

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ. ¹

В. М. Гольдшмидт, Осло.

I. Исторический путь кристаллохимии.

Задача кристаллохимии — вскрыть связь между вещественным составом и физическими свойствами кристаллических веществ и, в первую очередь, найти соотношения между их химическим составом и кристаллической формой.

Наличие закономерных соотношений между химическим составом и кристаллическим строением явствует из множества фактов, давно известных нам, химикам и кристаллографам. Первым шагом на этом пути было открытие Аюи (Auy), что каждой разновидности вещества, каждому химически-индивидуальному телу присущ вполне определенный комплекс кристаллических граней, зависящий, очевидно, от внутренней архитектуры, атомно-молекулярного сочленения данного вещества. Следующим достижением было открытие Митчерлихом (Mitscherlich) глубокого кристаллографического сходства, часто наблюдаемого у химически-сходных веществ; явление это было названо изоморфизмом. Митчерлиху же мы обязаны и последующим фундаментальным открытием, что зависимость кристаллического строения от материального состава не

¹ Статья эта скомбинирована из двух немецких статей Гольдшмидта: 1) *Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.* 60, 126, 1926, и 2) *ZS. für Techn. Phys.* 8, 250, 1927. Кроме того принят во внимание последний доклад Гольдшмидта в *Faraday-Society* на дискуссии, состоявшейся летом 1929. Перевод и обработка выполнены Ю. В. Ходяковым. *Ред.*

однозначна — явление полиморфизма. Сто лет спустя Пастером был обнаружен геометрический энантиоморфизм лево- и правовращающей винных кислот.

Во второй половине прошлого столетия изысканием дальнейших закономерностей в этой области занимались Иордаль (Gh. Hjordahl) и особенно П. Грот (P. Groth). Оба они стремились через планомерное замещение в сериях органических соединений связать „морфотропию“ — последовательную изменчивость кристаллических форм — с изменениями в химическом составе. Работы этого периода хотя и дали в ряде случаев явственные указания на наличие определенных закономерностей, несмотря на весь затраченный труд, не вскрыли никаких новых всеобщих законов, сравнимых с открытиями Митчерлиха или Пастера. Наиболее сродны современным представлениям о связи между кристаллической формой и составом работы Бреггера об изоморфизме и морфотропии в мире минералов. Большой фактический материал, собранный в эту эпоху, сводка и упорядочение которого составляет непреходящую заслугу Грота, имеет величайшую ценность для кристаллохимических изысканий, после того как в настоящее время изучением более простых веществ заложены основания кристаллохимии и более сложных соединений.

Для установления связи между кристаллическим строением и химическим составом, мы должны начать, естественно, с изучения простейших по составу веществ, именно, на ряду со свободными элементами — с химических соединений простейших типов AX , AX_2 , AX_3 .¹ Лишь после установления искомых закономерностей на этих простых веществах целесообразно будет заняться веществами и более сложного состава, чтобы изучить на них границы применимости уже найденных закономерностей. В продолжение ряда лет я работаю по этому принципу, разыскивая индуктивным путем законы кристаллохимии. В

¹ Буквами А, В и С мы обозначаем в дальнейшем катионы, буквами X и Y — анионы.

последующем дается краткий обзор этих работ; в этом обзоре также выдержан эмпирически-индуктивный подход, и кристаллохимические закономерности выводятся из прямого сопоставления эмпирических, непосредственно измеренных величин.

Взгляд в кристаллохимические справочники и таблицы, представляющие состояние наших знаний 5—7 лет тому назад, показывает, что тогда именно в отношении кристаллической структуры простейших соединений сведения были во всех отношениях недостаточны. Следовало поэтому озаботиться сначала накоплением необходимого для моих целей опытного материала. Благодаря рентгеновскому анализу и микрооптическим методам петрографии удается уверенно устанавливать кристаллические структуры, часто даже при малых количествах микрокристаллических веществ. Поэтому работы могли быть распространены и на очень редкие вещества, а также на вещества, легкая разлагаемость которых препятствовала до сих пор исследованию их макрокристаллографическими приемами. Совместно с рядом выдающихся сотрудников я и смог накопить, начиная с 1923 г., необходимый фактический материал по кристаллохимии простых веществ.

II. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛОВ И ИХ РАЦИОНАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Мы рассмотрим сначала гетерополярные соединения с формулами AX и AX_2 . Опыт показывает, что соединения с одной и той же стехиометрической формулой могут кристаллизоваться очень различным образом. Например, для соединений формулы AX мы находим следующие структурные типы, названные по своим типичным представителям $CsCl$, $NaCl$, $NiAs$, ZnS (цинковая обманка), ZnO , BN . Для веществ формулы AX_2 , мы знаем на ряду с другими структуры: CaF_2 , TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз), SiO_2 (структурные разновидности кварца, тридимита и кристобаллита), Cu_2O , CO_2 , FeS_2 (пирит), $FeAs_2$, CdI_2 , MoS_2 .

На рис. 1 и 2 сопоставлены важнейшие структурные типы AX и AX_2 (стр. 814 и 815).

В качестве классификационного принципа для этих различных структурных разновидностей кристаллов мы избираем не кристаллографическую симметрию, распределяя их, например, как кубические или тетрагональные типы, как это до сего времени принято в кристаллографии, но мы классифицируем кристаллы по способу координации — по способу сочленения атомов друг с другом. Эта точка зрения, примыкающая непосредственно к вернеровской структурной химии, уже применена многими последователями, особенно Эвальдом (Ewald) и Пфейффером (Pfeiffer) и к учению о кристаллических структурах; классификационным принципом мы, следовательно,

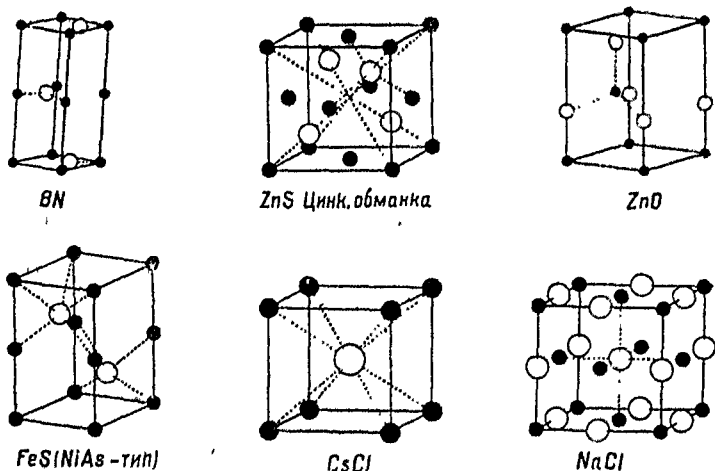


Рис. 1.

избираем число и геометрическое расположение соседей вокруг каждого иона кристаллической решетки.

В случае соединений с формулами AX и AX_2 , координационные числа важнейших до сего времени изученных структур следующие:

Соединения AX . Координационное число атомов X вокруг A должно быть такое же, как координационное число A вокруг X , хотя геометрическое расположение X вокруг A может быть отлично от расположения A вокруг X .

Коорд.
числа.

Типы решетки.

- 1 одиночные молекулы и молекулярные решетки из отдельных молекул;
- 2 двойные молекулы, молекулярные цепи, а также решетки из подобного рода комплексов;
- 3 борнитрид — графитовые структуры;
- 4 структуры вюрцита — цинковой обманки, алмаза, тетрагональные слоистые решетки с тем же координационным числом;
- 6 структура типа каменной соли, структура типа сульфида никкеля;
- 8 структура типа хлористого цезия.

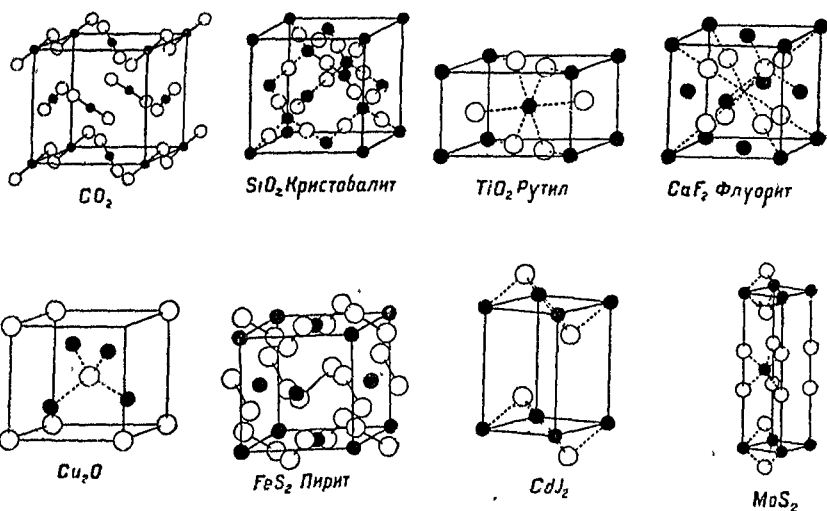


Рис. 2.

Соединения AX_2 и A_2X . Для любого способа координации в семействе AX_2 , справедлив, конечно, закон, что каждый А-атом должен быть окружен числом атомов Х, вдвое большим, чем число атомов А вокруг каждого Х-атома.

Мы получаем, следовательно, для каждого способа координации два числа, представляющих число соседних структурных элементов в первой сфере того и другого рода атомов, и эти числа находятся в отношении 2:1.

Коорд.
числа.

Типы решетки

- 2 и 1: одиночные молекулы и молекулярные решетки из одиночных молекул;
4 и 2: структурные типы α - и β -кварца, β -тридимита, β -кristобаллита и куприта;
6 и 3: структура анатаза, структура рутила, а также слоистые решетки типа гидротермального кварца и молибденового блеска;
8 и 4: структура плавленого шпата (флюорита).

Прежде всего нас интересует вопрос: какими факторами определяется кристаллическое сложение вещества, почему, например, фторид магния обладает структурой типа рутила, а фторид стронция — структурой плавленого шпата.

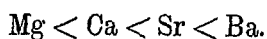
Чтобы установить, чем обуславливается возникновение той или иной структуры, мы должны уяснить себе, какими операциями можем мы кристаллическую структуру изменять или преобразовывать. Лучшим средством вызывать изменения кристаллического строения является химическое замещение. Мы должны, следовательно, искать законы, которыми устанавливается влияние химического замещения на кристаллическое строение, законы „морфотропии“.

Рассмотрим серию фторидов двухвалентных металлов: бария, стронция, кальция и магния в их естественной последовательности. Их структуры и основные размеры решетки таковы:

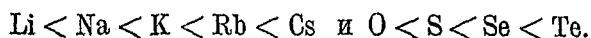
	Структура	Константы решетки в Å		Расстояние атомов А—Х в Å	Координатные числа
		<i>a</i>	<i>c</i>		
BaF ₂ . . .	плавленого шпата	6,19	—	2,68	8 и 4
SrF ₂ . . .	"	5,78	—	2,50	8 и 4
CaF ₂ . . .	"	5,45	—	2,36	8 и 4
MgF ₂ . . .	рутила	4,62	3,06	1,99	6 и 3

Здесь бросается в глаза внезапное изменение способа сочленения атомов между фторидами кальция и магния, в то время как изменение размеров структуры, или, вернее, расстояние соседних атомов друг от друга изменяется от вещества к веществу непрерывно.

Это изменение расстояния соседних атомов может быть формально сведено к разнице в размере замещающего и замещаемого атомов. В связи с этим при помощи измеренных атомных расстояний мы можем установить следующую последовательность атомных размеров:



При помощи других серий мы могли бы установить таким же путем следующие последовательности атомных размеров:



Исследуя расстояние одних и тех же атомов в нескольких различных кристаллических структурах, мы находим в большинстве случаев очень близкое количественное совпадение. Так мы можем оценить расстояние $\text{Mg} - \text{F}$ в соединении KMgF_3 в $2,00 \text{ \AA}$ по Аркелю, тогда как это расстояние в MgF_2 составляет $1,99 \text{ \AA}$. Подобное постоянство расстояний между атомами приводит к представлению, что каждому атому, каждому структурному элементу решетки свойственна практически непроницаемая сфера действия и что расстояния атомов в кристаллах как раз и являются суммами радиусов их „сфер действия“.

III. ТАБЛИЦА АТОМНЫХ РАДИУСОВ.

Определение расположения атомов в кристаллах при помощи рентгеновских методов дает нам численные значения атомных расстояний, и каждое такое расстояние может быть рассматриваемо как сумма радиусов соответствующих атомов. Можем ли мы отсюда, однако, вычислить радиус каждого атома в отдельности? Первая попытка вывести из расстояний атомов в кристаллических структурах радиусы отдельных атомов при допущении компактных „упаковок“ из шарообразных атомов — исходит от У. Л. Брэгга. При этом исследовании были использованы структуры, в которых имелось налицо соприкосновение тождествен-

ных атомов, и расстояние между последними было просто поделено пополам. Этим самым и определялся радиус атомов рассматриваемого рода, именно радиус углеродного атома из атомных расстояний в алмазе и радиус атома серы из расстояния обоих серных атомов в пирите. С помощью таким образом установленных радиусов нескольких отдельных атомов были определены радиусы атомов других элементов из атомных расстояний в соответствующих кристаллах, например, радиус атома цинка из расстояния $Zn-S$ в цинковой обманке и т. д. Такой способ расчета основан на предположении, что во всех использованных для расчета кристаллах атомные расстояния слагаются из атомных радиусов аддитивно, что все они, как я это называю, должны быть соразмерны. Это условие, однако, не было соблюдено в брэгговском расчете, что было доказано своевременно Гриммом. Таблица радиусов, построенная при последовательном проведении принципа соразмерности, была предложена мною в 1926 г. Необходимые для этого очень обширные сводки атомных расстояний были получены в очень большой своей части измерениями в моем институте.

Исходным пунктом этой „таблицы радиусов“, поскольку она охватывает радиусы ионов, явились определения атомных радиусов однократно-отрицательного фтора ($1,33 \text{ \AA}$) и двукратно-отрицательного кислорода ($1,32 \text{ \AA}$), выполненные Вазастьерной еще в 1923 г. на основании оптических данных.

IV. ИЗМЕНЧИВОСТЬ АТОМНЫХ РАЗМЕРОВ.

Значение, которое радиусы ионов имеют в структурах, делает желательным возможно точное определение радиусов отдельных структурных единиц кристалла. Эта задача ставит нас перед вопросом: с какой же точностью вообще соблюдается постоянство ионных радиусов. Если ограничиться лишь такими группами кристаллов, в которых ионы находятся в сравнимом состоянии, „соизмеримыми“ кристаллами, как я их называл, то оказывается, что хотя

в первом приближении радиусы ионов и могут считаться постоянными, все же имеются налицо отклонения их от аддитивности, притом отклонения строго закономерные. Эта изменчивость ионных расстояний, установленная мною опытным путем на целом ряде кристаллических серий, частично обуславливается антуражем данного иона, т. е. числом и расположением соседних ионов, частью же зависит от индивидуальности последних. Влияние координационного числа и координационного сочленения для соединений AX и AX_2 по моим исследованиям таково:

Переход		Изменение	Уменьшение
от типа	к типу	координацион. числа	расстояния.
$CsCl$	$NaCl$	$8 \rightarrow 6$	30%
$NaCl$	ZnS	$6 \rightarrow 4$	5 — 70%
CaF_2	Рутил	8 и 4 $\rightarrow$ 6 и 3	30%

Эти цифры показывают, во-первых, что колебания величины ионных радиусов незначительны, если их сравнивать с самими радиусами; во-вторых, что расстояния ионов правильно уменьшаются с понижением координационного числа. Чем больше соседей у данного иона, тем более от этих последних он удален.

Эта эмпирически мною найденная изменчивость расстояний между ионами имеет, как показал Паулинг, особое значение при исчислении электростатических энергий решеток. Понятно, что силы электростатического притяжения быстро возрастают с возрастанием координационного числа, так что в природе структуры с большими координационными числами должны были бы всегда предпочитаться, если бы от структурной геометрии не зависели и взаимные отстояния ионов. Уменьшение расстояния между ионами с понижением координационного числа создает предпосылку к устойчивости структур с меньшими координационными числами; этому помогает и то, что в структурах с анионными контактами, но без контактов между анионами и катионами, отстояния атомов, конечно, больше, чем в структуре с ближайшим меньшим координационным числом.

При критической оценке эмпирического материала, послужившего к составлению моих таблиц, было обращено особое внимание на то, чтобы радиусы ионов отвечали по возможности сравнимым состояниям; в качестве такового было выбрано состояние ионов в решетке типа каменной соли, при чем избегались такие сочетания ионов, при которых особенно сильно сказывались поляризационные явления. Л. Паулинг (L. Pauling)¹ недавно опубликовал таблицу радиусов ионов, которые он теоретически вычислил на основе шрёдингеровской волновой механики, точно также базируясь на ионной решетке типа каменной соли и избегая случаев более сильных поляризационных эффектов, чем у алкалогалогенидов. Замечательно, что почти все теоретически вычисленные Паулингом ионные радиусы удовлетворительно совпадают с радиусами, которые я вывел за год до этого, базируясь непосредственно на моей коллекции атомных отстояний.

На таблице (стр. 821) я сопоставляю мои эмпирические ионные радиусы и соответствующие теоретические радиусы Паулинга, чтобы показать степень схождения между теми и другими. Значительные расхождения имеют место лишь в случае однократно-отрицательного водорода, а также для двух- и для четырехвалентных анионов, которые, как это отмечает и Паулинг, не могут быть непосредственно сопоставлены с эмпирическими величинами. Радиусы большого числа катионов, вычисленные Паулингом непосредственно из эмпирических данных, понятно, вполне совпадают с эмпирическими радиусами моих таблиц (см. табл. на стр. 821).

Как мои радиусы, так и вычисленные Паулингом являются радиусами „сфер действия“ ионов в кристаллах. Иное дело ионные радиусы, которые вычислил для большого числа ионов Гримм, исследовавший в ряде работ и их отношение и связь их со многими химическими и физическими свойствами ионов. Радиусы Гримма получены

¹ L. Pauling. The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Krystal Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 (март, 1927).

Сравнение эмпирических радиусов ионов по Гольдшмидту (1916 г.) и теоретических радиусов ионов по Паулингу (1927 г.).

		1— H	0 He	1+ Li	2+ Be	3+ B	4+ C maxim 0,2	5+ N maxim 0,1—0,2						
Гольдшмидт эмпир.		1,27		0,78	0,31									
Паулинг теорет.		2,08	1,22	0,60	0,31	0,20	0,15	0,11						
	2— O	1— F	0 Ne	1+ Na	2+ Mg	3+ Al	4+ Si	5+ P	6+ S					
Г. эмп.	1,32	1,33		0,98	0,78	0,57	0,39	0,3—0,4	0,34					
П. теор.	1,40	1,38	1,52	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29					
	2— S	1— Cl	0 Ar	1+ K	2+ Ca	3+ Sc	4+ Ti	5+ V	6+ Cr	1+ Cu	2+ Zn	3+ Ga	4+ Ge	5+ Se
Г. эмп.	1,74	1,81		1,33	1,06	0,83	0,64	0,4	0,3—0,4	0,88	0,62	0,44	0,3—0,4	
П. теор.	1,84	1,81	1,92	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52	0,96	0,74	0,62	0,58	0,42
	2— Se	1— Br	0 Kr	1+ Rb	2+ Sr	3+ J	4+ Zr	5+ Nb		1+ Ag	2+ Cd	3+ In	4+ Sn	
Г. эмп.	1,91	1,96		1,49	1,27	1,06	0,87	0,69		1,13	1,03	0,92	0,74	
П. теор.	1,98	1,95	2,1	1,48	1,18	0,99	0,80	0,70		1,26	0,97	0,81	0,71	
	2— Te	1— J	0 X	1+ Cs	2+ Ba	3+ La	4+ Ce			1+ Au	2+ Hg	3+ Tl	4+ Pb	
Г. эмп.	2,11	2,20		1,65	1,43	1,22	1,02				1,12	1,05	0,84	
П. теор.	2,21	2,16	2,3	1,69	1,35	1,15	1,01			1,37	1,10	0,95	0,84	
	1+ NH ₄	1+ Ti	2+ Mn	2+ Fe	2+ Co	2+ Ni	2+ Pb	3+ Cr	3+ Fe	3+ Rh				
Г. эмп.	1,43	1,49	0,91	0,83	0,82	0,78	1,32	0,65	0,67	0,69				
П. теор.		1,44	0,80	0,75	0,72	0,69	1,21							
	3+ La	3+ Ce	3+ Pr	3+ Nd	3+ Sm	3+ Eu	3+ Gd	3+ Tb	3+ Dy	3+ Ho	3+ Er	3+ Tm	3+ Yb	3+ Cp
Г. эмп.	1,22	1,18	1,16	1,15	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99
	4+ V	4+ Mn	4+ Nb	4+ Mo	4+ W	4+ U	4+ Rn	4+ Os	4+ Jr	4+ Te	4+ Pr	4+ Tb	4+ Th	
Г. эмп.	0,61	0,52	0,99	0,68	0,68	1,05	0,65	0,67	0,66	0,89	1,00	0,89	1,10	
П. теор.	0,59	0,50	0,67	0,66	0,66	0,97	0,63	0,65	0,64	0,81	0,92		1,02	

посредством способа расчета, предложенного Фаянсом и Герцфельдом, при котором принимается статическое расположение восьми внешних электронов в ионах, конструированных аналогично атому благородного газа. Этот расчет уже не оправдывается современными представлениями о строении атомов. Радиусы катионов, вычисленные этим способом, тем не менее имеют почти во всех случаях почти такой же ход, как и нами применяемые значения. Исследования Гримма о соотношениях между свойствами и размерами ионов, как и его в высшей степени ценные исследования изоморфизма, сохраняют поэтому все им присущее значение; но для изучения морфотропии целесообразно пользоваться лишь мною приводимыми значениями атомных размеров.

V. Морфотропные серии, связанные с геометрическими свойствами ионов.

Мы воспользуемся мною установленными размерами атомов прежде всего для рассмотрения морфотропных превращений в группе соединений формулы AX_2 . Расположим изученные до сих пор дифториды и диоксиды по величине отношения радиусов ионов $R_A : R_x$, как я сделал это первоначально в VI сообщении о геохимических законах распределения в начале 1926 г. (см. стр. 817).

Оказывается, что внезапное изменение структурного типа связано с определенным предельным значением отношения ионных радиусов: как у дифторидов, так и у диоксидов изменение структурного типа наступает при достижении указанным отношением числового значения $\sim 0,7$.

Для того чтобы выяснить, откуда взялась эта величина, обратимся к геометрическим законам пространственных архитектур из шарообразных тел. Для этой цели мы принимаем в качестве модели гетерополярного кристалла постройку из шаров различного радиуса, которыми должно быть выполнено пространство так, чтобы каждый шар одного рода соприкасался с возможно большим числом шаров другого рода. Какое пространственное расположение будет наиболее удовлетворять этому условию — зависит лишь от

численного соотношения шаров обоого сорта и от соотношения их величин. Рассматривая антураж одного какого-либо шара, мы можем отвлечься от численного соотношения различного сорта шаров в бесконечно протяженном кристалле и рассмотреть способ сочленения шаров лишь в зависимости от соотношения их размеров. Это пояснит следующий пример из планиметрии. Пусть два сорта кругов различного радиуса должны быть сложены таким образом, чтобы один круг радиуса B соприкасался с наибольшим возможным числом кругов радиуса X , но чтобы при этом круги друг на друга не налагались. Как легко видеть из рис. 3, расположение трех X вокруг B возможно лишь при условии, что $R_B : R_X > 0,15$; расположение четырех X вокруг B требует

$$R_B : R_X > 0,22.$$

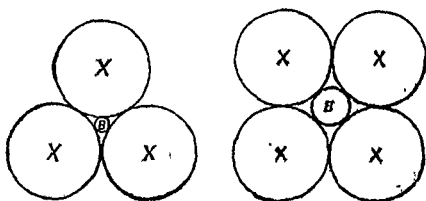


Рис. 3.

Этот прием теоретического анализа был уже довольно давно использован А. Магнусом¹ для объяснения возникновения тех или иных комплексных ионов и молекул в зависимости от отношения ионных радиусов, причем Магнус вывел все возможные конфигурации из координационных ионов вокруг единственного центрального иона. Для этих конфигураций устанавливаются следующие критические значения отношения ионных радиусов:

Число координационных ионов X	Конфигурация ионов X	Критическое R_A/R_X
2	друг против друга	0,000
3	в вершинах равностороннего треугольника	0,15
4	в вершинах тетраэдра	0,22
4	" " квадрата	0,41
6	" " октаэдра	0,41
8	" " куба	0,73

Допустим в качестве предварительной гипотезы, что необходимым условием устойчивости кристаллической струк-

¹ А. Магнус. Die chem. Komplex. Z. f. anorg. Chem. 124, 288 (1922).

туры гетерополярных соединений является соприкосновение анионов и катионов друг с другом. Тогда таблица указывает нам и на конфигурации ионов, могущие возникнуть в кристалле в зависимости от того или иного отношения геометрических размеров его структурных единиц; например, критическое значение этого отношения между структурой рутила и структурой плавикового шпата составляет 0,73. Как я уже указывал, такой подход может

Влияние отношения радиусов $R_A : R_X$ на возникновение различн. структур.

	Структура рутила	Структура флуорита
$R_A : R_X$	MgF ₂ , NiF ₂ , FeF ₂ , ZnF ₂ , MnF ₂ 0,59 0,59 0,62 0,62 0,68	CdF ₂ , CaF ₂ , HgF ₂ , PbF ₂ , BaF ₂ 0,77 0,80 0,84 0,99 1,08
$R_A : R_X$	MnO ₂ , RuO ₂ , MoO ₂ , PbO ₂ , TeO ₂ 0,39 0,49 0,52 0,64 0,67	ZrO ₂ , PrO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ThO ₂ 0,66 0,76 0,77 0,80 0,84

дать в лучшем случае лишь очень приближенное представление о тех условиях, от которых зависит та или иная структура кристалла, и следует прежде всего просмотреть, в случае каких веществ это представление ближе всего отвечает действительности. Это, очевидно, такие вещества, структурные элементы которых с достаточным приближением могут рассматриваться как несжимаемые сферы. По современным взглядам на строение атома, представлению о сферических образованиях в наибольшей степени отвечают ионы, построенные подобно атому благородного газа, может быть лишь за исключением ионов гелиевого типа, ¹ при этом катионы этого рода, в особенности с большими зарядами, достаточно хорошо удовлетворяют и условию „несжимаемости“. Из анионов этого же семейства в особенности отвечают этому, столь упрощенному образу, наименьшие анионы с малыми зарядами.

Понятно отсюда, что именно на фторидах и оксидах металлов, ионы которых конструированы по типу атома

¹ Согласно волновой механике гелиеобразные ионы могут также рассматриваться как сферические.

благородных газов, впервые была обнаружена закономерная количественная зависимость кристаллической структуры от соотношения радиусов в моем VI сообщении о геохимических законах распределения, 1926 г. (см. табл. на стр. 824).

Рассмотрение кристаллических структур гетерополярных соединений, как упаковок из несжимаемых шаров, выполняющих условие взаимного соприкосновения, наглядно вскрывает смысл понятия „критических отношений“. Крайне интересно, что некоторые из эмпирически найденных мною „критических отношений“ можно вывести и теоретически, исходя из волновой механики. „Критическое отношение“ между структурой рутила и структурой плавикового шпата может служить примером влияния величины ионов на кристаллообразование в семействе AX_2 . Рассмотрим еще один пример из серии структур AX : переход от структур цинковой обманки—вюрцита к структуре каменной соли, на бинарных соединениях двухвалентных катионов и анионов II и VI группы. Кристаллическая структура и размеры решетки этих соединений установлены нашими исследованиями без всяких пробелов.

Геометрической предпосылкой структуры типа каменной соли является отношение радиусов, заключенное между пределами 0,41 и 2,41. образуем величины $R_A:R_X$.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0,59	0,80	0,96	1,06
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se	0,41	0,56	0,66	0,75
Te	0,37	0,50	0,60	0,68

Теллурид магния является здесь единственным соединением, для которого отношение радиусов катиона и аниона лежит вне дозволенных границ 0,41—2,41, и как раз это соединение обладает структурой не каменной соли, а вюрцита.

Замечательно, что у многих кристаллов, в частности у иодида лития¹ морфотропия еще не наступает, несмотря

¹ Здесь следует упомянуть, что только из рентгеновских данных структур каменной соли для иодида лития с определенностью еще не

на достижение критического значения 0,41, между кубической и октаэдрической конфигурациями. Зависит ли это от уклонения ионов от сферичности, или же отношение ионных радиусов должно несколько перейти через критическое значение, мне представляется еще неясным. Паулинг при помощи волновой механики и электростатики констатирует, что структура каменной соли в случае иодистого лития еще остается стабильной, хотя здесь геометрическое предельное отношение значительно перейдено. Мне представляется крайне существенным, что структурная лабильность иодистого лития, если можно так выразиться, проявляется и, так сказать, в ненасыщенном химическом характере этого соединения — в его исключительно большой склонности к образованию гидратов и аммиакатов.

У хлористого и бромистого лития, у сернистого и селенистого магния также превзойдено геометрическое „предельное отношение“ структуры каменной соли, если принять принятые Паулингом радиусы. У этих соединений, следовательно, также должен иметь место контакт анионов. Случаи подобного рода имеют особое значение для установления ионных радиусов, так как из таких структур возникает возможность прямого определения радиуса анионов, как это и показал на целой серии кристаллов Паулинг.

Далее я сопоставляю эти и некоторые другие случаи ионных решеток, которые доказывают большую близость между моими данными для размеров ионов и теоретическими цифрами Паулинга (см. табл. на стр. 827).

Вазастьерна и оба Брэгга показали еще на ряде других кислородных соединений, что принятое Вазастьерной для кислорода значение подтверждается, если допустить контакт анионов.

Мною было показано эмпирически, что закономерное влияние отношения радиусов на тип кристаллической струк-

следует, что доказано лишь расположение иода в центрированной решетке. Влияние ионов лития на интерференционное явление так ничтожно, что положение их в решетке еще не установлено. Возможно, что здесь молекулярная решетка.

туры справедливо не только для одноатомных ионов, но также и для ионных образований комплексного типа, как NH_4 , алкил-замещенные аммонии, гидраты и аммиакаты металлических ионов.

Радиусы анионов,
вычисленные при (гипотетическом) допущении анионных контактов.

Анион	Определено из	R	по Гольд- шмидту	по Паулингу
F	$\text{MgF}_2 - \text{MnF}_2$	1,28—1,33	1,33	1,36
Cl	LiCl	1,81	1,81	1,81
Cl	SrCl_2	1,74		
Br	LiBr	1,94	1,96	1,95
Br	TlBr	1,99		
J	LiJ	2,14	2,20	2,16
J	AgJ	2,16		
J	TlJ	2,09		
O	TiO_2	1,28	1,32	1,40
O	SiO_2	1,26—1,28		
O	Al_2O_3	1,35		
O	MgAl_2O_4	1,45		
S	MgS	1,83	1,74	1,84
S	MnS	1,83		
Se	MgSe	1,93	1,91	1,98
Se	MnSe	1,93		
Te	MgTe	2,26	2,11	2,21
Te	CaTe	2,24		
Te	SnTe	2,22		
Te	PbTe	2,28		

В то время как даже ион бария недостаточно объемист, чтобы с ионом иода удовлетворить условию флюоритовой структуры, мы сможем все же сконструировать диинид со структурой плавикового шпата, если сумеем, так сказать, искусственно построить достаточно большой двухвалентный катион, каковым и является, например, двухвалентный гексааммиакат ион никкеля с радиусом 2,57 Å. В отношении структур типа плавикового шпата из подобных комплексных ионов Паулинг также подтвердил позднее теоретическими расчетами мои эмпирические заключения.

Электростатические энергии решеток типа плавикового шпата и типа рутила, приведенные к одинаковому отстоянию ионов, относятся как 5,04 к 4,82, т. е. как 1,05. Это значит: чтобы мотивировать с энергетической точки зрения морфотропию от типа плавикового шпата к типу рутила, требуется уменьшение отстояния ионов на $\sim 5\%$. Понижение отстояния ионов, связанное с изменением координации, составляет при этом переходе согласно опыту 3% ; остальные 2% должны получиться за счет перехода через предельное значение геометрического отношения ионных радиусов. Согласно этому, морфотропия должна наступить не точно при геометрически-предельном отношении радиусов 0,73, но примерно при 0,70, что находится в хорошем согласии с моим эмпирическим предельным значением.

Подобного рода анализ, сделанный недавно Паулингом на многих примерах, объясняет, почему не оказывается точного совпадения между моими эмпирическими значениями предельного отношения и геометрическими предельными значениями для построек из шариков, но всегда, как общее правило, первые несколько больше вторых, если брать отношение меньшего радиуса к большему.

Мы можем для координационных решеток высказать следующее, впрочем, само по себе понятное правило, которое все же можно использовать при расчетах: чтобы наступила морфотропия (изменение кристаллического строения), происходящее при этом изменение отстояния ионов должно быть по меньшей мере достаточным, чтобы компенсировать разницу в электростатических энергиях решеток, рассчитанную для постоянного расстояния между ионами.

Так как энергия решетки в первом приближении обратно пропорциональна отстоянию ионов (отстоянию противоположно заряженных ионов), получается очень простой способ оценивать возможность морфотропии из опытных данных об отстояниях ионов.

Если мы систематически изучаем влияние ионных размеров на кристаллическую структуру, ста-

рательно ограничиваясь при этом такими ионами, которые возможно более отвечают идеальному образу несжимаемых электрически-заряженных шаров, мы можем, как это мною доказано, обнять все соотношения в целых сериях структур одной единственной точкой зрения и затем сопоставить эти серии с модельными конструкциями из электрически-заряженных шаров, чтобы удовлетворить нашей законной потребности в не формальном лишь, но более углубленном понимании установленных фактов. Но этот способ анализа ограничен лишь такими кристаллами, структурные элементы которых достаточно близко отвечают модельному представлению о несжимаемых шарах. При рассмотрении кристаллов, для которых это не имеет места, отношение радиусов теряет свое исключительное значение, для предопределения структурного типа кристаллической решетки.

VI. Морфотропные серии, связанные с поляризационными свойствами ионов.

Отклонения ионов в их свойствах от представления о несжимаемых шарах могут быть объяснены посредством понятия о поляризации ионов, т. е. через представление о смещении положительного ионного ядра и отрицательной электронной оболочки друг относительно друга под влиянием внешнего электростатического поля. Подобно иону, может поляризоваться и нейтральный атом.

В то время как в случае слабо поляризующих и слабо поляризующихся структурных элементов кристалла взаимное расположение их стремится стать возможно более симметричным, при чем каждый ион окружается возможно большим числом ионов другого рода на возможно более одинаковых расстояниях, явления поляризации приводят к понижению координационного числа, к неодинаковым отстояниям между соседними ионами, а через это — во многих случаях к меньшей симметрии кристаллического образования в целом. Предельным случаем является образование изолированной молекулы, например, из двух ионов А и Х, при чем координационное число достигает своего самого низкого значения — единицы, и расстояние между ионами

падает до много меньшей величины, чем в случае вышеописанных кристаллических образований.

Имеется ряд попыток предсказать интенсивность поляризационных эффектов на основании атомных свойств. В особенности Фаянс многими важными работами доказал наличие связи между поляризуемостью или деформируемостью и рефракцией. Борн и Гейзенберг вычисляли коэффициенты поляризации из спектральных данных. Для нас наиболее ясный и прямой путь представляет установление поляризационных особенностей ионов на основании свойств кристаллов, точно также как ранее мы устанавливали из размера решетки величины ее структурных элементов.

Поляризационными свойствами ионов я называю совокупность деформаций, которые испытываются ими при воздействии электрических сил. Простейший случай поляризационного эффекта представляет образование диполя под влиянием внешнего поля. Типически поляризуется при этих условиях отрицательно-одновалентный иод. Благодаря этому в случае иодистого кадмия мы находим не структуру типа рутила, которую следовало бы ожидать по законам укладки шаров, и не структуру одной из разновидностей кремнезема, но структурный тип, очень сильно разнящийся от рассматривавшихся до сих пор решеток. Это — специальный тип иодистого кадмия. Свойственный ему антураж можно характеризовать следующим образом: хотя каждый ион кадмия окружен шестью ионами иода высокосимметрическим образом (ромбоэдрическая конфигурация), каждый ион иода соприкасается с тремя ионами кадмия лишь с одной стороны, т. е. подвержен одностороннему поляризационному действию. Геометрия кристаллического образования в целом в особенности характеризуется тем обстоятельством, что в нем доминирует слоистое строение следующего рода: кристалл состоит из параллельных друг другу упаковок ионов, из трех наслоений каждая; эти тройные слои заключают в середине слой слабо поляризующихся ионов, к которому с обеих сторон примыкают слои сильно поляризующихся ионов, в данном случае ионов

иода. Структуры подобного рода впервые отмечены в очень важной работе Ф. Гунда,¹ как особо замечательное кристаллическое строение; он дал им имя „слоистых решеток“ (Schichtengitter).

На ряду со структурой иодистого кадмия сейчас известен целый ряд других разновидностей „слоистых решеток“. Каждая комбинация трех наслоений в них становится как бы самостоятельным физическим индивидуумом. Эти трехслойные образования связаны друг с другом силами второго порядка, в противоположность всесторонней связи всех структурных единиц в типической координационной решетке. Следствием этой особенности слоистой решетки является превосходная спайность вдоль наслоений ионов; каждое трехслойное образование, будучи в целом электрически нейтральным, может рассматриваться в известной степени как одна гигантская молекула, которая может иметь сколь угодно большое протяжение в направлении двух из своих измерений.

Если поляризационные действия превзойдут величину, характерную для слоистых решеток, в кристалле возникают отдельные молекулы, которые или отвечают химической брутто-формуле, или же некоторому кратному ее: мы приходим к молекулярным решеткам. Если связь между структурными элементами последних, например посредством сублимации, будет нарушена, мы придем к самой низкой ступени координации — к самой изолированной молекуле.

Таким образом, морфотропические серии, возникающие вследствие возрастания поляризационных эффектов, начинаясь типически координационными структурами, приводят через слоистые решетки к молекулярным решеткам.

Поляризация в случае иодистого кадмия заключается в индукции диполей под влиянием односторонних электрических воздействий и в обратном воздействии этих возникших диполей на силовое поле. Такая поляризация может возникнуть не только у ионов, как при поляризации

¹ F. Hund. Z. Physik 34, 833, 1925.

иода в иодистом кадмии, но также и у нейтральных атомов и молекул, лишенных собственного дипольного момента, вроде молекулы J_2 ; но в частности в качестве диполей могут функционировать и такие молекулы, радикалы или ионы, которые обладают дипольным моментом сами по себе, без воздействия внешнего поля, как H_2O , CN , OH . В случаях последнего рода действие одностороннего поля заключается прежде всего в ориентации диполя, а затем в увеличении его дипольного момента.

Рассмотрим ряд случаев понижения симметрии кристаллической структуры, — типическое следствие возникновения поляризационных эффектов.

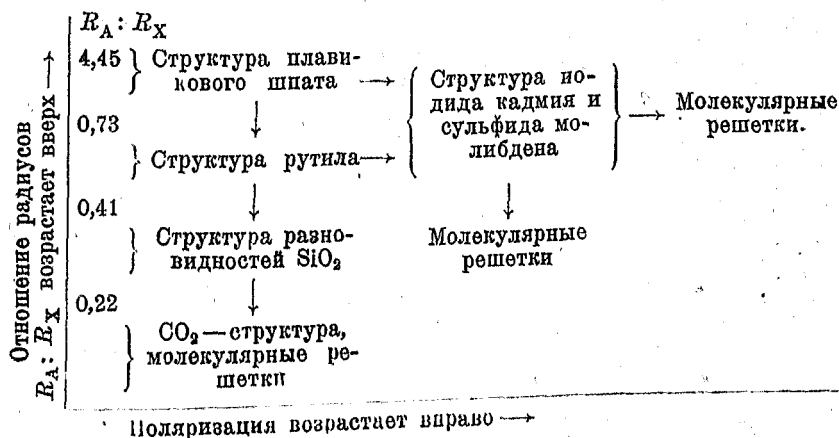
Возьмем соединения формулы AX_2 и опять воспользуемся методом химического замещения для изменения свойств структурных элементов кристалла в желаемом направлении. Пусть дан первоначально фторид кадмия, — тело со структурой плавикового шпата. Замещаем фтор иодом и получаем, как уже было упомянуто, вместо рутиловой структуры слоистую решетку иодистого кадмия. Спрашиваем себя теперь: следует ли искать причину столь глубокого изменения структуры в неодинаковой величине ионов иода и фтора или в каком-либо другом их различии. Чтобы решить этот вопрос, попробуем заместить галоид радикалом OH , — изучим, следовательно, структуру гидроокиси кадмия. В отношении размера ион гидроксила значительно ближе к иону фтора, чем к иону иода, как явствует из следующего сопоставления: радиус F' — $1,33 \text{ \AA}$; радиус I' — $2,20 \text{ \AA}$; радиус OH' — $1,4 - 1,5 \text{ \AA}$. Но в противоположность фтору гидроксил является природным диполем. При этом оказывается, что замещение фтора гидроксилом также вызывает переход фтористого кадмия в слоистую решетку типа иодистого кадмия. Поэтому, специальный вид морфотропии $CdF_2 \rightarrow CdI_2$ связан именно с сильной поляризуемостью иона иода.

В нашем примере при помощи усиления поляризационных действий мы получим переход от плавикового шпата к типу иодистого кадмия. Исходя из рутиловой структуры оловянного камня или двуокиси титана, также можно

посредством морфотропии перейти к структуре иодистого кадмия, замещая слабо поляризующийся кислород сильно поляризующейся серой. При дальнейшем замещении серы еще сильнее поляризующимися анионами, структура иодистого кадмия сохраняет устойчивость в значительном интервале, как показывает серия: TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , всем членам которой свойственна структура CdI_2 , как и исследованным Ван-Аркелем соединениям ZrS_2 и ZrSe_2 .

Таким образом, на ряду с такими морфотропическими переходами, которые зависят от соотношения геометрических размеров структурных элементов кристалла, как, например, переход от структуры плавикового шпата к структуре рутила, мы имеем и такие переходы, для которых играет роль не соотношение размеров структурных единиц, а поляризационные свойства атомов и сочетаний последних.

В следующих схемах на некоторых важнейших типах веществ сопоставлены действия обоих факторов, определяющих кристаллическое строение вещества. Структурные типы „монтированы“ на координатной системе: отношение радиусов — поляризуемость.



VII. Основной закон кристаллохимии.

До сих пор в рассмотренных примерах мы изучили в отдельности значение отношения радиусов ионов и их

поляризационных свойств. Нам удалось, с одной стороны, разыскать случаи, когда речь могла идти почти исключительно о влиянии сравнительной величины атомов, с другой стороны, примеры, в которых почти исключительно играли роль поляризационные свойства. В большинстве морфотропических серий, встречающихся на практике, участвуют одновременно оба фактора, и приходится осторожно взвешивать действие их обоих, для того чтобы правильно предсказать структуру неизвестного вещества.

В принципе мы можем для каждой формулы AX , AX_2 , AX_3 , A_2X_3 , AXY , ABX_3 вскрыть связь между кристаллическим строением и химическим составом, изучив сначала, если это возможно, на подходящих примерах значение величины атомов и поляризационных эффектов в отдельности и затем заключая о результате совместного действия этих факторов. Возможность осуществить подобное исследование для каждого вида стехиометрической формулы одними и теми же приемами основывается на том, что геометрически возможные структуры из неоднородных атомов определяются чрезвычайно обще из относительных количеств различного рода атомов. Здесь мы приветствуем теорию пространственных групп, которую мы обязаны Шенфлиссу (Schoenflies) и Федорову, как исключительно ценное, прямо незаменимое в анализе структур орудие. Новые исследования Вейсенберга также приводят к чрезвычайно важным и общим представлениям о геометрии точечных систем.

Сейчас в связи с моими эмпирическими исследованиями для теории пространственных групп возникает практически важная задача, которая решается, повидимому, в принципе легко, именно, вывести из точечных систем возможные структуры (Kugelpackungen) и табулировать последние, рассчитав геометрически допустимые отношения радиусов для каждой структуры в отдельности. В до сих пор расследованных случаях я нашел предельные значения отношений радиусов опытным путем и лишь после этого подтвердил расчетом; теперь было бы целесообразно для всех структурных типов найти раз навсегда эти предельные значения, что сделало бы возможным предсказание новых, до сих пор

неизвестных структурных типов. Для примера можно указать, что для соединений AX_2 возможна структура, в которой каждый атом А окружен 12 атомами Х, каждый атом Х — шестью атомами А. Атомы А занимают узлы простой гексагональной решетки, атомы Х — все середины между каждыми шестью атомами А. Эта структура может возникнуть при определенном соотношении величин А- и Х-атомов вместо структуры плавикового шпата, и она была бы структурой с наибольшим координационным числом для соединений AX_2 .

В связи с этими индуктивными заключениями о факторах, которыми предопределяется кристаллическая структура данного вещества, мы можем формулировать общее положение, сочетающее в себе те выводы, к которым приводит нас изучение гетерополярных структур: строение кристалла предопределяется соотношением количества его структурных единиц, соотношением их величины с их поляризационными свойствами. Под структурными единицами разумеются здесь атомы (или ионы) и атомные группы.

Этот закон я назвал основным законом кристаллохимии; он формулирует в наиболее общей форме наше представление о тех факторах, через посредство которых химический состав предопределяет кристаллическую структуру.

Я хотел бы при этом отметить, что в формулировке этого закона не фигурирует атомный вес участвующих атомов. В старой кристаллографии часто искалось соотношение между кристаллическим строением и атомным весом участвующих в них видов атомов. Но это было ошибкой, так как веса структурных единиц не имеют никакого отношения к кристаллическому строению; кристалл не взвешивает своих составных частей, он лишь располагает их сообразно их потребностям в кубатуре. Можно сослаться, например, на близкое кристаллографическое сходство между одновалентным таллием и рубидием, двухвалентным свинцом и стронцием, трехвалентным висмутом и церием, или на чрезвычайно глубокое сходство в кристаллохимическом отношении между итрием и гольмием, цирконием и гафнием [ср. по

поводу этих вопросов экспериментальные исследования Гевеши (G. v. Hevesy), а равно мои и моих сотрудников].

Точно так же ошибочно было искать непосредственную связь между валентными числами структурных единиц и кристаллическим строением; сумма валентностей определяет прочность кристаллического образования, но не его строение.

Мы можем проверить основной закон кристаллохимии, выясненный нами на простейших кристаллических образованиях и на более сложных структурах гетерополярных соединений. Очень поучительной серией химических соединений является, например, серия полуторных окислов, A_2O_3 , изученная мною и моими сотрудниками много лет тому назад. Влияние отношения радиусов сказывается наиболее ярко при переходе от структурного типа корунда к структурному типу С полуторных окислов — лантанидов.

Очень показательные примеры вскрытых мною соотношений между кристаллическим строением и химическим составом обнаруживается на соединениях формулы ABX_3 , как, например, при переходе от типа арагонита к типу исландского шпата, который подготовлен уменьшением структурного элемента А, как показывают следующие серии соединений:

$LiNO_3$	$MgCO_3$	Тип исландского шпата
$NaNO_3$	$CaCO_3$	
KNO_3	$CaCO_3$	Тип арагонита
	$SrCO_3$	
	$BaCO_3$	

Последний пример точно так же может оправдать наличие полиморфизма с точки зрения основного закона. Мы можем замещать в решетке данного структурного типа один из ее структурных элементов при помощи изоморфного ряда лишь до некоторого предела. За этим пределом дальнейшее изоморфное замещение в рассматриваемой решетке уже невозможно, возникает морфотропное превращение, т. е. последний шаг замещения приводит к перестройке всего кристаллического образования. Каждый ряд изоморфных замещений имеет, таким образом, свое завершение, свою

границу, за которой начинается морфотропия. Если же мы находимся на границе изоморфного ряда, во многих случаях достаточно бывает одного изменения термодинамических условий, хотя бы температуры, чтобы вызвать морфотропию, как это обнаруживается с чрезвычайной наглядностью на семействе арагонита — исландского шпата.

Закономерности, подобные представленным мною для неорганических соединений, справедливы и для органической кристаллохимии, но нас завело бы слишком далеко, если бы мы вздумали затрагивать здесь эту область, заслуживающую крайне подробной разработки.

Рассмотренные нами до сего времени примеры связи между химической структурой и химическим составом относились к так называемым ионным решеткам, кристаллическим структурам гетерополярных соединений, строение и свойства которых близко отвечают представлению о ионах, как заряженных одной или несколькими единицами электрического заряда атомах, замещающих отдельные узлы кристаллической решетки.

VII. Морфотропические серии бинарных соединений тяжелых металлов.

Теперь нам предстоит рассмотреть другого сорта кристаллические образования, при помощи того же индуктивного подхода, который оказался столь целесообразным в случае ионных решеток. Мы исходим из монооксидов металлов от кальция до никкеля и изучаем действие химической субституции, заменяя кислород сначала серой, затем селеном и теллуrom, и, наконец, сурьмой. Изучение структур этих соединений обнаруживает морфотропное превращение между структурой каменной соли и строением, известным под именем типа никкель-арсенида. В типе никкель-арсенида координационное число — 6 — таково же, как и в случае каменной соли, но геометрическое расположение атомов никкеля вокруг каждого мышьякового атома иное, чем расположение атомов мышьяка вокруг атомов никкеля.

В следующей таблице сопоставлены структуры этих соединений, поскольку сейчас известны полные серии их:

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Se	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Te	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs
Sb	?	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs

Структуры типа каменной соли в этих сериях переходят морфотропически в структуры никкель-арсенида, если структурные элементы их замещаются в такой последовательности: $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ или $Ca \rightarrow Mn \rightarrow Fe$.

Атомные отстояния в никкель-арсенидных структурах значительно меньше, чем это следовало бы из сумм нормальных радиусов ионов в структурах каменной соли, что показывает следующая таблица:

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O ΣR . .	2,38	2,23	2,15	2,14	2,10
набл. . .	2,40	2,22	2,14	2,13	2,09
S ΣR . .	2,80	2,65	2,57	2,56	2,52
набл. . .	2,84	2,59	2,45	2,33	2,38
Se ΣR . .	2,97	2,82	2,74	2,74	2,69
набл. . .	2,98	2,73	2,55	2,47	2,38
Te ΣR . .	3,17	3,02	—	—	2,89
набл. . .	3,17	2,91	—	—	2,65

Вместе с изменением структуры и ионных расстояний при морфотропии проявляется изменение физического облика кристаллов. Вместо прозрачных или просвечивающих веществ образуются металлообразные субстанции. Пиккель-арсенидные структуры этой серии явно принадлежат к совершенно иному классу тел, нежели структуры типа каменной соли. В то время как у структур типа каменной соли изоморфная замена, хотя бы кальция через кислород,

совершенно исключена, как противоречащая самому существованию структуры, — мы встречаем крайне протяженные изомерные серии смесей между чистым соединением и его компонентами. Классический пример этого — магнитный колчедан (Magnetkies), изоморфная смесь FeS_{1+x} , в которой, согласно прекрасным исследованиям Альсена (Alsen), избыточная сера может замещать часть железа в решетке атом за атомом. Так же ведет себя по Альсену FeSe ; то же самое мы находим у CoSe , MnSb , FeSb , так что формулы лучше было бы писать, как Fe_xS_y и т. п.

Эти факты определенно говорят за то, что здесь решетки не ионного характера, так как в ионной решетке никоим образом нельзя изоморфно заместить ионы одного какого-либо рода ионами с противоположным зарядом, и мы должны поэтому допустить, что здесь речь идет о структурных единицах какого-то другого рода.

Исследуем механизм морфотропических превращений в наших новых сериях кристаллов, хотя бы соединениях марганца. MnO является еще довольно нормальной ионной решеткой. При MnS , вероятно, уже достигается контакт анионов, у MnSe это заметно яснее, и MnTe должен был бы получить структуру с меньшим координационным числом, чем решетки каменной соли, если бы новое кристаллическое образование было попрежнему построено из ионов, т. е. решетку типов вюрцита или цинковой обманки. Необходимая предпосылка для возникновения этих типов (см. ниже), однако, в случае марганца не выполняется, и возникает морфотропия принципиально другого рода, при которой ионная природа структурных единиц уже утрачивается. Посмотрим, у каких именно тел наблюдается структура никкель-арсенидного типа. Альсен наблюдал кристаллы этого типа у бинарных соединений железа, никкеля и кобальта; я получал также принадлежащие к этому типу соединения марганца и хрома. Общим для всех этих веществ является то, что их металлическая составная часть принадлежит к элементарному ряду скандия-никкеля, устройство атома (или иона) всех членов которого характеризуется незаполненными пробелами (иначе говоря, пониженной плотностью заряда) в М-уровне,

что, между прочим, дает о себе знать в магнитных свойствах этих тел. Кристаллические разновидности никкельарсенидного типа встречаются лишь у бинарных соединений с такими анионами, которые относительно велики и сильно поляризуются. Мне представляется вероятным, что имеется причинная связь между существованием этого рода кристаллических структур и наличием М-дефекта. Мне хотелось бы думать, что поляризация аниона заходит так далеко, что отрицательные заряды аниона частично переходят к катиону и прямо или косвенно уменьшают М-дефект.

Если законно искать условие никкельарсенидной структуры в поляризационных явлениях подобного рода, тот же структурный тип можно было бы ожидать и для аналогичных соединений группы палладия и группы платины. До сего времени это, однако, не найдено. Возникла мысль синтезировать такую структуру, соединив платину с элементом, атом которого в достаточной мере велик и поляризуем, чтобы можно было ожидать желаемого эффекта. Мне показалось для этого пригодным олово; олово соединяется с платиной при большом выделении тепла в PtSn , и это тело, металлического вида, обладает [как Офтедал (Ofte dal) и нашел на моем препарате] действительно никкельарсенидной структурой. Аналогичные наблюдения сделаны Томасеном на PdSb , PdTe и Престоном и Оуэном на AuSn . Итак, условием никкельарсенидного типа с развитой мною точки может служить наличие М-дефекта или аналогичного ему в N- или O-уровне, а кроме того, сильная поляризуемость и достаточный размер электроотрицательного партнера. Индивидуальность отдельного атома при таком строении в известной степени исчезла бы, и мне кажется очень вероятным, что именно это обстоятельство обуславливает появление металлических свойств.

Крайне интересны ферромагнитные свойства кристаллов этого типа; нужно заметить, что Mn_xSb_y сильно ферромагнитен, как и полученный мною Cr_xTe_y . Крайне важной задачей атомной физики является изучение и магнитные измерения на этих веществах.

Случай никкельарсенидных структур показывает пример

того, что для возникновения того или иного структурного типа необходимы поляризационные свойства некоторого специального рода; совершенно то же мы найдем теперь для некоторых других структур. Это структуры типа вюрцита-цинковой обманки-алмаза.

Чтобы вместо структуры каменной соли в случае соединения АХ получилась структура вюрцита или структура цинковой обманки, должен быть выполнен ряд условий. Отношение радиусов должно лежать между 0,22 и 4,45, расстояние атомов должно быть в структурах вюрцита-цинковой обманки по крайней мере на 6% меньше, чем в нормальной ионной решетке со структурой каменной соли, и, наконец, как показывает опыт, требуется выполнение еще третьего условия, которое предусматривает положение компонентов А и Х в периодической системе. Это условие, сформулированное первоначально М. Геггинсом и А. Зоммерфельдом, требует, чтобы элемент А стоял в периодической системе на столько же (до трех) мест перед одним из элементов: С, Si, Ge, Sn, Pb, как элемент Х, после любого из этих элементов; иначе говоря, число внешних электронов у обоих партнеров А и Х вместе должно быть таково же, как у пары атомов любого из названных четырехвалентных элементов С, Si и пр. В случае морфотропного превращения MgSe (структура каменной соли) в MgTe (структура вюрцита) мы видели, что переход этот совершенно очевидным образом был подготовлен изменением электростатических энергий, при переходе через предельное значение отношения радиусов, и отстояния радиусов и отстояния атомов в MgTe чрезвычайно соответствуют представлению, что в MgTe мы имеем ионную решетку.

Значительно иначе обстоит дело с большим числом других структур типов вюрцита-цинковой обманки, как ZnO , CdS , $CdSe$, $CdTe$ и т. д. Правда, здесь также выполняется первое требование, — возможности соприкосновения между А- и Х-атомами, равно и третье условие, относительно числа электронов. Но что касается второго требования, уменьшения отстояния атомов, то хотя опыт и показывает выполненность его, мы не можем, оставаясь в рамках обыкновенных ионных

решеток, дать модельное обоснование для укорочения отстояний, так как отношения радиусов соответствующих ионных решеток должны лежать безусловно в пределах устойчивости структуры каменной соли. Мы должны поэтому принять, что и здесь морфотропное превращение обусловливается поляризационными свойствами особого рода, что было недавно высказано Паулингом.

Имеются очень сильные доводы за то, что в этих случаях возникают не обычные ионные решетки. В связи с этим рассмотрим часть моего эмпирического материала, сопоставленного в следующей таблице:

Атомные номера	Формула	Постоянная решетки	Атомное расстояние
50,50	SnSn	6,46	2,79
49,51	JnSb	6,452	2,793
48,52	CdTe	6,463	2,799
47,53	AgI	6,491	2,811

Пусть будет исходным пунктом решетка серого олова; это структура типа алмаза, в которой каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя одинаковыми соседями. Порядковое число олова — 50. Замещаем половину атомов олова атомами индия, элемента с порядковым числом 49, а другую половину — атомами сурьмы, порядковое число которой 51, при чем сумма порядковых чисел, как и общее число электронов, остается одна и та же. Кристаллическая структура при таком замещении остается без изменения, и при этом не только в смысле конструкции, но и в отношении размеров. Замещая опять индий его соседом — кадмием, и соответственно сурьму — теллуrom, мы опять-таки получаем ту же кристаллическую структуру с почти теми же размерами, и еще раз мы можем повторить то же замещение с теми же последствиями, образуя иодид серебра.

Приходится допустить, что в этих сериях соединений способ связи отличен от такового в ионных решетках и очень близко сходен со способом связи в алмазобразных элементах, а отсюда сделать заключение, что и здесь индивидуальность отдельных структурных единиц отступает на задний план перед всей постройкой кристалла в целом,

и размеры последней определяются почти исключительно общим числом отрицательных зарядов, а не способом распределения положительных зарядов между отдельными атомными ядрами.

В кристаллах типов вюрцита-цинковой обманки-алмаза сумма радиусов обоих соединений атомов является, повидимому, значительно более важной константой, чем отдельный атомный радиус. Было бы вернее вместо „радиуса“ атомов цинка в ZnS говорить о „пае“ (Beitrag) цинка. В этом смысле „пай“ C , S и P в этих решетках численно один и тот же и равен половине отстояния атомов кремния; „пай“ Cu , Zn , Ga , As , Se , Br точно так же равны и при этом совпадают с половинными отстояниями атомов германия.

Такого рода способ рассмотрения оправдывается и для отстояния атомов в интерметаллических соединениях.

Раньше с большой охотой склонялись к противопоставлению группы вюрцита-цинковой обманки-алмаза типическим ионным решеткам в качестве решетки „атомной“. Я специально подверг исследованию этот вопрос в шестой работе о законах геохимического распределения и пришел к заключению, что разница в состоянии обоого рода структурных единиц кристалла не вполне соответствует разнице между атомами и ионами. Исходя из современного состояния наших сведений по этому предмету, я думаю, что разница между группой ионных решеток и группой цинковой обманки-вюрцита-алмаза состоит прежде всего в том, что в ионных решетках каждому отдельному иону свойственна большая самостоятельность, чем в типических решетках вюрцита-цинковой обманки-алмаза. В этом же смысле У. Брэгг (U. H. Bragg) и У. Л. Брэгг (W. L. Bragg) говорят о решетке алмаза, как о молекулярной.

VIII. Морфотропические серии интерметаллических соединений.

Нам предстоит теперь рассмотреть последнюю группу кристаллических конструкций — металлические решетки, т. е. кристаллы металлических соединений.

Кристаллохимия металлов, — область величайшего научного и технического значения. Ведь металлами считается гораздо больше половины всех свободных элементов и большое число интерметаллических соединений, или, обще выражаясь, интерметаллических „фаз“.

Распространеннейшие типичные металлы принадлежат в свободном состоянии к трем очень простым структурным типам, которые сопоставлены на рис. 4.

Эти структурные типы: а) правильная центрированная кубическая решетка, в которой каждый атом имеет 8 соседей — примеры: Na, Cr; б) правильная кубическая решетка с центрированными гранями, в которой каждый атом имеет 12 соседей — примеры: Cu, Al; в) плотнейшая гексагональная решетка, в которой каждый атом имеет 12 равноудаленных соседей — примеры: Mg, Os. Наконец следует назвать вариант третьего типа — тип цинка, который может быть представлен как растянутая по длине решетка третьего рода; при этом расстояния между атомами перестают быть равными друг другу.

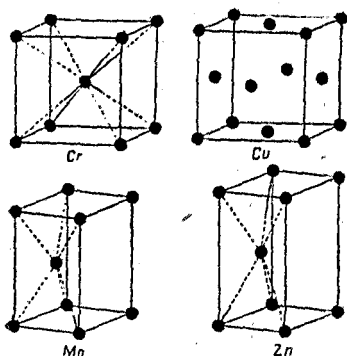


Рис. 4.

Исследуя отношения между кристаллической формой и химической формулой на примере интерметаллических соединений так же, как мы проделали это на соединениях гетерополярных, мы должны учитывать, что в случае интерметаллических кристаллов имеют место, вообще говоря, не строго определенные стехиометрические соединения, а фазы изменчивого состава, смешанные кристаллы, твердые растворы и пр. Кроме того здесь нужно с большой осторожностью использовать наши выводы из анализа ионных решеток. Так, металлы магний, кобальт, никкель и цинк очень похожи друг на друга в ионных решетках; в металлических же кристаллах некоторое сходство имеется разве лишь между кобальтом и никкелем.

Применим и в данном случае индуктивный метод. Мы будем исследовать опять-таки — какими путями мы

можем изменять кристаллическое строение металлических веществ, чтобы таким образом выявить причинную связь между составом и строением.

Исходным пунктом наших рассуждений мы избираем тип кубической решетки с центрированными гранями, например серебра, и исследуем, каким образом мы можем перейти от этого типа к другой структуре. Разрешение этого вопроса продвинуто далеко вперед Вестгреном и Фрагменом в Стокгольме. При изучении системы медь-цинк этими исследователями было найдено, что примесь цинка до 36 атомных процентов входит в состав кристаллов меди в качестве твердого раствора. При больших количествах цинка возникает решетка из центрированных кубов, сохраняющаяся в интервале от 45 до 48 атомных процентов цинка, в которой, как и в ионной структуре хлористого цезия, атомы меди занимают предпочтительно узлы одной простой кубической решетки, а атомы цинка — узлы решетки, центрирующей первую. Между 62 и 68 атомными процентами цинка образуется в высшей степени своеобразная фаза, γ -латунь с очень сложной структурой кубического типа, с 52 атомами в элементарном кубе. Далее между 79 и 85 атомными процентами цинка вновь возникает просто построенная фаза, строго отвечающая плотнейшим гексагональным решеткам металлов (подобная решетка магния) и, наконец, начиная с 98 атомных процентов цинка получается твердый раствор меди в кристаллах цинка, другой вариант того же гексагонального типа.

Совершенно подобную же картину Вестгрэн и Фрагмен вскрыли в системах серебро-цинк и золото-цинк, но пределы существования отдельных фаз были разграничены несколько иначе, соответственно несколько отличной взаимной растворимости компонентов. Аналогия кристаллических типов в трех металлических системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn по современным кристаллографическим понятиям может быть объяснена как простой изоморфизм. Но Вестгрэн и Фрагмен нашли кроме того, — и это самое важное, — что совершенно аналогично построенные, или по крайней мере очень схожие, фазы возникают и в системах Cu-Al,

Cu-Sn, Ag-Al и Ag-Sn, но с явно закономерными смещениями атомо-процентного состава. Так, фаза, отвечающая плотнейшей гексагональной решетке, возникает в Ag-Zn — системе в пределах 71—85 атомных процентов цинка, в системе Ag-Al при 28—45 атомных процентах алюминия, а в системе Ag-Sn при 11—23 атомных процентах олова.

Такого рода обстоятельство нельзя было бы понять, если бы стехиометрические соотношения и понятие изоморфизма мы формулировали бы так же, как в случае гетерополярных соединений. Здесь, как показали Вестгрен и Фрагмен, кристаллографическая аналогия определяется не соотношением количеств однородных атомов, а соотношением между числом атомов и валентных электронов. Чем выше валентность металла, сплавляемого с серебром, тем меньшее количество примеси его достаточно для получения одной и той же кристаллической разновидности.

Несколько ранее Юм-Розери (Hum-Rothery) указал на то, что большое сходство трех фаз: CuZn, Cu₃Al и Cu₅Sn могло бы быть связано с тем обстоятельством, что числовое соотношение между валентными электронами и атомами во всех трех случаях точно отвечает отношению 3:2.

Эти наблюдения представляются чрезвычайно важными для понимания морфотропии у металлов и вообще для теоретического истолкования металлических кристаллов.

Переход одной структуры в другую здесь достигается изменением количественного соотношения между атомами и валентными электронами. Чрезвычайно точные и тщательные исследования Вестгрена и Фрагмена определенно доказывают, что область существования отдельных фаз не ограничена определенным стехиометрическим отношением весовых атомов, и структуры возникают не точно при рациональном отношении валентностей к атомам, а несколько ранее или позже, как если бы речь шла об установлении каких-то состояний равновесия между атомами и особенно слабо связанными электронами, при чем сам род атомов не имеет принципиального значения. Таким образом возможна некоторая, часто значительная, свобода колебания

состава без нарушения структуры, как в кристаллах никкель-арсенидного типа.

Наблюдения эти ведут, как отмечено, к представлению, что общая концентрация валентных электронов для возникновения определенных решеток у металлов является важнейшим формообразующим фактором. Наличие целых протяженных областей гомогенных кристаллических фаз является фактом большого кристаллографического интереса. Если все это так, то внедрением посторонних атомов можно получить любую из рассмотренных выше кристаллических фаз из золота, меди или серебра, стоит только часть одновалентных атомов этих металлов заменить атомами с большим запасом валентных электронов. Это побудило меня до сих пор известные примеры умножить несколькими новыми. Так я легко получил центрированную решетку γ -латуни при помощи таких металлических комбинаций, как серебро и кадмий, золото и кадмий, при отношении атомов 1:1, как у латуни. К до сих пор известным гексагональным структурам в системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, Ag-Cd, Ag-Al, Au-Al, Cu-Sn и Ag-Sn я мог присоединить еще следующие: $\sim$ Ag Cd₃ - AgCd₄, Ag₃ Sb, Cu₃ Sb. Чтобы испытать, имеет ли склонность и типично-трехвалентный металл побочной серии, вроде индия, произвести морфотропное превращение серебра в гексагональный тип кристаллов, я получил Ag₃ Jn, и ожидание оправдалось. От типично-металлической-кристаллической разновидности Cu₃Sb соединения Cu₃As и Cu₃P приводят к границе обыкновенных гетерополярных соединений.

Особенно интересный структурный тип представлен так называемой γ -латунью, кристаллической разновидностью, которая вклинивается между центрированной кубической и плотнейшей гексагональной решеткой. Элементарный куб ее содержит 52 атома, расположение которых подробно изучено недавно Брэдлеем (Bradley) и Дзевлисом (Thewlis). Антураж здесь крайне своеобразен: каждый атом окружен 11, 12 или 13 соседями на примерно одинаковых расстояниях, и этими соседями предпочтительно являются атомы другого рода. Такие кристаллы и их видоизменения

сделались известны благодаря работам Вестгрена и Фрагмена и в системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, как и Cu-Al и Cu-Sn. Руководствуясь соображениями об электронных концентрациях, мне удалось доказать наличие γ -типа в сериях амальгам Cu-Hg, Ag-Hg, а равно в системе Cu-Cd. Своеобразные, иногда нечетные, координационные числа в этих разновидностях кристаллов напоминают строение многих силицидов; подобные же антуражи, вероятно, имеют место в α -разновидности металлического марганца.

Кристаллические разновидности латуни являются прототипом очень многих интерметаллических морфотропных серий; пока нам известны большие или меньшие отрывки таких серий примерно 14 элементов. Но и другие морфотропные серии последовательного замещения представляют крайне любопытные проблемы, как, например, изученное мною и Бартом возникновение правильных центрированных или с центрированными гранями кристаллических разновидностей в системе талий-висмут.

Следует отметить, что в этой области ряд крайне важных задач связан с тенденцией к закономерному соположению компонентов в металлических смешанных кристаллах, предсказанной Таммано и доказанной экспериментально в особенности Йогансоном и Линде.

Сопоставляя все известное нам о связи между строением и составом металлических кристаллов, мы можем так охарактеризовать наши современные представления: прежде всего, соположение атомов в металлических разновидностях кристаллов определяется соотношением внешних частей электронного окружения атомов, в то время как значение стехиометрического момента отступает на задний план. В связи с этим структура зависит от поляризационных свойств атомов. Соотношения же размеров структурных элементов кристалла, напротив, имеют лишь подчиненное значение. Сказывается тенденция (но не необходимость) каждого структурного элемента кристалла окружаться предпочтительно структурными элементами другого рода; эта тенденция часто удовлетворяется лишь при темперировании кристалла.

Строение металлических фаз можно сопоставить со строением таких химических радикалов (вроде аммония), в которых многочисленные положительные ядра замкнуты в общую электроотрицательную оболочку. Как объясняется возможность подобных конструкций? В металлическом состоянии структурные элементы должны обладать значительно меньшей самостоятельностью, нежели в обычных ионных решетках и даже меньшей, чем в кристаллах никкель-арсенидного типа или в типах вюрцита-цинковой обманки. Внешние электроотрицательные участки каждого атома, к которым по общепринятым представлениям принадлежат так называемые валентные электроны, в металлическом состоянии не принадлежат, по видимому, каждому атому в отдельности, а образуют общий каркас, заключающий в себе весь кристалл, возможно даже иногда выступающий за границы кристаллических агрегатов; он сохраняется и в расплавленных металлах. Этот-то каркас из отрицательных атомных оболочек, по моему, и обуславливает сущность металлического состояния, в частности свойство электропроводности; в своем строении он следует, вероятно, таким же квантовым законам, как и изолированный атом. Я хотел бы поэтому назвать металл „многоядерным псевдо-атомом“; в сооружение из отрицательных зарядов, относительно подвижное (на что указывают реакции замещения, диффузионные процессы в металлах, легкая свариваемость последних), вкраплены положительные атомные ядра или атомные группы, в частности и такие положительные ядра, как водород, положительно-четыревалентный углерод, положительно-трехвалентный бор.

Число отрицательных зарядов, за счет которых создается этот каркас, во многих случаях совершенно очевидно связано с числом химических валентностей, свойственных данным разновидностям атомов, но ни в каком случае с ним не идентично. Это совершенно определено вытекает из поведения различных сплавов. В согласии с таким представлением находится растворимость водорода в твердых металлических кристаллах. Электронная отдача раскаленных металлов отвечала бы тогда при такой точке зрения иони-

зации; кусочек металла, заряженной вследствие потери электронов положительно, уподобился бы микроскопическому катиону.

Очень хорошо согласовались бы с таким воззрением на металлические состояния взгляды Свинне на электронную изомерию и пассивность металлов, как и исследования в области аллотропии металлических систем.

Что же теперь происходит при плавлении металла с нашей точки зрения? И расплавленный металл мы должны рассматривать как многоядерный псевдо-атом; лишь при испарении псевдо-атом разрушается, и отдельные атомы восстанавливают свою полную самостоятельность.

Нами были разобраны, таким образом, следующие структурные типы кристаллов: структуры типично гетерополярных (дуалистических) веществ, в особенности ионные решетки, далее группа структур, объединяющая решетки типа никкельарсенида и вюрцита-цинковой обманки-алмаза, наконец металлические кристаллы. Эти решетки различаются прежде всего в следующих отношениях.

В ионных решетках каждому структурному элементу свойственно большее или меньшее самостоятельное бытие; в металлических решетках отдельные структурные единицы сочетаются в один чудовищно большой псевдо-атом; структуры вюрцита, цинковой обманки и никкель-арсенида занимают некоторое среднее положение между этими крайностями; первые, вероятно, стоят еще несколько ближе к ионной решетке, вторые более родственны решеткам металлическим.

Вследствие этого основной закон кристаллохимии должен проявляться в этих трех областях мира кристаллов несколько различным образом.

Закон гласит: „строение кристалла обуславливается соотношениями количеств его структурных единиц, соотношениями их размеров и их поляризационными свойствами. Структурными единицами служат атомы (и ионы) и атомные группы. В гетерополярных кристаллах, в особенности в ионных решетках, строение предопределяется в первую голову соотношением количеств и соотношением размеров

структурных элементов, в ряде случаев помимо того и поляризационными свойствами. В кристаллах никкель-арсенидного типа значение стехиометрического момента утрачивается по сравнению со значением поляризационных свойств; в кристаллах вюрцита-цинковой обманки перед поляризационными свойствами отходит на задний план соотношение размеров структурных единиц. В металлических кристаллах, наконец, важность поляризационных свойств становится совершенно исключительной, сравнительно с обоими другими факторами, которые сохраняют значение лишь постольку, поскольку они влияют на проявление поляризационных свойств. Это и понятно, с моей точки зрения на металл. Относительные размеры и относительная численность структурных единиц имеют значение лишь в такого рода структурах, где за структурными элементами сохраняется известная самостоятельность. Когда же все кристаллическое сооружение становится одним единственным индивидуумом, значение формообразующего фактора переходит к поляризационным свойствам атомов, связанным с их электрическими взаимодействиями.

Х. КРИСТАЛЛЫ С ПРЕДОПРЕДЕЛЕННЫМИ ТЕХНИЧЕСКИМИ КАЧЕСТВАМИ.

В предыдущих главах мы нашли рациональное истолкование важнейших кристаллических типов, связав их со структурными особенностями составляющих их атомов или ионов. Мы установили, при каких предпосылках возникает та или иная структура, и таким образом открыли возможность создать эти структуры по произволу, „по мерке“, поскольку в нашем распоряжении имелся достаточный выбор строительных материалов — атомов и ионов с различными „техническими“ качествами, т. е. поскольку мы свободно располагали тремя факторами, предопределяющими строение кристалла: численностью атомов, размерами их и поляризационными свойствами. Таблица атомных размеров была для нас примерно тем же, чем для инженера является каталог строительных материалов, а поляризационными свойствами мы пользовались таким же образом,

каким инженер учитывает механические свойства материалов. Но, конструируя кристалл с predetermined свойствами, мы стремимся удовлетворить не только эстетическим потребностям; мы строим кристалл не для декоративных целей, но для того, чтобы выполнить при его помощи определенное техническое задание, — точно так же, как мы строим мост не для украшения пейзажа, а для усовершенствования средств сообщения данной местности.

Поэтому от построения кристалла с заданными кристаллографическими свойствами мы должны перейти теперь к задаче конструирования кристаллов с predetermined свойствами — физическими и химическими. Эти свойства кристаллов, прежде всего, зависят от способа сочленения их структурных единиц и от напряженности сил, связывающих последние друг с другом. В случае так называемых ионных решеток, структурными единицами которых являются электрически заряженные ионы, общепризнаны, в качестве связующих сил, силы кулоновского электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами, и, в соответствии с этим, прочность междоионных связей должна по законам электростатики возрастать с уменьшающимся расстоянием между ионами и с увеличением зарядов последних. Если измерять прочность связей твердостью кристаллов, обе отмеченные зависимости выступают очень резко. Это показывают следующие таблицы, из которых первая показывает влияние междоионного расстояния, вторая — валентности ионов. Обе они охватывают такие вещества, которые принято рассматривать, как ионные решетки.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O {	2,10 6,5	2,40 4,5	2,57 3,5	2,77 3,3
S {	2,59 4,5—5	2,84 4,0	3,00 ок. 3,3	3,18 ок. 3
Se {	2,74 3,5	2,96 3,2	3,12 ок. 2,9	3,31 ок. 2,7
Te {	— —	3,17 2,9	3,32 ок. 2,8	3,49 2,6

Я исследовал твердость целого ряда тел со структурой каменной соли; все измерения производились на чистых предварительно сплавленных веществах и при этом на тех же препаратах, которые служили и для определения константы решетки. Данные приведены по шкале Моса (Mohs); в таблице, кроме твердости, даны междионные расстояния (в ангстремах).

Теперь мы сопоставляем попарно вещества, различающиеся величиной ионных зарядов.

	LiF	MgO	NaF	CaO	LiCl	SrO	NaCl	BaO	LiCl	MgS
Расстояние между ионами	2,02	2,10	2,31	2,40	2,57	2,57	2,81	2,77	2,57	2,59
Твердость	3,3	6,5	3,2	1,5	3	3,5	2,5	3,3	3	4,5—5

	NaCl	CaS	LiBr	MgSe	NaBr	CaSe	KCl	CaTe	KJ	BaTe
Расстояние между ионами	2,81	2,84	2,75	2,73	2,98	2,96	3,14	3,17	3,53	3,49
Твердость	2,5	1,0	2,5	3,5	2,1	3,2	2,3	2,9	2,2	2,6

Заслугой Фридриха (E. Friedrich) является открытие, что законы связи, явно подобные электростатическому поведению, справедливы и для решеток элементов. В наиболее выпуклой форме это выражается в следующих сопоставлениях, которые я также извлекаю из моих работ и которые содержат частью свободные элементы в кристаллах алмазного типа, частью соответствующие соединения в кристаллах типа вюрцита-цинковой обманки.

Наконец еще два примера, в которых одинаковость расстояния между ионами соблюдается не так хорошо.

Сопоставления показывают сильное возрастание твердости с возрастанием валентности конституционных ионов.

Мне представляется особенно важным, что это возрастание простирается закономерным образом до кристаллов свободных элементов — углерода, кремния и германия. Фридрих также представил доказательство того, что

твердость элементов следует тем же закономерностям, что и твердость простых соединений.

Валентность	1 AgJ	2 CdTe	3 InSb
Расстояние между ионами	2,81	2,80	2,79
Твердость	1,5	3,8	3,8

Валентность	1 CuBr	2 ZnSe	3 GaAs	4 GeGe
Расстояние между ионами	2,46	2,45	2,44	2,43
Твердость	2,5	3—4	4—5	6

Чисто ли электростатического происхождения кристаллосвязывающие силы или нет, — напряженность их увеличивается с числом валентных связей, а от них зависит не только твердость, но и целый ряд других свойств перво-степенной важности: температура плавления, растворимость, оптические свойства, химическая устойчивость. Предвидение этих свойств может идти двумя путями. Можно руководиться, с одной стороны, чисто теоретическими соображениями и предсказывать свойства структур, в частности их прочность, из свойств примененных для создания структурных элементов. С другой стороны, часто приходится применять чисто практический метод, хорошо известный и в макростроительном деле, способ предварительного изучения модели здания.

Валентность	1 CuCl	2 ZnS	3 GaP	4 AsAl
Расстояние между ионами	2,34	2,35	2,35	2,44
Твердость	2,5	4	5	5

Валентность	1 CuJ	2 ZnTe	3 GaSb	4 SeCd
Расстояние между ионами	2,62	2,64	2,64	2,62
Твердость	2,4	3,0	4,5	3,0

Валентность	3 AlP	4 SiSi
Расстояние между ионами . .	2,36	2,35
Твердость	5,5	7

Валентность	2 BeO	4 CC	2 CdS	3 SbAl
Расстояние между ионами	1,65	1,54	2,52	2,64
Твердость	9	10	3,2	4,8

Если какая-либо конструкция устойчива, то будет устойчивой всякая ее увеличенная или уменьшенная модель, если только она построена строго подобно и с изменением свойств в строительных материалах в соответствии с изменением размеров сооружения.

Этот принцип с большим успехом и на многие лады применяется и в кристаллических конструкциях. Так, рассматривая кристаллические решетки ZnS и CdSe , мы можем признать в одном из этих веществ модель другого; хотя масштабы и изменены, прочность решетки явным образом одинакова. Иное дело семейство CuBr , ZnSe , GaAs и GeGe . Размер атомной постоянной здесь колеблется в узких пределах $5,6 - 5,7 \text{ \AA}$, но валентности структурных элементов различны, и симбатно с ними изменяется прочность структур. Мы можем утверждать поэтому, что CuBr есть ослабленная модель германия, а именно — ослабленная в 4 раза. Аналогично мы могли бы рассматривать GaAs , как троекратно „упрочненную“ модель CuBr . Мы применяем выражение „ослабленная“, „упрочненная“, чтобы ярче подчеркнуть нарастание или ослабление кристаллосвязующих сил. Соответственным образом мы можем MgO обозначить как вдвойне упрочненную модель LiF , CdI_2 — как двукратно ослабленную модель ZrSe_2 (в этом случае заметно различны и масштабы).

Имея в виду, что с напряжением кристаллосвязующих сил связаны, как было указано выше, химическая актив-

ность, температура плавления, растворимость, рефракция и другие фундаментальные свойства кристаллов, проследим эту связь на нескольких конкретных примерах. Зададимся, прежде всего, целью сконструировать в виде модели такое вещество, которое в „оригинале“ не обнаруживает желательных качеств. Например, мы можем построить модели силикатов, титанов, цирконатов, которые были бы „ослаблены“ против оригиналов, а потому значительно менее тверды, более легкоплавки, более растворимы и не обладали бы той, часто очень нежелательной, химической инертностью, которая свойственна силикатам. На подобных моделях мы могли бы изучать химию силикатов и титанатов со значительно большим удобством, чем на оригиналах. Для моделирования силикатов можно избрать соли фторобериллиевых кислот. Мною изучен ортофторбериллат лития как модель цинкового ортосиликата, виллемита.

Следующая таблица показывает чрезвычайное сходство обоих веществ — оригинала Zn_2SiO_4 и его двукратно ослабленной модели Li_2BeF_4 .

Константы решеток.

Zn_2SiO_4	Li_2BeF_4
$a = 8,63 \text{ \AA}$	$a = 8,15 \text{ \AA}$
$\alpha = 107^\circ 45'$	$\alpha = 107^\circ 40'$

Кристаллографические свойства.

Симметрия ромбоэдрическая	Симметрия ромбоэдрическая.
Габитус призматический	Габитус призматический.
Спайность параллельно 1010 и 0001, заметная.	Спайность параллельно 1010 хорошая, параллельно 0001 явственная.

Оптические свойства.

Положительное двойное преломление довольно слабое, $\gamma - \alpha$ около 0,02, показатель преломления около 1,70.	Положительное двойное преломление крайне слабое, $\gamma - \alpha$ около 0,006, показатель преломления около 1,3.
---	---

Твердость.

5,5.	3,8.
------	------

Температура плавления.

1509,5°	Около 470°.
---------	-------------

Растворимость.

Нерастворим в воде.

Растворим крайне легко; легко выкристаллизовывается из разбавленной плавиковой кислоты.

Аналогично можно построить двукратно ослабленную модель кальциевой соли комплексной магниально-кремневой кислоты, — диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в виде соединения $\text{NaLiBe}_2\text{F}_6$.

Таким образом приемом моделирования мы можем создавать кристаллы с predetermined строением и predetermined качествами.

Этот конструктивный прием, однако, не ограничивается одними кристаллическими фазами; можно применить аналогичные соображения, например, к „аморфно-твердым“ веществам, к „стеклам“, и таким образом получить ослабленную фторобериллатовую модель обычных силикатных стекол. Это — стекла с очень низкой температурой размягчения, лучепреломление и рассеяние которых исключительно низки. На таких стеклах наблюдаются показатели преломления более низкие, чем у воды, и нетрудно приготовить фторобериллатное стекло с настолько близким к воде показателем преломления, что эти стекла в воде почти невидимы. К сожалению, в большинстве фторобериллатовые стекла крайне гигроскопичны; понятно, что они несравненно легче растворяются в воде, чем соответствующие силикаты, что является точно так же следствием модельного „ослабления“. Вероятно, возможно получить и „упрочненные“ модели силикатных стекол в виде двойных нитридов и двойных карбидов (усиление против кислородных стекол в отношениях 3:2 и 4:2). Возможно также нахождение стеклообразных фаз комплексных карбидов во многих образцах стали; это и были бы двукратно упрочненные модели кислородных стекол.

В заключение рассмотрим еще следующий пример. Пусть даны в качестве материала: углерод, азот, кислород, фосфор, сера, хлор, натрий, кальций, т. е. наиболее богато представленные в человеческом организме разновидности атомов, и поставлена задача получения из них возможно более твердого кристалла, который способен был бы выкристаллизоваться из воды при обыкновенной темп. около 37° .

Для достижения наибольшей твердости выбираем катион и анион наибольшей валентности, — именно кальций с двумя

положительными зарядами и трехвалентно-отрицательный PO_4 и образуем фосфат кальция. Чтобы предотвратить при этом возникновение кислых или содержащих воду солей, мы внедряем фосфат кальция в качестве комплекса в галоидную соль кальция же, — мы строим кристалл апатита. Это же делает природа, когда она образует зубной цемент, как особенно твердое вещество из всего, что содержится в организме. Недавно Р. Гросс (R. Gross) в Грейсфвальде доказал, что зубной цемент есть не что иное, как кристаллический апатит, что я могу лишь подтвердить. Но природа идет дальше. По Рейсу и Фридриху твердость возрастает с уменьшением расстояний между ионами: предпочтительно, следовательно, для апатита выбрать возможно малый галоидный ион, а именно поэтому выбор должен неизбежно остановиться на фторе, что и отвечает действительности.