

Н. Л. Смирнова

ИЗОМОРФИЗМ С КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

Не говоря уже об исторических аспектах, в современных справочниках, учебниках, а также статьях понятие изоморфизм употребляется в различных смыслах. В последние годы пытались произвести ревизию этому понятию, в связи с чем вышли статьи Н. А. Горюновой, В. А. Франк-Каменецкого (1956), К. П. Янулова (1959) и В. А. Франк-Каменецкого (1961), в которых они останавливаются на истории вопроса¹ и предлагают свои точки зрения. Но поскольку к единому мнению авторы не пришли, кажется полезным еще раз рассмотреть этот вопрос.

Изоморфизм, по Митчерлиху, т. е. сходство внешней кристаллической формы у веществ, близких по химическому составу, является прямым следствием одинакового внутреннего строения или изоструктурности таких веществ. Фигурирующий во всех учебниках классический «изоморфный» ряд $MgCO_3$, $CoCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$, $CaCO_3$ / $SrCO_3$, $PbCO_3$, $BaCO_3$ является изовалентным рядом изоструктурных веществ с морфотропным переходом.

Предложенный Гриммом термин для веществ с одинаковой кристаллической структурой — «изоморфизм» в широком смысле слова встречается главным образом в химической литературе, но и там заменяется на термин «изоструктурность». Поэтому не вызывает возражений определение соединений с одинаковым внутренним кристаллическим строением как изоструктурных, а понятие «изоморфизм», по Митчерлиху, следует, по-видимому, рассматривать только в историческом аспекте.

Какое бы содержание ни вкладывали различные авторы в понятие «изоморфизм», все они согласны в одном: если нет замещения атомов одного элемента атомами другого, т. е. нет образования твердого раствора замещения, то говорить об изоморфизме нельзя. Поэтому надо определить, какую область твердых растворов следует относить к изоморфизму. Можно было бы вообще изъять этот термин и рассматривать те или иные группы твердых растворов, и тогда основная часть разногласий была бы ликвидирована, но безболезненно это сделать нельзя, так как это понятие вошло в плоть и кровь целого ряда наук и поэтому следует просто догвориться, стараясь не ломать сложившихся традиций, какие явления следует относить к явлению изоморфизма и какие нет.

Под изоморфизмом в согласии с К. П. Януловым (1959) мы будем понимать свойство атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллическом веществе (частица за частицу), в результате чего образуется твердый раствор замещения. Из этого определения следует, что:

¹ История развития взглядов на явление изоморфизма изложена в статье В. А. Котович (1962), в которой приводится обширная библиография, в связи с чем здесь мы ее приводить не будем.

1) замещаемый атом и замещающие его атомы будут называться изоморфными [диадохными, Штрунц (1962)];

2) твердые растворы внедрения не относятся к области изоморфизма, хотя различие между твердым раствором замещения и твердым раствором внедрения заключается в том, что в первом атом одного элемента заменяется на атом другого, а во втором атом заменяется дыркой;

3) замещающие атомы занимают положения, занятые ранее замещаемыми атомами. Вследствие этого «замещение с заменой положения» (Горюнова, Франк-Каменецкий, 1956), например между AgBr (тип NaCl) и CuBr (тип ZnS), является твердым раствором внедрения, которое идет одновременно в двух разных типах пустот (атомы Ag размещаются в октаэдрических пустотах, а атомы Cu — в тетраэдрических).

Между твердыми растворами внедрения и твердыми растворами замещения не существует резкой границы. Промежуточным звеном являются твердые растворы замещения с внедрением (вычитанием) атомов в той же подрешетке, где идет замещение, или в иной. В твердых растворах внедрения с замещением часть атомов замещается на атомы другого элемента, а в твердых растворах внедрения эта часть атомов переходит в иное энергетическое состояние. Например, в системе $WO_3 - NaWO_3$ атомы W^{6+} переходят в атомы W^{5+} . Нет никакого сомнения, что можно подобрать такую систему $AO_3 - NaWO_3$, где A не W, а какой-либо иной шестивалентный элемент.

Твердые растворы замещения с внедрением вопреки К. П. Янулову (1959) и в согласии с Н. А. Горюновой и В. А. Франк-Каменецким (1956) следует относить к области изоморфизма с заполнением пространства.

Пустоты, в которые внедряются атомы, могут быть и мелкими и крупными, причем различие химической природы атомов каркаса и внедряющихся атомов может быть небольшим, особенно среди интерметаллических соединений, и, кроме того, дефекты могут образовываться в самом каркасе. В связи с этим, по-видимому, не стоит противопоставлять твердый раствор дополнения твердому раствору внедрения (Горюнова, Франк-Каменецкий, 1956). Эти авторы считают, что в последнем в упаковку из больших атомов должны внедряться атомы меньшего размера и резко отличные по химической природе. Но в приведенном примере (твердый раствор между LiCl и $MgCl_2$) малые атомы Li или Mg внедряются в упаковку более крупных и противоположных по знаку заряда атомов Cl, правда, при этом идет и процесс замещения Li на Mg. Поэтому приведенный пример относится к твердым растворам внедрения даже на основании определения, предложенного самими авторами.

В упомянутых статьях не указывается еще один, достаточно широко распространенный тип твердых растворов, а именно твердые растворы между соединениями (в частности, полиморфными модификациями), отличающимися способом наложения слоев (из атомов, групп, молекул, многогранников), т. е. между гомеотектическими структурами. Такие твердые растворы можно называть, например, твердыми растворами смещения (сдвига). Примером таких твердых растворов является переход от кубической к гексагональной плотнейшей упаковке через твердый раствор с неупорядоченным наложением слоев. Если при образовании таких твердых растворов идет замещение атомов, то будет образовываться твердый раствор замещения со смещением (сдвигом). Переход от одной гомеотектической структуры к другой может проходить через ряд фаз с тем или иным упорядочением в наложении слоев. Итак, могут быть твердые растворы замещения, замещения с внедрением, замещения с одновременным сдвигом слоев.

Изовалентные и гетеровалентные атомы при изоморфном замещении располагаются статистически с той или иной степенью ближнего порядка. В твердых растворах с гетеровалентным замещением, например между

гетеровалентными изоструктурными соединениями BaSO_4 и KMnO_4 , атомы Ba, замещающие атомы K, должны иметь в своей координационной сфере достаточное число групп SO_4 , а скопление ионов SO_4 в одном участке будет благоприятствовать осаждению атомов Ba. Процесс не идет слишком далеко (к образованию двухфазной системы), но стремление ионов Ba и SO_4 к образованию ближнего порядка приводит к возникновению в единой структуре микроучастков с различным составом (аномально смешанные кристаллы). При низких концентрациях вероятность нахождения ионов Ba и SO_4 вблизи друг друга мала, что приводит к прекращению замещения (нижний порог смесимости). При какой величине микроучастков кончается твердый раствор (изоморфное замещение) и начинается двухфазная область (сростки), по изменению величины размеров этих участков решить нельзя, так как переход в принципе может быть плавным.

Изоморфные частицы, замещающие другую частицу в данном соединении, могут сами образовывать самостоятельно существующие соединения. Например, Mg, Zn, Co, Fe, замещающие Ca в CaCO_3 — кальците, сами образуют соединения MgCO_3 , ZnCO_3 , CoCO_3 , FeCO_3 ; или Zn, замещающий Fe в Fe_2SiO_4 — фаялите, образует Zn_2SiO_4 виллиемит. Эти соединения могут быть изоструктурны (например MgCO_3 , ZnCO_3 , CoCO_3 и FeCO_3 изоструктурны с CaCO_3) и тогда они называются изоморфными, но могут быть неизоструктурными (например Fe_2SiO_4 неизоструктурен Zn_2SiO_4) и тогда изодиморфными.

Изоморфная частица, замещающая другую в данном соединении, может и не образовывать самостоятельно существующего соединения (например, чисто литиевый берилл неизвестен).

Между изоморфными соединениями могут быть непрерывные твердые растворы, а также в некоторых случаях ограниченные, например, непрерывный твердый раствор между NaCl и KCl и ограниченный между MgCO_3 и CaCO_3 . Во всех остальных случаях можно говорить только об ограниченных твердых растворах одного или нескольких компонентов системы в соединении (например, об ограниченном изоморфизме (диадохии) Zn и Fe в Fe_2SiO_4).

В шести случаях между изодиморфными соединениями может быть видимость образования непрерывных твердых растворов. Это происходит тогда, когда при непрерывном изменении состава координация атомов меняется плавно. Такие «плавные» морфотропные переходы возможны между соединениями, относящимися к структурным типам с подобным размещением атомов, но отличающихся:

а) только симметрией: например, переход от тетрагонального PbTiO_3 при добавлении LaAlO_3 через кубическую фазу к ромбоэдрическому LaAlO_3 (Федулов, Веневцев, Джмухадзе, 1962);

б) отсутствием атомов в подрешетке одного из соединений занятой в другом {переход от роговой обманки $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ к базальтической роговой обманке $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2\text{O}(\text{OH})$ };

в) типом упорядочения в одной из подрешеток (переход от упорядоченного Pb_2MgWO_6 к неупорядоченному $\text{Pb}_2(\text{Mg}, \text{W}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (Заславский, Брыжина, 1962);

г) порядком чередования слоев;

д) составом и формой замещающих друг друга частиц (особенно молекул в органических соединениях);

е) вращением групп в одной из подрешеток вещества, отсутствующего в подрешетке другого.

В этих и только этих случаях допустимо плавное изменение координации при морфотропных переходах. Эти переходы свидетельствуют об органическом родстве между структурными типами, в частности структурными типами минералов, и при классификации группировать структурные типы следует в этих направлениях.

Изоморфные замещения можно рассматривать с двух точек зрения.

1. Какие атомы и в каких пределах могут замещать друг друга в данном соединении (минерале).

2. В какие соединения и в каком количестве могут входить данные атомы.

Первый подход ближе минералогам, он более статический. Второй подход ближе геохимикам, он более динамический. Но в том и другом случае, чтобы определить возможности и пределы изоморфных замещений, надо знать:

1) тип координационного многогранника, допустимые пределы деформации и изменения характера связи, т. е. допустимые пределы смещения ядер и электронов;

2) величину деформирующего действия замещающего атома и величину изменения характера связи, которое он вызывает.

В настоящее время нет теории, которая позволила бы количественно рассчитывать эти величины, тем более, что они не являются константами и зависят от типа кристаллической структуры, состава соединения, давления, температуры. Положение облегчается тем, что набор возможных координационных многогранников невелик, размер их можно разделить на группы [например, размер октаэдров в первой и второй главах кристаллохимии силикатов (Белов, 1961)], деформирующее действие атомов связать с радиусами атомов (не определимые в структуре, но колеблющиеся в определенных пределах), а характер связи разделить на четыре типа (металлическая, ионная, ковалентная, вандерваальсовская) и ориентировочно определять его по положению атомов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева или из других косвенных данных (например электронных конфигураций).

Все эти характеристики достаточно приближенные и могут дать лишь грубые общие оценки, на основании которых если еще и можно с известной достоверностью предположить изоморфизм между атомами, но дать количественную его оценку, определить пределы изоморфных замещений, в особенности в конкретных условиях, нельзя.

Что же дает нам кристаллохимия и ее метод — рентгеноструктурный анализ, и в каком направлении вести поиск?

Рентгеноструктурный анализ дает нам факты: во-первых, типы координационных многогранников и их размеры: объемы, межатомные расстояния, углы между связями; во-вторых, возможность количественного учета изменения этих величин в зависимости от конкретных условий. Поэтому кристаллохимия может определять область устойчивости и деформируемости координационных многогранников и как следствие этого — область устойчивости и деформируемости элементарных ячеек соединений. Таким образом, кристаллохимия может давать количественную оценку суммарного эффекта тех факторов, каждый из которых в отдельности количественно оценить пока невозможно.

Задачей кристаллохимии является изучение областей устойчивости и деформируемости координационных многогранников, в частности, сопоставления изоморфных замещений с типами многогранников, с типами кристаллической структуры, с изменением объема ячеек. Эти вопросы рассматриваются в дискуссионных статьях Н. В. Белова (1960, 1961), В. И. Лебедева (1960, 1961), а также в других работах: В. В. Бакакин (1963).

Интересно отметить еще одну точку зрения на устойчивость твердых растворов (Набойкин, Доброхотов, Угланова, 1960): замещающий атом — это своеобразный дефект структуры, приводящий к геометрическому искажению структуры, также к изменению электронного состояния (интерметаллы) или к изменению баланса валентностей (неорганика). С того момента, как этот дефект может быть залечен, и до того момента, как он

уже не может быть залечен в процессе роста, лежит область гомогенности данной фазы.

В заключение приношу благодарность академику Н. В. Белову, проф. Г. П. Барсанову и проф. А. И. Китайгородскому за обсуждение затронутых вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В. Кристаллохимическое исследование минералов со структурой данбурита. Автореф. канд. дисс. М., 1963.
- Белов Н. В. Кристаллохимические рамки рассмотрения изоморфного вхождения бора в силикаты.— *Геохимия*, 1960, № 6.
- Белов Н. В. 1. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1961.
- Белов Н. В. 2. О специфике изоморфного вхождения в чужие решетки малых элементов, в частности бора.— *Геохимия*, 1961, № 10.
- Горюнова Н. А., Франк-Каменецкий В. А. О содержании понятия изоморфизм.— *Кристаллография*, 1956, 7, вып. 5.
- Заславский А. И., Брыжина М. Ф. Рентгеноструктурное исследование антисегнетоэлектрика Pb_2MgWO_6 в системе твердых растворов Pb_2MgWO_6 — $PbTiO_3$.— *Кристаллография*, 1962, 7, вып. 5.
- Котович В. А. К истории развития взглядов на явление изоморфизма.— *Научные труды высш. учебн. завед. Литовской ССР, география и геология*, 1962, 1.
- Лебедев В. И. Об изоморфизме бора в силикатах.— *Геохимия*, 1960, № 6.
- Лебедев В. И. К дискуссии об изоморфизме бора в силикатах.— *Геохимия*, 1961, № 10.
- Набойкин Ю. В., Доброхотов В. К., Угланова В. В. Смешанные органические монокристаллы, их люминесценция и сцинтилляционные свойства.— *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1960, 24, № 6.
- Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Джмухадзе Д. Ф. Рентгенографическое и электрическое исследование системы $PbTiO_3$ — $LaAlO_3$.— *Кристаллография*, 1962, 7, вып. 3.
- Франк-Каменецкий В. А. Еще раз о содержании понятия изоморфизм.— *Зап. тадж. отд. Всес. мин. об-ва*, 1961, вып. 3.
- Штунц Х. Минералогические таблицы. М., Госгеолиздат, 1962.
- Янулов К. П. К вопросу о содержании понятия изоморфизм.— *Зап. тадж. отд. Всес. мин. об-ва*, 1959, вып. 1.