

ЛІВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Імені ІВАНА ФРАНКА

17403

# НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ТОМ IX

## СЕРІЯ ХІМІЧНА

ВИПУСК ПЕРШИЙ

ВИДАННЯ ЛІВІВСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ — 1948

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ІВАНА ФРАНКА

# НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ТОМ IX

## СЕРІЯ ХІМІЧНА

ВИПУСК ПЕРШИЙ

ЛЬВОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени ИВАНА ФРАНКО

---

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ IX

## СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ВЫПУСК ПЕРВЫЙ

Редакційна колегія:

доцент М. І. Землянський, доцент Т. М. Полонський  
доцент Є. Є. Черкашин (в. о. відповідального редактора).

14403

Друкується за розпорядженням ректора університету  
дійсного члена АН УРСР Г. М. Савіна.

041  
т. 9.

В. С. СОБОЛЕВ и О. С. СОБОЛЕВА

## ФІЗИКО-ХІМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ИЗОМОРФИЗМА

### Часть I

#### ВВЕДЕНИЕ

Понятие изоморфизма в литературе не всегда определяется однозначно, и нужно прежде всего уточнить, какой формулировки мы будем придерживаться в настоящей работе. Уже давно это представление переросло свое первоначальное значение «сходства форм», и в соответствии с наиболее принятой трактовкой мы будем называть изоморфизмом способность различных, большей частью близких по химическому типу, соединений образовывать смешанные кристаллы с непрерывным изменением состава и свойств в определенном интервале. Изоморфизм в этом смысле слова играет большую роль в современной химии; познанию его законов мы обязаны, с одной стороны, прогрессу кристаллохимии, в особенности в связи с рентгено-структурным анализом, с другой стороны, успехам физической химии. Однако эти две науки ведут изучение смешанных кристаллов совершенно особыми путями: кристаллохимия занимается ими с точки зрения их структуры, часто без достаточной связи с физико-химическими диаграммами; физическая химия изучает их как твердые растворы, нередко забывая, что аналогия с жидкими растворами является односторонней и законы их образования и строения принципиально различны, причем, к сожалению, результаты, полученные этими двумя методами, мало сопоставляются. Между тем, именно такое сопоставление сейчас необходимо для понимания законов изоморфизма и в конечном счете должно привести к постановке задачи расчета и построения физико-химических диаграмм на основании простейших кристаллохимических свойств изучаемых веществ. Данная работа, посвящена такому сопоставлению и ставит своей целью некоторое уточнение законов изоморфизма на основании их физико-химической трактовки.

С точки зрения структуры, смешанные кристаллы можно разделить на целый ряд типов и групп. Первый тип — в решетке происходит взаимное замещение атомов, ионов или молекул: а) с сохранением числа структурных единиц;

б) с изменением числа структурных единиц, т. е. когда при таком замещении часть мест, занимаемых ранее частицами, оказывается свободной (фазы вычитания) или, наоборот, некоторые частицы внедряются на ранее свободные места. Второй тип — смешанные кристаллы представляют собой субмикроскопические ориентированные сростки блокового, слоистого или зонального строения.

В данной статье мы рассматриваем лишь первый тип кристаллов, наиболее изученный и имеющий наибольшее значение, и еще более сужаем задачу, ограничиваясь замещением ионного типа и лишь с переменными катионами. Однако под этой рубрикой мы будем рассматривать не только кристаллы с резко преобладающей ионной связью, но и соединения с очень большой долей переходной и ковалентной связи. Несмотря на имеющиеся возражения в современной литературе (8) мы считаем, что применение ионных радиусов в кристаллохимии не только не слишком широко, но, наоборот, его можно еще расширить на такие решетки, как ZnS и FeS. Именно с точки зрения ионных, а не атомных радиусов гораздо легче выяснить закономерности замещения в таких кристаллах, в то время как применение атомных радиусов привело лишь к странной теории замены Fe на S в пирротине (14).

Не вдаваясь в соображения теоретической физики, мы считаем, что самым плодотворным методом в кристаллохимии пока является широкое применение ионных представлений с учетом явлений поляризации, и будем им здесь пользоваться, вводя для его применимости лишь следующие ограничения: 1) соединение может быть написано хотя бы формально в ионном виде, причем знаки зарядов ионов не вызывают сомнения; 2) катионы не образуют в кристаллической решетке с окружающими их ионами отчетливо выраженных комплексных ионов (таких, как радикалы сильных кислот  $[SO_4]^{-2}$ ,  $[CO_3]^{-2}$ ,  $[NO_3]^{-1}$ , но не  $[SiO_4]^{-4}$ , который имеет переходный характер) или молекул.

Возможность взаимозамещения таких ионов в кристаллической решетке или, как сокращенно можно сказать, изоморфизм ионов будет зависеть от: 1) свойств самих ионов — ионного радиуса, валентности, типа иона, 2) типа соединения — от величины и числа окружающих частиц и от структуры решетки (что связано со свойствами окружающих частиц), 3) внешних факторов равновесия — температуры и давления.

Закончив рассмотрение законов изоморфизма в таком порядке, мы особо остановимся также на трактовке полярного, т. е. направленного, изоморфизма. Из материалов физической химии мы используем здесь лишь диаграммы плавления систем, пока почти не затрагивая диаграмм кристаллизации из водных растворов. Данные взяты из справочника при Техни-

ческой Энциклопедии (9), справочника Ландольта (18) и из оригинальной литературы, причем особенный интерес представляют замечательные работы Н. С. Курнакова и его школы. Величины ионных радиусов взяты из сводки А. Е. Ферсмана (11).

### I. ЗНАЧЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ИОННЫХ РАДИУСОВ

Закон Гrimма—Гольдшмидта, связывающий изоморфизм с величиной ионных радиусов и считающийся одним из основных положений в кристаллохимии, гласит следующее: «Изоморфная смесимость (при температурах, лежащих не очень близко к температурам плавления) в значительной степени проявляется в том случае, если радиусы соответствующих структурных единиц отличаются один от другого приблизительно не более чем на 15 % (в процентах от меньшего радиуса)» (14). Как видно из сказанного, этот закон сформулирован не только вне связи с диаграммами плавления, но даже делает специальную оговорку, что правило относится к более низким температурам. Последнее иногда недоучитывают, и это приводит к серьезным недоразумениям, имеющим особенно большое значение в минералогии. Ряд авторов приходит к неправильному заключению о невозможности существования смешанных кристаллов при  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} > 15\%$ ,

например невозможность замещения  $Si^{+4}—Ti^{+4}$  или  $Ca^{+2}—Mg^{+2}$ . С другой стороны, ученые, доказывающие существование такого замещения в определенных системах (3), признают это крупным противоречием с кристаллохимической теорией и полагают (1), что на основании этих фактов «кристаллохимический... теоретический вывод должен быть отброшен». А между тем такие факты, как замена  $Mg^{+2}—Ca^{+2}$  в пироксенах (13) или  $K^{+1}—Na^{+1}$  в калинатровых полевых шпатах, конечно известны всем кристаллохимикам<sup>1</sup> и отмеченное противоречие связано с недостаточно полной формулировкой закона, недоучитывающего роль внешних факторов равновесия, особенно температуры, что для изоморфизма было впервые подчеркнуто В. И. Вернадским. Мы попытаемся ввести соответствующие уточнения в формулировку, тем более, что имеющийся материал физической химии не только дает для этого возможность, но и позволяет углубить выводы и перейти к некоторым новым важным закономерностям. Для краткости изложения приводим сперва формулировку выводов, обосновав их затем по возможности фактическим материалом.

Сам Гrimm указывает для  $Mg—Na$  следы смесимости, для  $K—Na$  «смесимость при высоких температурах или в больших молекулах» и для  $Si—Ti$  ограниченную смесимость с большими разрывами (15).

Способность ионов к взаимозамещению в кристаллической решетке при одинаковой валентности и типе ионов убывает с увеличением разности ионных радиусов. Для ионов типа благородных газов при  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  до 10—15% изоморфизм обычно является совершенным: 1) Диаграммы плавления относятся к I-му типу по Розебуму (непрерывный ряд смешанных кристаллов без минимума<sup>1</sup>), причем увеличение  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ , повидимому, приводит к увеличению расстояния между линией ликвидуса и солидуса. 2) При понижении температуры распада твердых растворов не наблюдается. 3) Непрерывные ряды смешанных кристаллов образуются также при кристаллизации из водных растворов при низкой температуре.

Дальнейшее увеличение разности радиусов ионов приводит к несовершенному изоморфизму, причем в интервале  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  от 10—15% до 26—40% из расплава попрежнему образуется непрерывный ряд смешанных кристаллов, но диаграммы уже относятся к III типу с минимумом, тем более отчетливо выраженным, чем больше разность ионных радиусов. При понижении температуры происходит распад твердых растворов, и пределы растворимости убывают при повышении  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ .

При  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  больше 25—40% смесимость становится ограниченной уже при температурах плавления. Диаграммы относятся к V типу, причем пределы смесимости убывают с увеличением  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ . При низкой температуре смесимость практически равна нулю.

Для ионов типа благородных газов почти полное равенство ионных радиусов мы имеем только в случае пар, связанных с лантанидным сжатием, а именно  $Y^{+3}$  — редкие земли (особенно № 65, № 66),  $Zr^{+4}$ — $Hf^{+4}$ ,  $Nb^{+5}$ — $Ta^{+5}$ , но здесь почти отсутствуют данные по физико-химическому равновесию. Однако хорошо известная трудность отделения и существование смешанных кристаллов в природе не оставляют сомнения, что здесь во всех случаях мы будем иметь непрерывные твердые растворы с диаграммами плавления I типа (а иногда, может быть, системы II типа с максимумом, см. сноска). Разницу радиусов несколько ниже предель-

<sup>1</sup> Вопрос о возможности здесь кривых второго типа (с максимумом) пока не ясен, есть основание предполагать, что эти кривые будут иметь место как раз в случае ионов наиболее близких по радиусу

Таблица 1

ИОНЫ	Rb <sup>+</sup> —Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> —K <sup>+</sup>	Ba <sup>++</sup> —Sr <sup>++</sup>	Sr <sup>++</sup> —Ca <sup>++</sup>	Cs <sup>++</sup> —K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> —Li <sup>+</sup>	Ba <sup>++</sup> —Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup> —Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup> —Mg <sup>++</sup>	Rb <sup>+</sup> —Na <sup>+</sup>	Sr <sup>++</sup> —Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup> —Li <sup>+</sup>
$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	11	12	13	20	24	26	35	36	36	52	63	70
К-во систем	1	2	2	3	1	6	4	24	6	2	2	5
Системы I типа	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.. III типа	—	1	2	3	1	5	1	21	1	—	—	—
.. V типа и пр.	—	—	—	—	—	1	3	3	5	2	2	5

ной цифры 15% мы имеем также для первых пар ионов, приведенных в таблице 1-й, где, наряду с системами I типа, появляются системы III типа, но обладающие очень пологим минимумом. Гораздо больше примеров, доказывающих первое положение нашего тезиса, мы находим в таблице 3-й для ионов, не относящихся к типу благородных газов, но сходных между собой, и в таблице 4-й, где сведена часть систем с заменой несходных по типу ионов (с обязательным участием ионов переходного типа), в которых имеет место та же закономерность с некоторыми исключениями, оговоренными в главах 3-й и 5-й. Всего в таблицах 3-й и 4-й собрано

19 систем с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 10\%$ , из них 15 относятся к I типу (79%), остальные 4 к V типу, причем сами исключения закономерны. Систем с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 15\%$  в таблицах 1-й, 3-й, 4-й собрано 26, из них к I типу относятся 19 систем (73%).

Для следующего интервала  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  от 10—15% до 25—40% уже по системам с ионами типа благородного газа мы имеем достаточно обширный и характерный материал.

Всего для интервала  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} 15—26\%$  здесь мы имеем 10 систем, из которых 9 относятся к III типу (90%), а вместе с таблицами 3-й и 4-й имеем 19 систем, из которых 15 относятся к III типу (79%). Характерно, что к I типу здесь относится лишь одна система ( $MgCl_2—MnCl_2$ ) с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} 17\%$ .

В интервале от 15% до 36% в таблице 1-й собрано 44 системы, из них 32 системы относятся к III типу (73%), а вместе с таблицами 3-й и 4-й мы имеем 53, из них 38 относятся

к III типу (72%). Как указано выше, постепенность перехода от кривых I типа к кривым III типа иллюстрируется тем, что для систем с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ , меньшей или близкой к 15%, минимум очень плохо выражен и становится более отчетливым при повышении  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ . Для примера сравним однотипные системы хлоридов щелочных металлов.

Системы	$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	$t_1$ плав.	$t_2$ плав.	$t$ min.	$t_1 - t$ min.	$\frac{t_1 - t}{t_1} \%$
CsCl—RbCl	11	646	726	635	11	1,7
RbCl—KCl	12	722	776	715	7	1,0
CsCl—KCl	24	646	790	616	30	4,6
LiCl—NaCl	26	614	819	552	62	10,1
KCl—NaCl	36	790	819	664	126	16,0

Интересно, что в некоторых из таких систем понижение точки минимума настолько незначительно, что может лежать в пределах ошибки измерения; так вышеуказанная система CsCl—RbCl, для которой выше приведены данные 1909 года (4), в более поздней работе 1925 г. (16) уже отнесена к I типу.

С другой стороны, для системы KCl—RbCl, обычно относящейся к I типу, имеются данные о принадлежности ее к III типу (16), но с совсем незначительным понижением минимума. Такой же слабо выраженный минимум характерен

и для двух других систем III типа с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  между 10—15%:

для системы KCNS—RbCNS  $t_1 - t$  min = 8° (4,5%), для системы SrCl<sub>2</sub>—BaCl<sub>2</sub>  $t_1 - t$  min = 22° (2,5%). Для третьей системы в этом же интервале  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ , для SrF<sub>2</sub>—BaF<sub>2</sub> литературные

данные противоречивы.

К сожалению, данные о распаде твердых растворов при понижении температуры приведены лишь для небольшого числа систем, и заключение о приуроченности появления кривой распада к переходу от систем I типа к III типу пока не может считаться вполне доказанным статистическим материалом и, пожалуй, больше базируется на данных минералогии. Однако все имеющиеся примеры по распаду, изученные физико-химически [CaCl<sub>2</sub>—SrCl<sub>2</sub>, NaCl—KCl, NaCl—LiCl, NaBr—KBr, NaBO<sub>2</sub>—KBO<sub>2</sub>, NaCN—KCN, NaJ—KJ (6)]

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ — $\text{K}_3\text{AsO}_4$  (9)], относятся именно к III типу, преимущественно со значительной разностью ионных радиусов, где распад должен происходить быстрее и легче. Изменение интервала распада можно также пока иллюстрировать на отдельном примере сравнимых между собой хлоридов щелочных металлов; в системе  $\text{LiCl}$ — $\text{NaCl}$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 26\%$ ) при  $300^\circ$  мы имеем разрыв смесимости 32% молекулярных (4), а для системы  $\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 36\%$ ), при той же и даже более высокой температуре  $320^\circ$ — $370^\circ$ , разрыв смесимости 50% (5).

При  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} > 36\%$  нами не было встречено ни одной системы с непрерывным рядом твердых растворов. Данных по ограниченным твердым растворам, к сожалению, также очень мало и они являются в значительной степени случайными, так что в соответствующей графе таблиц нам пришлось объединить V тип по Розебуму с установленными твердыми растворами с диаграммами эвтектического типа, где твердые растворы не указаны<sup>1</sup>. Таким образом, вывод об изменении интервала смесимости в эвтектической точке также, как и для распада, основан преимущественно на геохимических и минералогических данных и требует дополнительных физико-химических исследований. Изучение силикатных систем показало, что для установления состава твердых растворов наиболее плодотворным является кристаллооптический метод и только широкое применение последнего позволит дополнить имеющийся материал. Однако здесь нужно отметить, что и для систем с весьма большим значением  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  имеются отдельные данные, свидетельствующие о довольно значительной смесимости. Так, например, (6а) для системы  $\text{RbJ}$ — $\text{NaJ}$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 52\%$ ) решетка  $\text{NaJ}$  может включить до 10%  $\text{RbJ}$ , а решетка  $\text{RbJ}$  до 20%  $\text{NaJ}$  (в данном случае благоприятствующим фактором является большая величина иона  $\text{J}^{-1}$ ), а также для некоторых систем  $\text{Si}^{++}$ — $\text{Ti}^{++}$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 64\%$ ) имеются данные о смесимости. В последнем случае благоприятствующим фактором является малая величина самих катионов (см. главу 4).

<sup>1</sup> Как для случая систем II типа, так и здесь многие диаграммы имеют двойные соединения, вероятность которых возрастает с увеличением разности ионных радиусов, т. е. обратно вероятности твердых растворов.

## 2. ИЗОМОРФИЗМ ИОНОВ РАЗНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Установление возможности изоморфизма с заменой ионов разной валентности является одним из важнейших достижений кристаллохимии дорентгеновского периода, причем оно вызвало много возражений. Наиболее глубокая и полная характеристика этого явления дана у Д. И. Менделеева (7, стр. 460), вообще очень много сделавшего для развития учения об изоморфизме. В настоящее время такой изоморфизм, также связанный с близостью ионных радиусов, является общепризнанным, но с другой стороны, нередко встречается недооценка значения разности валентности. Роль последней может быть сформулирована следующим образом:

Ионы разной валентности с близкими радиусами обладают совершенным изоморфизмом с диаграммами плавления I типа лишь в тех соединениях, где одновременно происходит замена другой пары ионов с соответствующей компенсацией зарядов и с сохранением числа ионов. В случае, когда такая замена не происходит, изоморфизм становится несовершенным; диаграммы плавления могут относиться к III типу с минимумом, с распадом при понижении температуры, а большей частью к V типу, причем пределы растворимости, даже при большой близости радиусов, могут быть совершенно ничтожны. Влияние разности ионных радиусов в случае двойной замены такое же, как для ионов одинаковой валентности, причем определяющее значение имеет  $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$  для пары ионов большего радиуса.

Таблица 2

ИОНЫ	Mg <sup>+2</sup> —Li <sup>+1</sup>	Ba <sup>+2</sup> —K <sup>+1</sup>	Ca <sup>+2</sup> —Na <sup>+1</sup>
$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	0	8	8
К-во систем	4	5	7
Системы I типа	—	—	—
.. III типа	2	—	—
.. V типа и пр.	2	5	7

Большинство исследованных систем относится к случаю изоморфизма лишь одной пары ионов, когда компенсация заряда происходит благодаря изменению числа ионов, в молекуле по схеме  $2\text{Li}^{+1}—\text{Mg}^{+2}$ ,  $3\text{Ca}^{+2}—2\text{Y}^{+3}$  и т. д. При такой замене либо часть мест в решетке остаются пустыми, как

например (2), это установлено в пирротине (где обычно наблюдается избыток серы по сравнению с формулой  $\text{FeS}$  за счет перехода части железа в трехвалентное состояние по схеме  $\text{Fe}_{\text{s}}^{+2} \rightarrow \text{Fe}_{\text{s}}^{+3}$ ), либо происходит внедрение в решетку дополнительных ионов на имеющиеся места, как предполагается в системе  $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ . Из шестнадцати систем, приведенных в таблице 2 для ионов с весьма близкими радиусами, только две относятся к III типу, а остальные обладают эвтектикой, причем во многих твердых растворах даже не конституированы. К этим данным можно добавить систему  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (замена по схеме  $\text{Mg}_3\text{Al}_6\text{O}_{12} - \text{Al}_8\text{O}_{12}$ ,

$$\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 39\%$$

где установлена растворимость  $\gamma$  глиноzemа в шпинели до 75% и растворимость в  $\text{CaF}_2$  более 50%  $\text{YF}_3$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 0\%$ ). Значительная растворимость указана также для систем  $\text{Li}^{+1} - \text{Ca}^{+2}$  ( $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 36\%$ ), а именно для системы  $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2$  (твердые растворы в эвтектической точке с 15% и 85%  $\text{CaCl}_2$ ) и  $\text{LiBr} - \text{CaBr}_2$  (твердые растворы с 42,5% и 82%  $\text{CaBr}_2$ ).

Классический и в то же время единственный хорошо изученный пример системы с одновременной заменой двух ионов, с кривой плавления I типа нам дает ряд плагиоклазов  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (13) с заменой по схеме  $\text{NaSi} - \text{CaAl}$ .

Характерно, что для пары  $\text{Si}^{+4} - \text{Al}^{+3}$   $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 46\%$ , т. е. значительно выше предела, и ведущей парой здесь, следовательно, является  $\text{Na}^{+1} - \text{Ca}^{+2}$  с  $\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 8\%$ . Непрерывные

твердые растворы известны также для систем  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ , а также для тройной системы  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$  (17), но тип кривых не определялся. В системе  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  разница между радиусами больших ионов  $\text{Mg}^{+2} - \text{Al}^{+3}$  равна 37%, т. е. больше 17%, и система имеет отчетливый минимум (13). Понятно, что число соединений, в которых может происходить замена ионов, отличающихся по валентности больше чем на единицу (как, например,  $\text{Mg}^{+2} - \text{Ti}^{+4}$ ), будет еще больше ограничено. Как правило, в минералах такая замена происходит лишь при посредстве ионов промежуточной валентности, как, например, по схемам  $\text{Li}^{+1} - \text{Fe}^{+2} - \text{Al}^{+3}$  в слюдах и турмалинах,  $\text{Mg}^{+2} - \text{Fe}^{+3} - \text{Ti}^{+4}$  в биотите, в пироксенах и амфибалах и т. д. (12).

Ферсман и Гольдшмидт неоднократно подчеркивают, что наиболее благоприятным условием для изоморфизма при разной валентности будет не равенство ион-

ных радиусов, а превышение, по Ферсману, примерно более 10% (10) для ионов большей валентности, причем чаще всего ссылаются на пары  $\text{Na}^{+1}-\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+1}-\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}-\text{Ce}^{+3}$ . Однако, с другой стороны, можно сослаться на пары  $\text{Mg}^{+2}-\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}-\text{Fe}^{+3}$  с обратным соотношением, причем нельзя сказать, чтобы это имело неблагоприятное влияние на изоморфизм. Хотя вопрос не может считаться окончательно решенным, но, по нашему мнению, указанное правило не соответствует фактическому материалу. Окончательному выяснению этого будет содействовать физико-химическое изучение ряда систем, особенно пар  $\text{K}^{+1}-\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+1}-\text{Ba}^{+2}$  (например в системе  $\text{KAISi}_3\text{O}_8-\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) и  $\text{Ca}^{+2}-\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}-\text{Ce}^{+3}$ . В приведенных парах мы имеем приблизительно одинаковые разности радиусов в ту и другую сторону, и их сравнение окончательно решит вопрос.

### 3. ВЛИЯНИЕ ТИПА ИОНА

В кристаллохимии установлено, что при изоморфной замене играет значительную роль не только радиус, но и тип заменяемого иона. Обычно здесь является достаточным деление ионов на следующие главные типы: 1. Ионы типа благородных газов с двух- и восьмивалентной наружной оболочкой, причем разницей во второй оболочке в группе редких земель обычно пренебрегают. 2. Ионы элементов нечетных рядов больших периодов с восемнадцативалентной наружной оболочкой — тип «купро» (11). 3. Ионы промежуточного типа элементов четных рядов больших периодов, заряд которых меньше номера группы, например  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  (сюда же относится  $\text{Cu}^{+2}$ ), которые мы будем дальше условно называть типом железа. 4. Ионы элементов нечетных рядов больших периодов, заряд которых не соответствует номеру группы  $\text{Tl}^{+1}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ , обозначенных далее типом  $\text{Pb}^{+2}$ .

Изоморфизм ионов, не относящихся к типу благородных газов между собой, а также ионов разных типов менее совершенен при прочих равных условиях; он в большей степени зависит от состава и структуры соединения, и нередко наблюдаются диаграммы менее совершенного типа в пределах

$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ , допускающих более совершенный тип. Особенно

резко проявляется это влияние при замене иона типа благородного газа на ион с восемнадцативалентной оболочкой, причем благоприятным условием является превышение радиуса для последнего.

Указанные закономерности хорошо иллюстрируются таблицами 3, 4 и 5. Если в таблице 3, где сведены ионы оди-

Таблица 3

ИОНЫ		$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	$Fe^{+2}-Co^{+3}$	$Co^{+3}-Ni^{+3}$	$Fe^{+2}-Ni^{+3}$	$Hg^{+2}-Cd^{+3}$	$Mn^{+2}-Fe^{+3}$	$Ag^{+1}-Cu^{+1}$	$Cd^{+3}-Zn^{+2}$
			1	5	6	9	10	18	24
К-во систем		1	1	1	1	1	4	3	2
Системы I типа		1	1	1	1	1	3	—	—
III типа		—	—	—	—	—	—	2	1
IV типа и пр.		—	—	—	—	—	1	1	1

Таблица 4

ИОНЫ		$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	$Rb^{+1}-Tl^{+1}$	$Mg^{+2}-Ni^{+3}$	$Zn^{+2}-Fe^{+3}$	$Sr^{+2}-Pb^{+3}$	$Mg^{+2}-Co^{+3}$	$Mg^{+2}-Fe^{+3}$	$Ba^{+2}-Pb^{+3}$	$Zn^{+2}-Mn^{+3}$	$Al^{+3}-Cr^{+3}$	$Cd^{+2}-Mn^{+3}$	$Mg^{+2}-Mn^{+3}$	$Ca^{+2}-Mn^{+3}$
		0	0	0	4	5	6	8	10	12	13	17	17	17
К-во систем		1	1	2	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3
Системы I типа		1	1	—	1	1	3	1	—	—	1	1	1	—
III типа		—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
IV типа и пр.		—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—

Таблица 5

ИОНЫ		$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \%$	$Na^{+1}-Cu^{+1}$	$Ca^{+2}-Cd^{+2}$	$Mg^{+2}-Zn^{+2}$	$Al^{+3}-Ga^{+3}$	$Na^{+1}-Ag^{+1}$	$K^{+1}-Ag^{+1}$	$Li^{+1}-Cu^{+1}$	$Sr^{+2}-Cd^{+2}$	$Li^{+1}-Ag^{+1}$
		2	3	6	9	15	18	23	23	23	45
К-во систем		2	1	1	1	6	4	1	1	1	4
Системы I типа		1	—	—	1	—	—	—	—	—	1
III типа		—	1	—	—	—	2	—	—	—	2
IV типа		—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
IV типа и пр.		—	—	—	—	—	1	—	—	—	—

накового типа, но не относящиеся к типу благородных газов, и в таблице 4, где сведены системы с разными ионами, но с обязательным участием промежуточного типа (т. е. типа железа или  $Pb^{+2}$ ), еще наглядно видны закономерности, рассматриваемые в главе I, и лишь наблюдаются отдельные исключения, то в таблице 5, где сопоставлены системы с заменой ионов типа благородных газов на ионы «купро», исключения становятся правилом и закономерность связи изоморфизма с разностью ионных радиусов отступает на второй план. Для этих систем характерно также появление диаграмм IV типа по Розебуму, совершенно отсутствующих в предыдущих таблицах. Это заставляет предполагать наличие здесь явлений распада уже в системах I типа, которые в результате повышения критической точки распада и пересечения кривой распада с кривой солидуса переходят в IV тип; диаграммы III типа с минимумом встречаются здесь редко.

Преимущество некоторого превышения радиуса для иона типа «купро» (15) может быть иллюстрировано сравнением системы  $NaCl—CuCl$ , которая относится к V типу, с системой  $NaCl—AgCl$ ; последняя относится к I типу, хотя разность ионных радиусов для нее гораздо больше (см. табл. 5). Более того, для систем  $Li^{+1}—Ag^{+1}$  наблюдают значительную растворимость, вплоть до непрерывных растворов I типа ( $LiBr—AgBr$ , хотя по Ландольту система относится к III типу) и III типа ( $LiJ—AgJ$ ) или IV типа с малым интервалом разрыва — 32% ( $LiCl—AgCl$ ), в то же время в системе  $KCl—AgCl$  с гораздо меньшей разницей радиусов, но с обратным соотношением смешанные кристаллы не конституированы. Из химических свойств элементов можно заключить, что разница между ионами типа благородных газов и ионами типа «купро» будет скрадываться при увеличении валентности. Однако в нашем распоряжении имеется лишь одна такая система с трехвалентными ионами  $Al^{+3}—Ga^{+3}$ , которая хотя и действительно относится к I типу, но не может считаться доказательством данного положения.

Для систем с обменом ионов разной валентности и разных типов будут справедливы как положения, высказанные в главе 2, так и положения главы 3. Данные по системам с одновременным обменом пары ионов отсутствуют, за исключением системы  $Li_2TiO_3—Li_2Fe_2O_4$  ( $Li_8Ti_4O_{12}—Li_8Fe_8O_{12}$ ), но здесь неизвестен тип диаграммы. По системам, где обмен происходит с изменением числа единиц в решетке, имеется некоторый материал, который подробнее будет использован в следующей части. Здесь отметим, что известна одна система, относящаяся к I типу [ $PbMoO_4—La_2(MoO_4)_3$ ], а также значительное число систем со смешанными

кристаллами в широких пределах ( $ZnCl_2-CuCl$  —  $\frac{r_1-r_2}{r_2} = 15\%$ ,  $CdCl_2-CuCl$  — 7%,  $CdBr_2-CuBr$ ,  $HgJ_2-AgJ$  — 1%,  $MnCl_2-LiCl$  — 17%,  $CoSO_4-Li_2SO_4$  — 5%). Как видим, все эти примеры относятся либо к системам с одинаковыми ионами, но не с ионами типа благородных газов, либо к системам с участием иона промежуточного типа (случай таблицы 4).

Более подробный анализ последних трех таблиц будет дан во второй части в главе, посвященной связи изоморфизма со структурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, ОНТИ, Ленинград, Москва (1937).
2. Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия, перевод, ОНТИ, Ленинград (1937).
3. Григорьев Д. П. Изоморфизм соединений магния и кальция по данным наблюдений теории и опыта («Вопросы минералогии геохимии и петрографии»), стр. 52, изд. АН, Москва, Ленинград (1946).
4. Жемчужный С. Ф. и Рамбах Ф. ЖРХО, 41 (1909).
5. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Изоморфизм соединений калия и натрия, ЖРХО, 38 (1906).
6. Курнаков Н. С. Растворы и сплавы (Менделеев Д. И. Основы химии). Дополнения, т. I, стр. 469, гостехиздат, Москва, Ленинград (1931).
- 6а. Некрасов Б. В. Курс общей химии, т. II, стр. 658, госхимиздат, Москва, Ленинград (1945).
7. Менделеев Д. И. Основы химии, т. II, изд. 13, ГХИ (1947).
8. Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул, госхимтехиздат, Москва, Ленинград (1946).
9. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. VII.
10. Ферсман А. Е. Геохимия, т. I, госхимтехиздат, Ленинград (1933).
11. Ферсман А. Е. Геохимия, т. III, ОНТИ, Ленинград (1937).
12. Шибольд Э. Структура силикатов. Перевод — в кн. «Основные идеи в геохимии», вып. III, ОНТИ, Ленинград (1937).
13. Эйттель В. Физическая химия силикатов, перевод, ОНТИ, Ленинград (1936).
14. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. Die Gesetze der Kristallochemie. Skr. Norske Vid. Ak. I. kl. Nr. 2, s. 1—117 (1926).
15. Grimm H. G. Isomorphie und Ionensetzung. Zs. f. Elektrochem. 28, s. 75 (1922).
16. Keltel H. Über die ternären Systeme aus Lithium-, Kalium-, Rubidiumchlorid und Kalium-, Rubidium-, Cäsiumchlorid, N. Jahrb. f. Mineral. 52, s. 378 (1925).

17. Kordes E. Die Steinsalzstruktur der Verbindung  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  und ihre Mischkristallbildung mit  $\text{MgO}$  und  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Zs. Kristal. H. 1—2, s. 139 (1935).

18. Landolt-Bornstein. Physikalisch-chemische Tabellen. B. I 1923. Erster Ergänzungsband. 1927. Zweiter Ergänzungsband I. 1931. Dritter Ergänzungsband. I (1935).

Кафедра петрографии и неорганической химии.  
Работа поступила в апреле 1947 г.

---

---

---