на рис. 112. Под симметричным куполом находится область сосуществования двух твердых растворов, составы которых при данной T определяются положением точек на кривой распада. Критическая температура $T_{\text{кр}}$ связана

¹ Мы пользуемся здесь и далее предположением, что $\Delta H_{\text{см}}$ зависит лишь от состава, но не зависит от T , что соответствует правилу Коппа — Неймана (правилу аддитивности теплоемкостей).

² Величина Q имеет несколько других, более удачных, названий: параметр взаимодействия (в теории регулярных растворов), энергия взаимодействия (в квазихимической теории).

с энергией смешения Q простым соотношением

$$T_{кр} = Q/2kN \text{ или } T_{кр} = Q/4, \quad (67)$$

если Q выразить в калориях на моль. Ясно, что знание Q позволяет предсказать в этом приближении область несмесимости для любой бинарной системы.

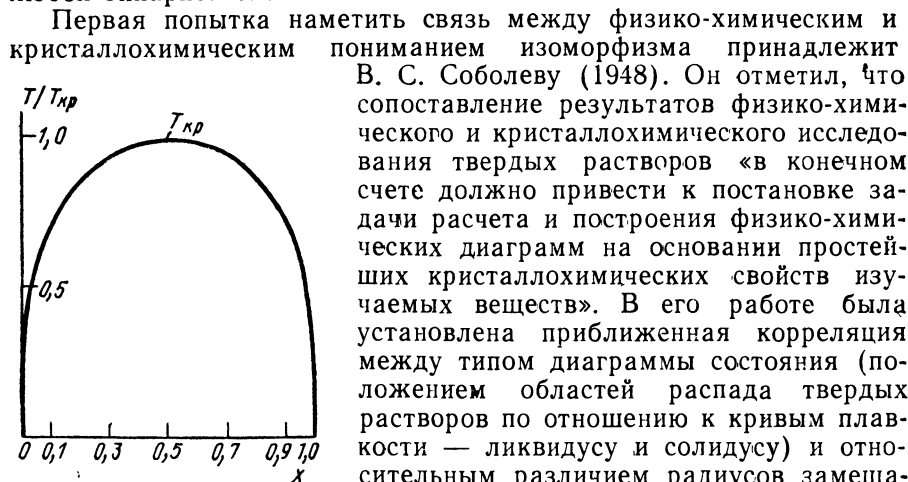


Рис. 112. Кривая распада регулярного раствора

Первая попытка наметить связь между физико-химическим и кристаллохимическим пониманием изоморфизма принадлежит В. С. Соболеву (1948). Он отметил, что сопоставление результатов физико-химического и кристаллохимического исследования твердых растворов «в конечном счете должно привести к постановке задачи расчета и построения физико-химических диаграмм на основании простейших кристаллохимических свойств изучаемых веществ». В его работе была установлена приближенная корреляция между типом диаграммы состояния (положением областей распада твердых растворов по отношению к кривым плавкости — ликвидусу и солидусу) и относительным различием радиусов замещающих друг друга ионов $\delta r = (r_2 - r_1)/r_1$ ($r_2 > r_1$): при $\delta r < 10 \div 15\%$ диаграммы состояния относятся к I типу, по Розе-

бому (непрерывный ряд твердых растворов); при $10 \div 15\% < \delta r < 25 \div 40\%$ диаграммы состояния принадлежат обычно к III типу (непрерывный ряд твердых растворов с минимумом), при понижении T происходит распад твердых растворов, причём пределы растворимости убывают с увеличением δr ; если $\delta r > 25 \div 40\%$, то смесимость становится ограниченной уже при температурах плавления (диаграммы V типа), а при $\delta r > 40\%$ следует ожидать простого эвтектического типа диаграммы состояния.

6. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИЗОМОРФИЗМА

Из сказанного выше ясно, что основной задачей теории оказывается оценка теплоты смешения $\Delta H_{см}$ (или энергии смешения Q), и именно в этом смысле мы будем называть теорию энергетической. При обычных давлениях $P \approx 0$, когда можно пренебречь работой против внешнего давления $P\Delta V_{см}$ и $\Delta H_{см}$ становится практически равной изменению внутренней энергии $\Delta U_{см}$, теплоту смешения можно определить несколькими способами, в принципе совершенно эквивалентными:

$$\Delta H_{см}(x_1, x_2) \simeq \Delta U_{см}(x_1, x_2) = \begin{cases} U_{тв. п-п} - x_1 U_1 - x_2 U_2, & (68, а) \\ E_{тв. п-п} - x_1 E_1 - x_2 E_2, & (68, б) \\ \Delta H_{тв. п-п} - x_1 \Delta H_1 - x_2 \Delta H_2, & (68, в) \end{cases}$$

где U — энергия решетки; E — энергия атомизации; ΔH — теплота образования или теплота растворения кристаллов твердого раствора и чистых компонентов. Энергия решетки U имеет, однако, достаточно строгий смысл и определенную величину только для предельно ионных кристаллов, и, следовательно, применимость способа (68, а) ограничивается, по существу, лишь щелочно-галоидными твердыми растворами. Полностью отсутствуют теоретические пути для непосредственного расчета теплот образования или теплот растворения, и, значит, способ (68, в) является чисто экспериментальным (калориметрическим). Таким образом, общая энергетическая теория смешения может быть построена лишь на основе схемы (68, б), по которой $\Delta H_{см}$ выражается как разность энергии атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов соответствующего состава. Напомним, что энергия атомизации E есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа атомов (а не ионов, как в определении энергии решетки). E является универсальной характеристикой энергии связи атомов в кристалле вне зависимости от типа химической связи и (в отличие от U) может быть всегда определена экспериментальным путем (см. гл. III, разд. 4).

Могут возникнуть сомнения в точности такого рода расчетов. Ведь теплоты смешения — малые величины порядка нескольких килокалорий или даже десятых долей килокалорий, тогда как ошибка лучших теоретических расчетов энергий решеток U того же порядка, а энергий атомизации E при современном состоянии теории может быть еще больше. Действительно, такой расчет был бы невозможен, если бы не то обстоятельство, что принципиальные ошибки теории практически одинаковы для значений U и E как твердого раствора, так и механической смеси чистых веществ и с большой степенью точности погашаются в разностном выражении типа (68а), (68б). Поэтому результат расчета $\Delta H_{см}$ определяет прежде всего качественный вид функции смешения и иногда количественно согласуется с опытом. В более сложных случаях количественное совпадение с опытом может быть достигнуто введением в эту функцию эмпирических или полуэмпирических параметров, которые извлекаются из кристаллофизических данных (например, сжимаемости кристалла и других свойств).

Первые попытки решить теоретически задачу об изменении энергии при образовании твердого раствора были предприняты еще в 1923 г. Х. Гриммом и К. Герцфельдом. Эти расчеты по схеме (68а), основанные на использовании уравнения Борна—Ланде (10) для энергии решетки U , были еще очень несовершенными. Однако из них следовало, что энтальпия смешения изовалентного ионного твердого раствора $\Delta H_{см}$ — небольшая положительная величина, не превышающая 1 ккал/моль, что качественно согласовалось со старыми калориметрическими измерениями В. Оствальда (1882).

В течение нескольких последующих десятилетий эта теория

неоднократно улучшалась, и после работ финских (Вазашерна, 1949; Хови, 1950; Хнетала, 1963) и американских (Дуглас, 1966; Финчер, Барш, 1969) ученых достигла очень высокого уровня. Для ионных твердых растворов (смешанные кристаллы щелочных галогенидов) оказалось возможным рассчитывать $\Delta H_{\text{см}}$ в полном согласии с опытом, а также предсказывать условия их стабильности.

Однако большое разнообразие твердых растворов других типов, не относящихся к чисто ионным (оксиды, силикаты, сульфиды и т. п.), оставалось вне поля зрения исследователей. Необходимо было отказаться от строгого следования теории энергии решетки, чтобы охватить и эти группы изоморфных смесей.

Такой шаг был сделан в конце 60-х годов (Урусов, 1968—1977), когда вместо энергии решетки U было использовано универсальное понятие энергии атомизации E в соответствии со схемой (686). Энергия атомизации чистых компонентов и твердого раствора представляется в следующей общей форме:

$$E = -\frac{A\varepsilon^2}{R} + \rho(R), \quad (69)$$

где ε и R — степень ионности связи и межатомное расстояние любого из чистых компонентов или твердого раствора, $\rho(R)$ — неявное обозначение всех короткодействующих эффектов в энергии взаимодействия (энергии отталкивания, ковалентной энергии, энергии Ван-дер-Ваальса и др.). Такого представления оказывается достаточно, благодаря использованию в дальнейшем условий равновесия кристаллической структуры и некоторых кристаллофизических свойств.

Для дальнейших расчетов наиболее существенными являются два следующих предположения относительно структуры и химической связи твердого раствора:

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 = R_1 (1 + x_2 \Delta R / \bar{R}_1) = R_2 (1 - x_1 \Delta R / R_2),$$

$$\Delta R = R_2 - R_1, \quad R_2 > R_1; \quad (70)$$

$$\varepsilon = x_1 \varepsilon_1 + x_2 \varepsilon_2 = \varepsilon_1 + x_2 \Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - x_1 \Delta \varepsilon.$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1. \quad (71)$$

Первое из этих предположений есть не что иное, как широко известное правило Вегарда для изменения межатомных расстояний с составом раствора, второе — аналогичное правило аддитивности для характера химической связи.

Не вдаваясь в детали довольно громоздких вычислений, которые используют разложение энергии в ряды относительно малого параметра $\Delta R / R \ll 1$, приводим здесь только окончательный результат для теплоты смешения изморфной смеси в обобщенной и упрощенной форме:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [a (\Delta \varepsilon)^2 + b (\Delta r)^2]. \quad (72)$$

Здесь Δr — разность радиусов замещающих друг друга ионов;

a и b — некоторые положительные параметры. Величина в квадратных скобках может быть названа параметром взаимодействия Q

$$Q = a(\Delta\epsilon)^2 + b(\Delta r)^2. \quad (73)$$

Вспоминая общее правило о том, что чем больше положительная величина теплоты смешения $\Delta H_{см}$ (или Q), тем меньше пределы взаимной смесимости при данной температуре, находим в уравнениях (72) и (73) количественное теоретическое выражение для широко известных эмпирических обобщений: большая разница в радиусах замещающих друг друга ионов, так же как и большое различие в характере химической связи, препятствует широкому изоморфному смешению. Из гл. IV известно, что ионно-ковалентный характер химической связи может быть приближенно оценен с помощью величины разности электроотрицательностей χ элементов-партнеров связи. Значит, различие характеров химической связи компонентов изоморфной смеси AX и BX можно оценить с помощью разности электроотрицательностей замещающих друг друга атомов:

$$\Delta\epsilon \sim \chi_A - \chi_B.$$

Поэтому общий вывод формулируется следующим образом: изоморфная взаимозаменяемость (ее пределы при данной T) тем меньше, чем больше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов (при прочих равных условиях).

На основе уравнений (66) и (72) с помощью условия минимума свободной энергии системы может быть решена задача количественного расчета пределов изоморфной смесимости в зависимости от температуры. Если параметр Q постоянен во всем ряду составов (регулярный раствор), то для определения пределов изоморфизма может быть использовано уравнение Беккера, которое связывает критическую температуру распада $T_{кр}$ и Q уравнением (67).

На самом деле не всегда удается применить этот вариант. В частности, необходимо с высокой степенью точности знать разность степеней ионности химической связи в компонентах $\Delta\epsilon$ (так как эта величина входит в уравнение для Q в квадрате). Эти данные существуют сейчас только для очень ограниченного числа случаев, но есть надежда, что быстрое развитие современных физических (особенно радиоспектроскопических) методов расширит эти сведения уже в недалеком будущем. К счастью, из-за квадратичной зависимости Q от $\Delta\epsilon$ можно вообще пренебречь первым членом в уравнении (73) при малых значениях $\Delta\epsilon \ll 0,05$, что соответствует наиболее распространенным в природе и лаборатории изоморфным смесям

$$Q \approx a(\Delta r)^2. \quad (74)$$

Раскроем теперь значение параметра a в явной форме: для кристалла типа $(M, L)_k X_l$ с расстоянием $(M, L) - X = R$

$$Q = cz_M z_X m \nu \left(\frac{\Delta r}{R} \right)^2 = cz_M z_X \frac{m \nu}{R^2} (\Delta r)^2, \quad (75)$$

где $m = k + l$, ν — координационное число; c — эмпирический параметр, c составляет 33 ккал для галогенидов, 25 — для оксидов и кислородных соединений, 15 — для халькогенидов (за исключением дисульфидов типа пирита, для которых $c = 40$ ккал).

Расчеты по уравнениям (72) и (75) хорошо согласуются с экспериментальными измерениями энтальпий смешения не только в случае смешанных кристаллов щелочных галогенидов (табл. 48).

Для твердых растворов более сложных, чем бинарные $(M, L)_k X_l$, составов нужно использовать так называемое псевдо-

Таблица 48

Экспериментальные и теоретические значения энтальпий смешения (кал/моль) для эквимолярных составов ($x_1 = x_2 = 0,5$) некоторых твердых растворов

Твердый раствор	$\Delta H_{см}$, теор	$\Delta H_{см}$, эксп
CsCl — CsBr	218	263
TlCl — TlBr	175	198
NaCl — KCl	1050	1090
KCl — RbCl	195	194
SrO — BaO	2000	2240 (± 300)
CaO — SrO	1400	1570 (± 300)
PbSe — PbTe	490	240 (± 100)
InAs — InSb	3500	1600 (± 1000)
BaSO ₄ — PbSO ₄	390	400 (± 50)
SrTiO ₃ — BaTiO ₃	500	570 (± 80)

бинарное приближение, в котором, например, комплексный ион SO_4^{2-} (в изоморфной смеси барита $BaSO_4$ и англезита $PbSO_4$) или TiO_3^{2-} (в смеси перовскитов $SrTiO_3$ — $BaTiO_3$) считается за одну частицу, радиус которой находят из предположения о ее псевдосферической форме.

Важно отметить, что параметр взаимодействия Q становится зависимым от состава смеси, так как в этом уравнении участвует среднее межатомное расстояние, которое, по правилу Вегарда, является функцией состава. Поэтому и размерный параметр $\left(\frac{\Delta r}{R} \right)^2$ в уравнении (75) изменяется с составом, и если $R_1 < R_2$, то он принимает наибольшее значение при $R \rightarrow R_1 (x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0)$ и наименьшее при $R \rightarrow R_2 (x_2 \rightarrow 1; x_1 \rightarrow 0)$. Асимметрия этого размерного параметра зависит от относительной величины Δr и может быть в качестве критерия охарактеризована отношением $\Delta r/R_1$. Тогда для каждой системы можно определить «абсолютную» максимальную температуру распада T_m по уравнению

$$T_M = \frac{c}{4} z_M z_{Xm} v \left(\frac{\Delta r}{R_1} \right)^2. \quad (76)$$

Ясно, что возможные для рассматриваемой системы значения температуры, при которых твердый раствор начнет распадаться на две фазы, будут всегда меньше T_M , и поэтому можно использовать ее как некоторую точку отсчета.

В рассматриваемом случае необходимо отказаться от приближения обычных регулярных растворов и перейти от симметричной кривой распада Беккера к более точному решению. Такое асимметричное решение представлено на номограммах рисунков 113 и 114, где x_1 — мольная доля компонента с меньшим межатом-

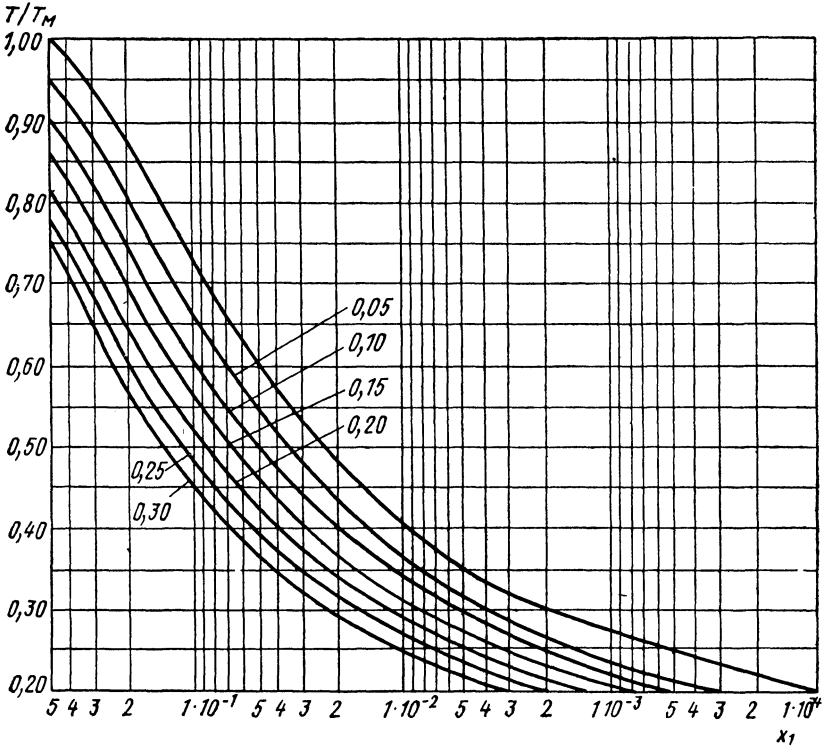


Рис. 113. Номограмма для определения пределов растворимости x_1 компонента с меньшими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$ (цифры у кривых). Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

ным расстоянием R_1 в компоненте с большим межатомным расстоянием R_2 ; x_2 — мольная доля компонента с большим расстоянием R_2 в компоненте с меньшим R_1 .

Номограммы на рис. 113 и 114, построенные в логарифмическом масштабе по оси концентраций, облегчают задачу интерполяции для отыскания промежуточных значений температуры и

концентраций. Использование приведенных номограмм достаточно просто: сначала рассчитывается T_m по уравнению (76), затем нужно найти отношение к ней интересующей нас температуры — T/T_m и из графиков рис. 113 и 114 отыскать соответствующие данной температуре T пределы изоморфной смесимости x_1 и x_2 . Этот более сложный вариант общей теории может быть назван

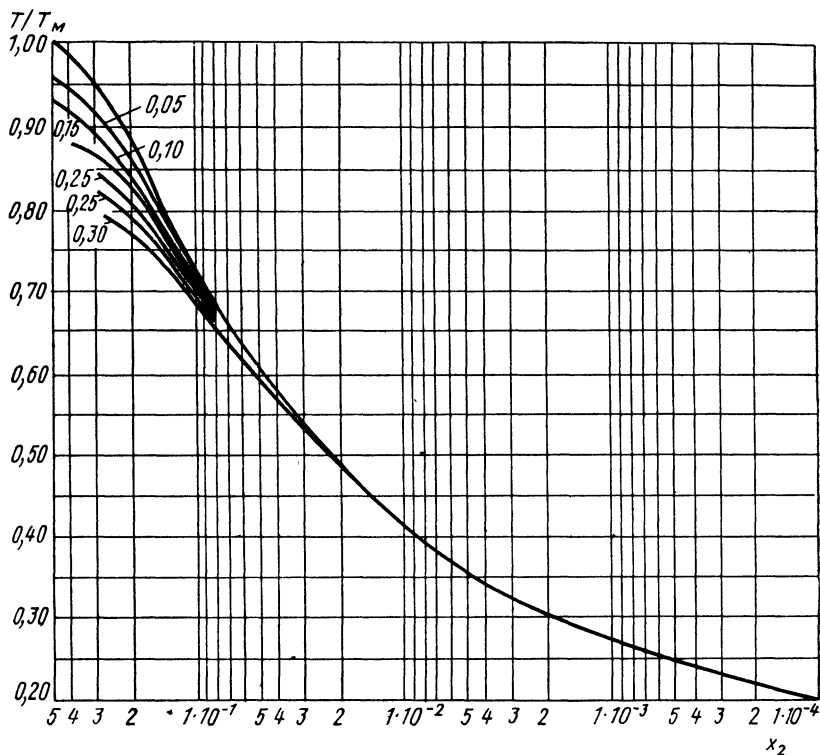


Рис. 114. Номограмма для определения пределов растворимости x_2 компонента с большими размерами в зависимости от T и $\Delta R/R_1$. Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

приближением асимметричных регулярных твердых растворов. Действительно, легко видеть, что растворимость компонента с меньшим атомным размером (межатомным расстоянием R_1 , радиусом r_1) в компоненте с большим атомным размером при каждой температуре всегда больше, чем наоборот, причем это различие тем больше, чем больше отношение $\Delta R/R_1$.

Рассмотрим здесь несколько примеров оценки пределов изоморфизма в зависимости от T на основе развитой выше теории. На рис. 115 сравниваются теоретические и экспериментальные пределы изоморфизма при T от 500 до 900° С в системе магнезит $MgCO_3$ — кальцит $CaCO_3$. Эти соединения рассматриваются как бинарные, и в качестве исходных межатомных расстояний приняты суммы расстояний $Me-O$ и $C-O$ (1,285 Å): $R(Mg-CO_3) =$

$=3,386$ и $R(\text{Ca}-\text{CO}_3)=3,644$ А. Тогда $\frac{\Delta R}{R_1} = \frac{\Delta r}{R_1} = 0,076$, из формулы (76) получаем $T_m=1730$ К ($c=26$ ккал, $\nu=6$), а температуры 500; 600; 700; 800 и 900° С дают ряд значений $T/T_m=0,45$;

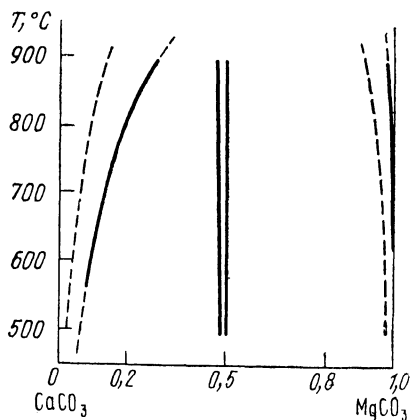


Рис. 115. Экспериментальные и теоретические (пунктир) пределы изоморфных замещений в системе кальцит — магнезит

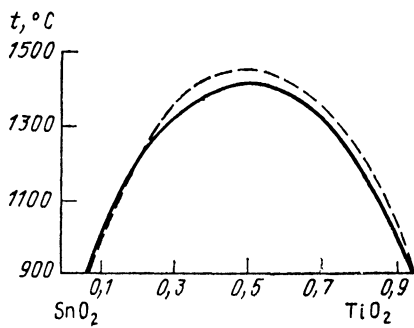


Рис. 116. Экспериментальные и теоретические кривые распада в системе рутил — касситерит

0,50; 0,56; 0,62; 0,68; для этих значений T/T_m интерполяцией между кривыми, соответствующими $\Delta R/R_1=0,05$ и 0,10, находим на рис. 113 и 114 пределы изоморфизма x_1 и x_2 . Согласие с опытными данными (см. рис. 115) можно рассматривать как удовлет-

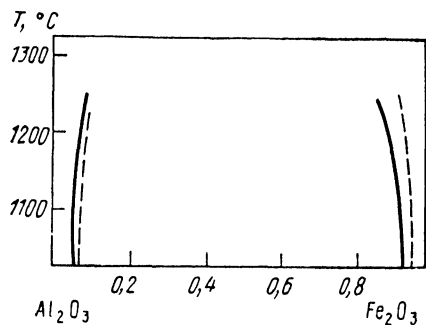


Рис. 117. Экспериментальные и теоретические пределы изоморфных замещений в системе корунд — гематит

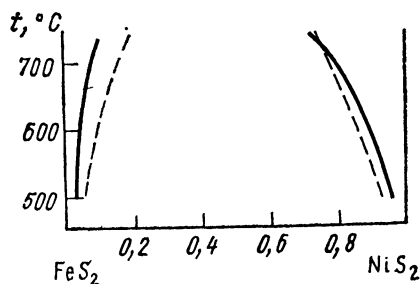


Рис. 118. Экспериментальные и теоретические пределы смесимости в системе пирит — ваэсит

ворительное, так как в этой системе положение усложняется образованием соединения доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ и твердых растворов на его основе (т. е. вероятным упорядочением атомов Mg и Ca в структуре твердых растворов и, следовательно, неполной применимостью приближения регулярных растворов).

На рис. 116—118 в качестве других примеров приведены результаты расчетов областей несмесимости на диаграммах состояния систем рутил TiO_2 — касситерит SnO_2 , корунд Al_2O_3 — гематит Fe_2O_3 , пирит FeS_2 — вазсит NiS_2 . Хорошее согласие теории с экспериментом является подтверждением справедливости основных предпосылок кристаллохимической модели изоморфной смесимости, положенных в основу энергетической теории.

Значительные успехи были достигнуты советской школой кристаллохимиков-органиков под руководством А. И. Китайгородского в энергетическом анализе образования и стабильности органических твердых растворов (1960—1975). Расчеты энергий взаимодействия между молекулами проводились с использованием атом-атомных потенциалов вида $U = -AR^{-6} + B \exp(-aR)$ с параметрами A , B и a , подобранными на основе опыта для невалентных взаимодействий $\text{H} \dots \text{H}$, $\text{C} \dots \text{H}$, $\text{C} \dots \text{C}$, $\text{Bг} \dots \text{H}$, $\text{Bг} \dots \text{C}$ и т. п.

На основе таких расчетов и данных опыта было установлено, что в молекулярных органических кристаллах, где структурные единицы (молекулы) обладают собственной симметрией, обычно различной для компонентов смеси, условия смесимости усложняются по сравнению с неорганическими кристаллами. Основное правило взаимной растворимости для органических кристаллов: растворимость молекулы A в кристалле B имеет место в том случае, если коэффициент геометрического подобия молекул больше 0,8 и если при замещении молекулы B молекулой A не происходит существенного нарушения упаковки молекул. Коэффициент подобия оценивается так: нужно оптимальным образом совместить молекулы, оконтуренные межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) радиусами; затем вычислить объемы молекул, которые перекрываются (g) и которые не перекрываются (Γ). Если коэффициент подобия $\gamma = 1 - \Gamma/g$ отличается от 1 более чем на 20%, то взаимная растворимость маловероятна. Очевидно, это основное правило Китайгородского является аналогом правила 15%-ного различия радиусов Гольдшмидта (для ионных кристаллов) и Юм-Розери (для металлов и интерметаллов).

Таким образом, близость формы молекул является необходимым условием растворимости, но оно не единственное. Первое дополнительное правило требует, чтобы при вхождении в кристалл «гостевой» молекулы не разрывались межмолекулярные водородные связи, что потребует слишком большой затраты энергии и наложит запрет на образование смешанного кристалла. Интересно отметить, что обратная ситуация вполне допустима. Второе дополнительное условие относится к запрету на замещение молекул, обладающих дипольным моментом, на молекулы без дипольного момента. Если молекулы с дипольным моментом ориентированы в кристалле, то существует сильное диполь-дипольное взаимодействие, которое нарушается при появлении примесной молекулы без дипольного момента.

Меньше всего продвинулось кристаллохимическое направление

в изучении энергетических свойств металлических сплавов. Наиболее крупные успехи в последнее время здесь получены методом псевдопотенциала, рассмотрение которого выходит за рамки этой книги.

7. ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С СОВРЕМЕННОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

Оба основных условия изоморфизма — близость размеров составляющих кристалл структурных единиц (атомов, ионов, радикалов, молекул) и величин их поляризации (или характеров химической связи) — выражены в энергетическом уравнении (73). Действительно, чем больше Δr , или $\Delta \epsilon$, или оба этих различия вместе, тем больше величина Q , а значит, выше $T_{кр}$ и тем меньше возможность широких или заметных пределов изоморфных замещений.

Таким образом, можно считать, что главные правила изоморфизма являются простым следствием тех причин, которые вызывают повышение энергии в результате геометрической (структурной) или электронной («химической») деформации твердого раствора при образовании его из чистых кристаллов. Структурная деформация происходит из-за различия размеров (Δr), а электронная — из-за различия ($\Delta \epsilon$) в строении электронных оболочек замещающих друг друга атомов и возникающего вследствие этого «возмущения».

Кроме классического часто используемого примера пары Na—Cu, который уже приводился выше, рассмотрим еще несколько примеров определяющего влияния электронной деформации. Именно различием электронного строения атомов и разным характером образуемых ими химических связей нужно объяснить отсутствие или чрезвычайную ограниченность изоморфизма таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности пар, как K^+ и Ag^+ ($\Delta r=18\%$, $\Delta \chi=1,1$), Ca^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r=5\%$, $\Delta \chi=0,6$), Ca^{2+} и Hg^{2+} ($\Delta r=8\%$, $\Delta \chi=0,9$), Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta r=12\%$, $\Delta \chi=0,4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений Na^+ и K^+ ($\Delta r=36\%$, $\Delta \chi=0,1$), K^+ и Rb^+ ($\Delta r=12\%$, $\Delta \chi=0,0$), Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r=16\%$, $\Delta \chi=0,1$), Sr^{2+} и Ba^{2+} ($\Delta r=15\%$, $\Delta \chi=0,1$), Zn^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r=19\%$, $\Delta \chi=0,1$), с той же или большей разностью в размерах Δr , но с меньшей разностью $\Delta \chi$.

Еще один энергетический эффект появится, если смешиваются твердые вещества, обладающие разными кристаллическими структурами, т. е. в случае изодиморфизма. Этот эффект очень близко связан с энергией полиморфного превращения. Действительно, если, например, основной кристалл имеет структуру типа ZnS с $KЧ=4$, а примесь вне твердого раствора кристаллизуется в структуре $NaCl$ или $NiAs$ с $KЧ=6$, то процесс растворения можно представить в виде нескольких последовательных этапов: сначала нужно перевести кристалл примесного компонента в струк-

туру типа ZnS, т. е. мысленно «заставить» его совершить полиморфный переход, затратив на это некоторую энергию, а лишь затем позволить ему заместить основной компонент в кристалле типа ZnS, на что потребуется поглощение энергии, связанной с геометрическим и электронным видами деформации смешанного кристалла. Если найти такую группу изоморфных замещений, где оба последних эффекта были бы минимальными, то можно было бы проследить в наиболее «чистом» виде роль эффекта перестройки структуры. Подобный ряд замещений дают такие двухвалентные примесные элементы в сфалерите ZnS, как Mn, Fe^{II}, Co, Ni, сульфиды которых имеют структуру либо типа NaCl (алабандин MnS), либо типа NiAs (пирротин FeS и джайпурит CoS), либо миллерита NiS с КЧ=5. Во всех случаях для вхождения в сфалерит необходимо структурное превращение «гостевого» компонента с уменьшением КЧ («принудительный» полиморфизм).

В табл. 49 показано, как энергия полиморфного превращения с изменением КЧ от 6 до 4 сульфида двухвалентного металла влияет на пределы его изоморфного вхождения в сфалерит. Мож-

Таблица 49

Энергия предпочтения октаэдрической координации в сульфидах и растворимость Me в сфалерите

Me ^{II}	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
ΔE , ккал	-1,2	-3,0	-4,9	(-10)	+10
r (VI), Å	0,82	0,77	0,73	0,70	0,74
r (IV), Å	0,69	0,63	0,60	0,56	0,60
Предел растворимости MeS в сфалерите при повышенной T , мол. %	43 (600°C)	40 (900°C)	33 (850°C)	неск. % (?)	—

но видеть, что предел растворимости действительно определяется в таком типе изоморфизма энергией изменения КЧ (энергией предпочтения октаэдрической координации ΔE , гл. IV разд. 3): самые широкие пределы обнаруживает Mn^{II} с минимальной энергией предпочтения октаэдрической координации, несмотря на самую большую разность ионных радиусов Mn²⁺ и Zn²⁺ (как октаэдрических, так и тетраэдрических).

Теперь мы столкнулись уже с достаточным кругом примеров, когда 15%-ный критерий различия радиусов Гольдшмидта оказывался недействительным. И вообще следует иметь в виду, что этот критерий не только не является достаточным, но подчас даже не является и необходимым. Это связано с тем, что согласно ему различие размеров рассматривается как собственное внутреннее свойство данной пары элементов и полностью игнорируется влияние химического (кристаллического) окружения. Если воспринимать правило «15%» слишком буквально, то нужно было бы

ожидать одной и той же способности к взаимным замещениям данной пары элементов А и В, в какой бы системе это ни происходило. Однако уже давно и разными исследователями были обнаружены факты влияния кристаллической среды на степень проявления изоморфизма¹. Так, разность ионных радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет почти 40%, что по критерию В. М. Гольдшмидта исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе $MgO-CaO$ взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при очень высокой температуре (2700 К), а CaO в MgO — только 3,1 мол. % при 2900 К. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600°С становится совершенно незначительной. Однако Д. П. Григорьев заметил (1946), что в системе форстерит Mg_2SiO_4 — монтичеллит $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол. % форстерита), а кальциевый фторамфибол $Ca_7[Si_4O_{11}]_2F_2$ и тремолит $Mg_5Ca_2[Si_4O_{11}]_2F_2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов уже при 1300—1400°С.

Несколько позже В. С. Соболев (1949) еще раз отметил, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью. Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма $Al-Fe^{III}$ в окислах $Al_2O_3-Fe_2O_3$ и непрерывного — в кальциевых гранатах $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. Г. Б. Бокий в 1954 г. указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе $LiMnPO_4-NaMnPO_4$ по сравнению с $LiCl-NaCl$, поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояний существенно больше из-за меньшего эффективного размера Cl^- по сравнению с $MnPO_4^-$.

Энергетическая теория дает естественное объяснение этим наблюдениям. Вернемся к размерному параметру этой теории $\Delta R/R$. Легко видеть, что величина $\Delta R/R = \frac{\Delta r}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r}$ зависит не только от разности (и суммы) радиусов замещающих друг друга атомов r_1 и r_2 , но и от размера общей структурной единицы r . Действительно, чем больше r , тем меньше $\Delta R/R$ для данной пары элементов и тем шире должны быть пределы изоморфных замещений при одной и той же T .

Экспериментальные данные (табл. 50) полностью подтверждают ожидаемое увеличение пределов взаимных замещений с ростом радиуса общего аниона в бинарных системах $NaF-KF$, $NaCl-KCl$, $NaBr-KBr$, $NaI-KI$. Для фторидной системы можно дать только грубо оценочное экспериментальное значение $T_{кр}$ (приведено в скобках), поскольку эта система эвтектическая с узкими областями изоморфной смесимости. Все остальные сис-

¹ Еще в 1904 г П. Грот знал, что при изоморфном замещении изменение кристаллической структуры тем меньше, чем сложнее состав соединения, в котором происходит замещение.

темы дают непрерывные твердые растворы при высоких температурах, устойчивость которых в области более низких температур растет от хлоридов к йодидам.

Рассмотрим влияние размера общей структурной единицы на примере изоморфизма пары Са—Ва в некоторых системах из

Таблица 50

Сравнение экспериментальных и рассчитанных критических температур распада Na — К-твердых растворов

Системы	$\Delta R/R$	$T_{кр}$, эксп, °С	$T_{кр}$, выч, °С
NaF — KF	0,155	(1200)	1130
NaCl — KCl	0,116	500	530
NaBr — KBr	0,104	395	420
NaF — KI	0,092	240	285

солей кислородных кислот, большей частью встречающихся в природе в виде минералов. В табл. 51 приводятся размерные параметры, критические температуры распада $T_{кр}$ и экспериментальные пределы растворимости при 1000—1200°С. Разность радиусов ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} составляет 32%, больше верхнего предела, по Гольдшмидту. Однако твердые растворы отсутствуют

Таблица 51

Пределы изоморфных смесимостей Са и Ва в некоторых кислородных соединениях

Система I—II	Размерный параметр и КЧ	$T_{кр}$, К	Экспериментальные пределы взаимной растворимости второго компонента при 1000—1200°С, мол. %
СаО — ВаО	0,138; 6	4500	Отсутствуют
СаСО ₃ * — ВаСО ₃	0,097; 9	3600	0—15 и 80—100
Са ₅ (РО ₄) ₃ F — Ва ₅ (РО ₄) ₃ F	0,095; 7,9	3100	0—6 и 64—100
СаWO ₄ — ВаWO ₄	0,075; 8	2000	0—5 и 90—100
СаTiO ₃ — ВаTiO ₃	0,061; 12	2000	0—20 и 50—100
Са(NO ₃) ₂ — Ва(NO ₃) ₂	0,066; 12	1600	0—45 и 90—100
Са ₂ SiO ₄ — Ва ₂ SiO ₄	(0,05); 8	1200	0—54
СаAl ₂ Si ₂ O ₈ — ВаAl ₂ Si ₂ O ₈	0,053; 7	1200	0—10 и 70—100

* Арагонит.

только в системе СаО—ВаО с размерным параметром $\Delta R/R=0,14$. По мере увеличения размера общего для обоих компонентов аниона (например, $r(O^{2-})=1,36$ А, $r(CO_3^{2-})=2,4$ А) размерный параметр уменьшается (почти в 3 раза для силикатов по сравнению с оксидами), резко падает $T_{кр}$ и растут, следовательно, пределы изоморфизма. Предсказания энергетической теории находятся в полном качественном (и полуколичественном) согласии с данными опытов (см. табл. 51).

Итак, изоморфизм Mg—Ca и Ca—Ba становится широким и даже непрерывным благодаря влиянию усложнения состава (и структуры) на величину энергии смешения, несмотря на большую разницу радиусов ионов (порядка 30—40%). Однако изоморфизм пары Mg—Ba едва ли можно вообще предполагать, опираясь на критерий Гольдшмидта и правила Соболева: $\Delta r = 0,66 \text{ \AA}$, что составляет почти 90% от меньшего радиуса. Тем не менее экспериментально установлено, что при 1000°C в системе санборнит $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ — гиллеспит $\text{MgBaSi}_4\text{O}_{10}$ в первом растворяется до 10 мол. % второго компонента. На основе сказанного выше это легко объясняется большим эффективным размером общего для обоих соединений радикала $\text{Ba}(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{2-}$. Приведенные выше многочисленные примеры не оставляют сомнения в справедливости теоретического заключения, основанного на простом анализе величины размерного параметра: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать *правилом содействия (ассистирования)*.

Известное правило полярности Гольдшмидта—Ферсмана гласит: ион с меньшим радиусом или бóльшим зарядом входит как примесь в кристаллическую структуру легче, чем ион с бóльшим радиусом или меньшим зарядом. Твердые растворы обычно образуются с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{см}} > 0$), т. е. замещение в общем случае не увеличивает, а уменьшает энергию межатомных взаимодействий в кристалле. Однако затраты энергии действительно неодинаковы при замещении крупного атома мелким, а мелкого — крупным, высокозаряженного иона — менее заряженным и наоборот, так как энергия смешения Q зависит от состава смеси. Это очевидно из анализа концентрационной зависимости размерного параметра $\Delta R/R = \Delta R/(x_1 R_1 + x_2 R_2)$. При малом количестве компонента 2 ($x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0$), $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_1$, а при малом количестве компонента 1 ($x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1$) $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_2$. Если $R_2 > R_1$, то $\Delta R/R_1 > \Delta R/R_2$, и поскольку Q пропорциональна $(\Delta R/R)^2$, то затраты энергии при вхождении крупного атома 2 в структуру с более мелким хозяином 1 больше, чем при вхождении мелкого атома 1 в структуру с хозяином 2. Асимметрия Q тем больше, чем больше ΔR . Очень упрощает анализ полярности существование правила аддитивности для параметра взаимодействия

$$Q = x_1 Q_2 + x_2 Q_1, \quad (77)$$

где $Q_1 = a' (\Delta R/R_1)^2$; $Q_2 = a' (\Delta R/R_2)^2$. В результате асимметрии Q возникает асимметрия взаимной растворимости изоморфных компонентов: более мелкий компонент растворяется в более крупном до более высокого предела, чем в обратном случае. Расчеты пределов изоморфизма во многих системах в согласии с экспериментальными измерениями всегда приводят к полярности замещений указанного типа.

Существенно, что правило аддитивности (77) действует и для гетеровалентных изоморфных смесей, как было обнаружено непо-

средственными калориметрическими исследованиями твердых растворов LiCl—MgCl_2 . Разница заключается в том, что для гетеровалентных смесей асимметрия еще больше, чем для изовалентных, так что энергия смешения может даже изменить свой знак в зависимости от состава. Так, для системы LiCl—MgCl_2 $Q_{\text{LiCl}} = +1,9$ ккал/моль, $Q_{\text{MgCl}_2} = -1,9$ ккал/моль. Это означает, что растворимость Mg^{2+} в LiCl выше, чем Li^+ в MgCl_2 , в полном соответствии с диаграммой состояния, а также с правилом полярности. Заметим также, что величина Q непосредственно связана с коэффициентом распределения K_D изоморфной примеси в процессе кристаллизации из расплава или раствора. Поэтому асимметрия Q заключает в себе принципиальное объяснение явлениям «захвата» ($K_D > 1$) и «допуска» ($K_D < 1$) в терминологии Гольдшмидта.

Напомним теперь явную форму для множителя a' в уравнении (75)

$$a' = cmvz_M z_X, \quad (78)$$

где m — число атомов в соединении M_mX_l ; v — координационное число; z_M, z_X — формальные ионные заряды (валентности); c — эмпирический параметр, пропорциональный квазиупругой константе V/β (V — объем моля, β — сжимаемость). Из уравнения (78) следует, что при увеличении валентностей атомов, т. е. произведения $z_M z_X$, увеличивается a' , а значит, Q и $T_{\text{кр}}$. Поэтому при увеличении валентностей пределы замещений заметно сужаются, что впервые подметил А. С. Поваренных на эмпирическом материале. Рассмотрим для подтверждения несколько систем. Так, если в системе CaO—SrO ($mz_M z_X = 8$, $\Delta R/R = 0,07$) непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре 1000°C и ниже, то в системе $\text{SnO}_2\text{—TiO}_2$ ($mz_M z_X = 24$, $\Delta R/R = 0,05$) ниже 1350°C уже происходит распад, Al_2O_3 и Fe_2O_3 ($mz_M z_X = 30$, $\Delta R/R = 0,04$) при 1300°C растворяют только около 10 вес. % другого компонента, а MoO_3 и WO_3 ($mz_M z_X = 48$, $\Delta R/R = 0,01$) дают очень узкие области твердых растворов, по 3 мол. % с обеих сторон при 750°C . Добавим к этому, что четырехвалентные Mo и W в системе $\text{MoO}_2\text{—WO}_2$ образуют при той же температуре непрерывные твердые растворы. Все эти примеры указывают на ведущую роль фактора валентности, подавляющего в указанных парах эффект значительного уменьшения размерного параметра.

Параметр c зависит от характера химической связи таким образом, что для наиболее ионных соединений он составляет 30—35 ккал, а для наиболее ковалентных 5—10 ккал. Это означает, что теплота смешения существенно ковалентных твердых растворов значительно меньше, чем существенно ионных, при прочих равных условиях, и, следовательно, пределы замещений при одной и той же T шире. Так, в системе MgO—CaO заметная смешимость обнаружена только при очень высоких температурах (выше 2000°C), а в системе MgS—CaS она достигает нескольких десятков процентов с обеих сторон уже при 1000°C . К тому же координационное число в халькогенидах обычно меньше, чем

в оксидах и кислородных соединениях. Поэтому в природных условиях многие сульфиды (сфалерит, галенит, халькопирит, блеклые руды и т. д.) отличаются большим количеством разнообразных примесей, несмотря на относительно низкие температуры образования, и для них очень характерны структуры распада твердых растворов.

Если уменьшение изоморфной смесимости с понижением температуры, являющееся основой для объяснения ферсмановской «автолизии» («самоочистки» минералов в ходе посткристаллизационной термической истории), хорошо описывается энергетической теорией, то вопрос о влиянии давления на изоморфизм разработан гораздо слабее. Однако в последнее время эта проблема привлекает к себе пристальное внимание в связи с усилением интереса к глубинным процессам в мантии Земли и синтезом новых материалов с помощью техники высоких давлений.

Наиболее просто и естественно решается вопрос о влиянии давления на изодиморфизм. В соответствии с принципом Лешателье рост давления должен увеличить поле устойчивости твердого раствора на основе компонента с более плотной атомной упаковкой. На рис. 119 показаны увеличение поля стабильности твердого раствора форстерита Mg_2SiO_4 (структура оливина) в Mg_2GeO_4 (структура шпинели) и уменьшение устойчивости

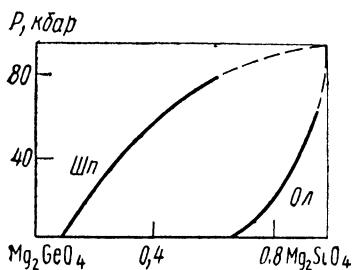


Рис. 119. Изотермический разрез (542°С) системы $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$

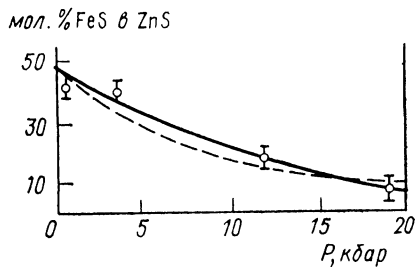


Рис. 120. Зависимость предельной концентрации FeS в ZnS от давления при 500°С. Теоретическая кривая — штриховая линия

твердого раствора на основе Mg_2SiO_4 при увеличении P . Это становится понятным, если вспомнить, что структура шпинели на 9% более плотная, за счет увеличения КЧ во второй координационной сфере.

Если КЧ компонентов различны, то расширяется поле устойчивости на основе твердого раствора с большими КЧ за счет уменьшения поля устойчивости твердого раствора с меньшими КЧ. Так, предел растворимости виллемита Zn_2SiO_4 (структура фенакита, КЧ (Zn)=4) в более плотном ортосиликате кобальта Co_2SiO_4 (структура оливина, КЧ (Co)=6) увеличивается при

30 кбар почти в 3 раза по сравнению с растворимостью при 1 атм, а растворимость Co_2SiO_4 в Zn_2SiO_4 , связанная с уменьшением КЧ, падает почти в 5 раз. Подобный пример дает система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$. При обычных давлениях и $T=500^\circ\text{C}$ растворимость GeO_2 (тип рутила, КЧ (Ge)=6) в гораздо менее плотной структуре кварца (КЧ (Si)=4) составляет 26 мол.%, а при повышении P до 70 кбар она падает до 13%. На рис. 120 видно, что увеличение P до 20 кбар уменьшает в 5 раз растворимость FeS в ZnS , потому что она сопровождается уменьшением КЧ (Fe) от 6 к 4 (уменьшением плотности упаковки).

Таким образом, изоморфная примесь как бы «вдавливается» в кристалл, если при этом ее КЧ повышается, и, наоборот, как бы «выдавливается» из него, если ее КЧ уменьшается.

Сложнее обстоит дело в том случае, если компоненты изоструктурны. Для анализа влияния давления на собственно изоморфизм, на первый взгляд, достаточно рассмотреть знак отклонения от правила Ретгерса: ($\Delta V_{\text{см}} = V(x) - x_1 V_1 - x_2 V_2$).

В соответствии с принципом Лешателье отрицательные отклонения от этого правила (объем изоморфной смеси меньше объема механической смеси чистых компонентов того же состава $\Delta V_{\text{см}} < 0$) должны увеличивать стабильность и пределы смесимости при высоких P , а положительные (объем изоморфной смеси больше объема механической смеси $\Delta V_{\text{см}} > 0$) — уменьшать их: работа против внешнего давления $P\Delta V_{\text{см}}$ принимает в первом случае отрицательные значения, а во втором — положительные.

Этот эффект действительно имеет место, но роль его ограничивается, по-видимому, сравнительно небольшими давлениями. При повышении давления и сжатии кристаллической решетки условия смещения компонентов изменяются. Дело в том, что параметр c в уравнении (78) пропорционален отношению мольного объема V и сжимаемости β : $c \sim V/\beta$. Следовательно, параметр взаимодействия $Q \sim V/\beta$ должен весьма существенно зависеть от давления. Точнее, он должен увеличиваться с ростом давления, так как сжимаемость уменьшается при увеличении P быстрее, чем объем V , ибо не существует бесконечно сжимаемых твердых тел. Опыт показывает, что при давлении до 500 кбар V/β увеличивается в 3—10 раз для разных кристаллов. Отсюда следует, что Q увеличивается с P и поэтому пределы замещений должны сужаться ($T_{\text{кр}}$ повышается). На самом деле ситуация несколько сложнее и давление изменяет также величину размерного параметра ($\Delta r/R$). Поправка на этот эффект (Киркинский, Фурсенко, 1980) не изменила, однако, основного вывода первоначального варианта теории влияния давления на изоморфизм (Урусов, 1977).

Большинство экспериментальных данных, имеющих в настоящее время, подтверждает вывод об уменьшении смесимости с ростом давления. Так, в 1950 г. Боуэн и Таттл экспериментально нашли, что сольвус в системе альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — ортоклаз KAlSi_3O_8 повышается на $6^\circ/\text{кбар}$ в гидротермальных условиях. В 1972 г. этот вывод был подтвержден и усилен в работе Г. Сека,

некоторые результаты которой показаны на рис. 121. Можно видеть, что критические температуры сольвуса поднимаются почти на 150° при увеличении давления от 1 до 10 кбар.

Экспериментально изучена смесимость форстерита Mg_2SiO_4 и монтичеллита $CaMgSiO_4$ при 2, 5 и 10 кбар. На рис. 122 сопоставлены границы твердых растворов в этой системе при 2 и 10 кбар. Можно видеть, что взаимная растворимость для 10 кбар на несколько мольных процентов меньше при $T > 1100^\circ C$. Легко найти из этих данных, что при 2 кбар взаимная смесимость ком-

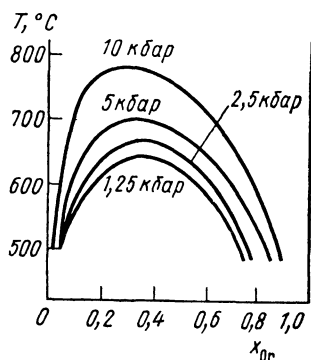


Рис. 121. Смещение сольвуса под давлением в системе альбит — ортоклаз (Or)

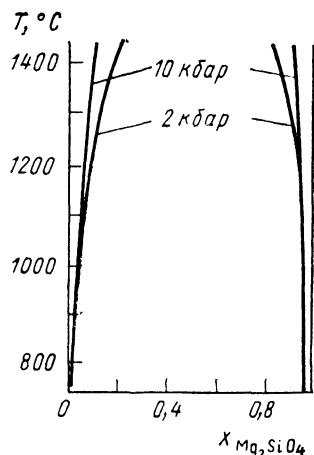


Рис. 122. Границы твердых растворов в системе $Mg_2SiO_4-CaMgSiO_4$ при $P=2$ и $P=10$ кбар

понентов соответствует $T_{кр} \approx 2100 K$, а при 10 кбар $T_{кр} \approx 2300 K$, таким образом, значение Q увеличивается почти на 10%.

Наиболее точные и подробные данные о влиянии давления на растворимость в твердом состоянии существуют для системы $NaCl-KCl$. На рис. 123 показано положение купола распада при различных давлениях, а на рис. 124 отражено изменение пределов взаимной смесимости при $550^\circ C$ в зависимости от давления. Из рис. 123 можно видеть, что критическая температура распада твердых растворов галит — сильвин возрастает почти на 200° при увеличении давления от 1 атм до 20 кбар.

Таким образом, давление оказывает на изоморфную смесимость противоположное температуре влияние, т. е. ограничивает ее и приводит к распаду смесей. Этот эффект можно было ожидать заранее, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатоминого отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру. Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют сформулировать правило, которое

можно назвать правилом *депрессии (подавления)* изоморфизма (не изодиморфизма!) с ростом P .

Подобные рассуждения остаются справедливыми только до тех пор, пока не принимаются во внимание возможные кристаллографически правильные (когерентные) сростания фаз распада. Недавние экспериментальные исследования поведения под давлением твердых растворов рутил TiO_2 — касситерит SnO_2 (Урусов, Кузнецов, 1986) привели к противоречию с только что ска-

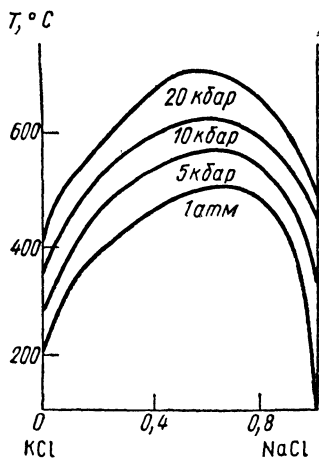


Рис. 123. Положение сольвуса в системе NaCl—KCl при различных давлениях

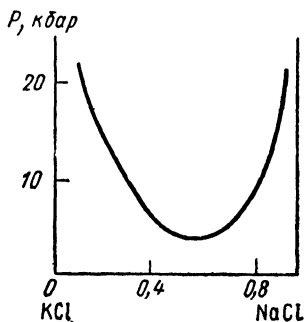


Рис. 124. Пределы смешимости NaCl и KCl при 550°С в зависимости от давления

занным: повышение давления препятствует когерентному распаду. Этот «парадокс» объясняется вкладом упругого сопряжения фаз по тем кристаллографическим направлениям, по которым они более всего сходны. В целом проблема влияния давления на изоморфизм оказывается более сложной, чем казалось еще несколько лет назад, и требует дальнейшего анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1971. — С. 219—235.
 Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости. — М., 1977. — 220 с.
 Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М., 1973. — 278 с.
 Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. — М., 1983. — 277 с.

[об основном законе кристаллохимии]

Кристаллохимия, возраст которой приближается к столетию, — все еще молодая наука. Она продолжает бурно развиваться, испытывая сильное влияние со стороны квантовой химии и физики твердого тела, но не сливаясь с ними. В свою очередь, кристаллохимия активно перерабатывает и затем вносит современные представления о строении вещества в сопредельные области знания — минералогия, геохимию, материаловедение и др.

Эволюция понятий кристаллохимии до некоторой степени напоминает историю развития ее предшественницы — химической кристаллографии. В течение всего прошлого века химическая кристаллография развивалась по пути отказа от точного следования *закону Р. Ж. Гаюи*: каждому химическому соединению должна соответствовать своя кристаллическая форма. Такие обобщения, как изоморфизм и полиморфизм, привели к современной формулировке этого закона, согласно которой вещество (или группа родственных веществ) имеет определенное кристаллическое строение только в некотором интервале температуры, давления, состава.

Подобным образом кристаллохимия развивается путем отрицания первоначальной формы *основного закона кристаллохимии В. М. Гольдшмидта* (1926): строение кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Этот закон резюмирует эмпирические знания, накопленные структурной кристаллохимией за первое десятилетие. Позже появились попытки (Поваренных, 1964; и др.) модернизировать эту формулировку заменой размеров структурных единиц на межатомные расстояния, а поляризационных свойств атомов — на строение их валентных электронных оболочек и степень ионности связи. Основной закон кристаллохимии в таком варианте отражал понимание ограниченной структурной роли отношения радиусов ионов и подчеркивал существенное значение характера химической связи.

Вместе с тем давно было замечено, что такое важное свойство кристалла, как энергия сцепления атомов, непосредственно связано с атомной конфигурацией (структурой). Эту связь А. Ф. Капустинский выразил в форме так называемого *второго принципа кристаллохимии* (1934): энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами атомов.

Однако в этом принципе еще не проводится последовательно та мысль, что сама атомная структура кристалла определяется

энергией межатомного взаимодействия. А именно из множества способов распределения атомов в пространстве, подчиняющихся одной из 230 пространственных групп симметрии, кристалл данного вещества «выбирает» то, которое отвечает минимуму энергии взаимодействия при данных условиях (температуре, давлении и т. п.). Сейчас можно уверенно объединить принципы Гольдшмидта и Капустинского в один *основной закон кристаллохимии*, имеющий следующую форму: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов (их групп, молекул), зависящей от числа структурных единиц, их размеров и электронного строения их валентных оболочек. Такое понимание основного закона кристаллохимии сближает ее с соседними областями науки (физикой и химией твердого тела, физической химией, геохимией и др.), поскольку все они объединяются в цельное знание о строении и свойствах вещества общими законами термодинамики.

Еще в 1934 г. А. Е. Ферсман писал: «... совершенно ясно, что построение (кристаллохимии. — В. У.), в самой широкой постановке, должно дать возможность теоретически, из данного количества определенных атомов, при данной термодинамической обстановке (особенно температуре, давлении) предсказывать не только ту решетку, которая должна получиться, но и все свойства этой решетки, т. е. свойства полученного химического соединения или минерала. Но это цель, до которой пока еще очень далеко». Действительно, в последние десять—двадцать лет кристаллохимия подошла вплотную к задаче теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств неорганического кристалла исходя из поиска минимума энергии взаимодействия атомов. Несколько раньше эта задача была принципиально решена для молекулярных органических кристаллов. Эти приемы используют гибкие и удобные формы потенциалов межатомного взаимодействия, разработанные кристаллохимией, и основаны на возможностях, которые предоставляет современная вычислительная техника. Нет сомнения, что уже в ближайшем будущем учебники теоретической кристаллохимии должны будут включать эту новую главу, которая сейчас еще находится в периоде становления. В таком подходе, который намного расширит прогностические возможности нашей науки и ее практические приложения, видится ближайшая перспектива развития кристаллохимии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Очерк истории кристаллохимии	5
1. Истоки основных идей (XVI—XVIII в.)	5
2. Химическая кристаллография (XIX в.)	7
3. Кристаллохимия в XX в.	16
4. Кристаллохимия среди других наук о веществе. Задачи современной кристаллохимии	23
Глава II. Свойства атомов	26
1. Форма и протяженность электронных оболочек	26
2. Электронные конфигурации элементов. Периодическая система элементов Менделеева	29
3. Орбитальные радиусы атомов и ионов	34
4. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	38
5. Валентное состояние атома	42
6. Орбитальные электроотрицательности	45
7. Поляризуемость атомов и ионов	47
8. Кислотно-основные свойства атомов и ионов	49
Глава III. Силы и энергия сцепления атомов в кристалле	52
1. Ионная модель и энергия решетки)	52
2. Ковалентная связь. Теория направленных валентностей	56
3. Донорно-акцепторная связь	62
4. Связи, промежуточные между ионными и ковалентными. Степень ионности связи	64
5. Металлическая связь. Зонная энергетическая структура кристалла	70
6. Переход от металлической к ковалентной связи	74
7. Остаточная (ван-дер-ваальсова) связь	76
А. Дисперсионные силы	76
Б. Диполь-дипольные взаимодействия: ориентационные и индукционные силы	81
8. Анионная поляризация. Ион-дипольные взаимодействия	84
9. Водородная связь	87
10. Общий взгляд на природу химической связи в кристаллах	89
Глава IV. Атом в кристалле	92
1. Эффективные радиусы атомов и ионов	92
А. Атомные радиусы	92
Б. Ионные радиусы	95
В. Соотношение между атомными и ионными радиусами	104
Г. Ван-дер-ваальсовы радиусы	105
2. Сжатие аниона и расширение катиона электростатическим потенциалом. Ионы переходных металлов в кристаллическом поле	106
3. Распределение электронной плотности и «кристаллические» радиусы атомов	112
4. Эффективные заряды атомов в кристалле	119
5. Потенциальная энергия атома в кристалле	128
6. Поляризуемость иона (атома) в кристалле	133

Глава V. Способы описания и изображения атомного строения кристалла	138
1. Пространственная решетка. 14 типов ячеек Бравэ	138
2. Пространственные группы симметрии Е. С. Федорова	142
3. Плотнейшие шаровые упаковки	146
4. Координационный полиэдр и координационное число	151
5. Структурные единицы кристалла. Мотив структуры	156
6. Полиэдрическое изображение кристаллических структур (метод Полинга — Белова)	158
7. Структурный тип. Изоструктурность, антиизоструктурность, изотипность, гомеотипность. Структурный класс	163
8. Кристаллохимические формулы	165
9. Метод плоских атомных сеток (структурных мозаик)	167
10. Параллелоэдры Федорова. Области Дирихле—Вороного. Сфеоиды	171
Глава VI. Морфотропия и структурная гомология	176
1. Основные категории теоретической кристаллохимии и соотношения между ними	176
2. Из истории изучения морфотропии	177
3. Критерии устойчивости структурного типа	
А. Правила Магнуса — Гольдшмидта, Полинга и др. (ионные кристаллы)	178
Б. Правила Юма-Розери, Гримма — Зоммерфельда, Пирсона и др. (ковалентные кристаллы)	183
В. Правила «электронной концентрации» для интерметаллических соединений	190
4. Локальный баланс валентностей (второе правило Полинга)	191
5. Фактор толерантности и модельные структуры Гольдшмидта	195
6. Обобщение понятия морфотропии на примере кристаллохимии силикатов	199
7. Структурная гомология	201
8. Производные и вырожденные структуры	203
Глава VII. Полиморфизм и политипизм	208
1. Определения	208
2. Исторические сведения	208
3. Классификационная проблема	210
4. Фазовые переходы и полиморфизм	218
5. Изменение симметрии при изменении температуры и давления. Координационные правила полиморфизма	220
6. Связь термодинамических свойств со структурами полиморфных модификаций	226
7. Политипизм	232
Глава VIII. Изоморфизм	237
1. Определения	237
2. Краткие исторические сведения	237
3. Классификация изоморфизма	241
4. Эмпирические правила изоморфизма	244
5. Основные физико-химические и термодинамические принципы теории изоморфизма	249
6. Основы количественной энергетической теории изоморфизма	253
7. Правила изоморфизма с современной точки зрения	262
Заключение (об основном законе кристаллохимии)	272