

## ОЧЕРК ИСТОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

В. С. УРУСОВ

### Истоки основных идей (XVI—XVIII вв.)

Хотя представления об атомах как о невидимых глазом мельчайших частицах, из которых состоят все материальные тела, зародились задолго до нашей эры в трудах древнегреческих мыслителей (Левкипп, Демокрит, Эпикур), люди долго не могли с ясностью поставить перед собой вопрос о причинах удивительно правильной огранки найденных или добытых ими кристаллов.

Лишь во времена Возрождения, в XVI в., появляются первые догадки о возможных способах внутреннего устройства кристаллов. По-видимому, впервые итальянский математик, философ и врач Джироламо Кардано (1501—1576) попытался объяснить форму часто встречающихся в природе шестигранных призматических кристаллов горного хрусталя тем, что они построены плотнейшими упаковками шарообразных частиц, каждая из которых имеет 12 ближайших соседей, в том числе 6 из них в той же плоскости. Более смело и ярко высказал подобную мысль великий немецкий математик и астроном Иоганн Кеплер (1571—1630) в трактате «О шестигульных снежинках» (1611 г.) [1].

Впоследствии великие ученые разных стран — англичанин Р. Гук (1665 г.), голландец Хр. Гюйгенс (1690 г.), русский М. В. Ломоносов (1749 г.) — многократно воскрешали гипотезы о строении кристаллов из плотноупакованных шаровых или эллипсоидальных частиц. К сожалению, сочинение М. В. Ломоносова «Диссертация о рождении и природе селитры» (1749 г.), в котором он изложил свои взгляды на строение кристаллов, было опубликовано почти через 200 лет и не смогло оказать влияния на ход науки. М. В. Ломоносов считал, что шестигульная форма кристаллов калиевой селитры вызвана плотнейшим расположением шаровых корпускул, из которых они состоят [2].

Прежде чем перейти к изложению идей признанного создателя структурной теории в кристаллографии Ж. Гаюи, нужно хотя бы упомянуть о некоторых его предшественниках. Среди них наиболее ранним был французский философ и физик, сторонник атомистического мировоззрения Пьер Гассенди (1592—1655), который впервые предположил, что в кристаллах отражается форма атомов твердого вещества и что они растут послойным наложением этих атомов. Шотландский врач и химик В. Дависсон в 1630 г. ясно выразил мысль о «зависимости наружной формы выделяющихся многогранников от химического состава и постоянстве определенной формы кристаллов для одного и того же соединения» [3]. Итальянец Доменико Гуглиельмини (1655—1710) позже также приходит к мысли, что кристаллы должны слагаться из невидимых маленьких частиц, по форме повторяющих огранку крупного кристалла. По его мнению, кристаллы квасцов, часто образующие октаэдрические формы, состоят из маленьких октаэдров, расположенных параллельно друг другу и образующих жесткий каркас с пустыми промежутками между ними [2]. Следует вспомнить и о взглядах выдающегося шведского химика и минералога Торберна Бергмана (1735—1784) на строение кристаллов. Он думал, что все кристаллы построены из одинаковых исходных форм, геометрически подобных спайному ромбоэдру кальцита, которые, однако, не связывал с формами элементарных частиц.

Постепенно накапливаясь в течение двух столетий, эти гипотезы, содержащие некоторые верные догадки о действительной внутренней структуре кристаллов, подводят к созданию в конце XVIII в. развитых теоретических представлений химической кристаллографии.

### Химическая кристаллография (XIX в.)

Рождение научной кристаллографии произошло в конце XVIII в., когда в 1783—1784 гг. французские ученые Ромэ-де-Лиль (1736—1790) и Рене Жюст Гаюи (1743—1822) сформулировали первые законы кристаллографии и кристаллохимии. Ромэ-де-Лиль вновь открыл забытый более чем на 100 лет закон постоянства граничных углов Николая Стенона (1669 г.). Его современнику и сопернику Р. Ж. Гаюи принадлежит открытие закона рациональных отношений параметров (закон целых чисел) и введение в науку о кристаллах идей симметрии. Нельзя представить современную кристаллографию без этих законов Гаюи, которые в качестве краеугольных камней прочно вошли в ее фундамент.

Важным было заключение Гаюи о том, что каждое вещество характеризуется своей, свойственной только ему формой интегрирующей молекулы, т. е. своим строением. По словам одного из основоположников современной кристаллохимии В. М. Гольдшмидта: «Первое важное положение кристаллохимии выражается законом Гаюи, согласно которому каждому химически однородному веществу соответствует группа кристаллических форм, характерная именно для данного вещества, так что одинаковость и неодинаковость двух веществ можно установить уже по форме кристаллов... Закон этот до сих пор является основой кристаллохимии, ибо он содержит в себе положение, что кристаллическое строение вещества зависит от химического состава и что изменение химического состава влечет за собой изменение строения кристалла» [4].

Бертолле раньше других правильно указал на существование фактов непостоянного состава некоторых соединений, с одной стороны, и на одинаковые формы разных соединений — с другой. Так, было известно в то время, что кальцит, железный шпат (карбонат железа — сидерит) и жемчужный шпат (карбонат марганца — родохрозит) имеют одинаковые кристаллические формы, а очень близкие по составу кальцит и арагонит — разные. В ответ на подобные возражения Гаюи (1811 г.) приводил следующие аргументы: он полагал, что сидерит приобретает чужую форму, форму кальцита, образуя псевдоморфозы, т. е. замещая последний, а арагонит кристаллизует в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция.

Время вскоре показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Через несколько лет в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф, ученик выдающегося шведского химика и минералога Я. Берцелиуса, Эйльгард Митчерлих (1794—1863). В 1819 г. он открывает изоморфизм, а в 1823 г. — полиморфизм. Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), он обнаружил, что различные по составу вещества, построенные, правда, из одинакового числа атомов, дают кристаллы почти одинаковой формы. Он назвал это свойство «изоморфизмом» (равноформенностью). Однако еще более важным оказалось открытие им вслед за Ф. С. Беданом (1818 г.) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами. Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежуточного (между чистыми компонентами) состава. Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгард, Гаусман) думали, что осаждение из смешанного солевого раствора не двух, а одной кристаллической формы связано с большей силой кристаллизации одного из компонентов, который «навязывает» свою форму другому. Поэтому они, как и Гаюи, полагали, что одинаковые кристаллические формы карбонатов (кальцита  $\text{CaCO}_3$ , сидерита  $\text{FeCO}_3$ , смитсонита  $\text{ZnCO}_3$  и родохрозита  $\text{MnCO}_3$ ) обусловлены тем, что в них во всех имеется некоторое количество карбоната кальция, сообщающего свою форму другим минералам. И только Э. Митчерлих сумел правильно оценить все значение этих фактов, выдвинув свое обобщение. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем изоморфных рядов. Его учитель Якоб

Берцелиус назвал открытие изоморфизма важнейшим достижением со времени создания учения о количественных отношениях элементов в соединениях [5].

В 1823 г. Э. Митчерлих открыл и доказал экспериментальным путем явление полиморфизма — существование различных кристаллических форм одного и того же вещества. Он получил моноклинную серу кристаллизацией из расплава, а затем и ромбическую серу путем ее перекристаллизации в органических растворителях. Подобным образом он установил несколько кристаллических разновидностей фосфора. Связав эти наблюдения с известными минералагам фактами существования в природе двух форм серного колчедана (пирита и марказита), углекислой извести (кальцита и арагонита), Митчерлих приходит к твердому убеждению, что перед ним новое явление, которое было вначале названо диморфизмом. После того как были обнаружены примеры «триморфизма», «тетраморфизма» и т. д., Я. Берцелиус ввел термин «полиморфизм» (многоформенность). Он же предложил называть полиморфизм химических элементов аллотропией.

После открытий Э. Митчерлиха начинается бурное развитие новых направлений в химической кристаллографии. Согласно закону, сформулированному Митчерлихом, образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) двумя соединениями возможно лишь тогда, когда они имеют аналогичный состав, и наоборот, из существования изоморфизма можно заключить, что сокристаллизовавшиеся вещества аналогичны по составу. Но вот в 1826 г. немецкий кристаллограф И. Гессель обнаруживает гетеровалентный изоморфизм в группе плагноклазов (альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  — анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Однако эта его находка, как и вывод им 32 видов симметричных кристаллографических многогранников (1830 г.), были надолго забыты и обнаружены только через несколько десятилетий историками кристаллографии. В 1849 г. Т. Шерер вводит понятие сложного «полимерного» изоморфизма, имея в виду случаи замещения одного атома в кристаллической структуре несколькими другими, что много позже будет объяснено необходимостью электростатической компенсации валентности. Окончательно же представления о гетеровалентном изоморфизме оформились в трудах австрийского минералога Г. Чермака, посвященных химическому составу плагноклазов, пироксенов и амфиболов (1865, 1871 гг.).

Замечательным памятником в истории изучения изоморфизма навсегда останется кандидатская (студенческая) диссертация великого русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907 гг.) «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855—1856 гг.). В ней дается критическая сводка всей предыдущей литературы по изоморфизму. Вот оценка Менделеевым значения открытий изоморфизма и полиморфизма: «Труды Митчерлиха привели в одно стройное целое всю общность сведений о согласии кристаллической формы и химического состава». Особое значение имеет эта диссертация как одна из работ, послуживших подготовкой к открытию Периодического закона [6].

Действительно, табл. 1 диссертации, показывающая соотношение между изоморфизмом и удельными объемами, содержит следующие группы элементов, изоморфных друг другу: Mo, W; S, Se; Ir, Pd, Pt; Cl, Br, I; Bi, As, Sb, P; Ti, Sn (в рутиле  $\text{TiO}_2$  и оловянном камне — касситерите  $\text{SnO}_2$ ); Ca, Sr, Ba, Pb (в арагоните  $\text{CaCO}_3$ , стронцианите  $\text{SrCO}_3$ , витерите  $\text{BaCO}_3$  и белой свинцовой руде — церуссите  $\text{PbCO}_3$ ) и т. п. Легко видеть, что большая часть этих групп в дальнейшем вошла в группы Периодической таблицы элементов. Интересно также наблюдение Д. И. Менделеева, что удельные объемы простых веществ и соединений, объединенных в эти группы, близки друг другу. По Д. И. Менделееву, «изоморфизм стал сходством форм по причине одинаковости объема атомных сфер». И наоборот, «многие изоморфные тела имеют близкие удельные объемы только потому, что они сходственны между собою (по составу и свойствам)» (положение 18 магистерской диссертации «Об удельных объемах»), а также «при изоморфном, или ему подобном, замещении удельный объем изменяется очень мало» (положение 29).

Другое открытие Митчерлиха — полиморфизм получило широкое обобщение в надолго забытых, к сожалению, трудах немецкого кристаллографа М. Л. Франкенгейма (1801—1869). В 1835 г. вышла его монография «Учение о сцеплении», в которой он особое внимание уделяет явлениям полиморфизма и изоморфизма. По оценке В. И. Вернадского, «уже Франкенгейм заметил, что полиморфизм есть чрезвычайно

распространенное свойство тел. Он вновь придал силу идее Гаюи, утверждавшего, что для каждого химического соединения возможно только одно определенное кристаллическое строение, введя в это воззрение поправку: при данных температуре и давлении. В развитии этих идей Франкенгейма заключается будущее нашей науки» [3].

Нельзя не упомянуть также, что в самом начале своей блестящей научной деятельности великий Луи Пастер (1822—1893) провел ряд исследований в области полиморфизма (диморфизма) и изоморфизма. В частности, в 1847 г. он экспериментально получил полиморфные разновидности окислов мышьяка и сурьмы и доказал их изоморфизм. В следующем, 1848 г. Пастер опубликовал свои мемуары «Об отношении, которое может существовать между кристаллической формой и химическим составом, а также о причине вращения плоскости поляризации». В них излагалась суть одного из крупнейших открытий Пастера — открытия молекулярной диссимметрии, которое он сделал, изучая правые и левые кристаллы винной кислоты. Он объяснил структурную природу изомерии молекул, а также обнаружил принципиальное различие в диссимметрии кристаллов неорганического и органического происхождения. Первые всегда имеют равное количество правых и левых форм, вторые — преимущественно одну из форм (обычно — левую).

Вполне признавая основополагающую роль законов, предложенных Гаюи, нельзя не заметить, что содержание этих законов сильно изменилось и что развитие науки шло по пути отказа от их первоначальных формулировок. Это ясно прослеживается на судьбе положения Гаюи о том, что каждому химическому веществу соответствует характерная только для него кристаллическая форма. Оно претерпело радикальные изменения и приобрело современное содержание под влиянием открытий изоморфизма и полиморфизма, а также проявления изомерии молекул в кристаллах.

Столь же существенно были переработаны последователями Гаюи его представления о сложении кристалла из «интегрирующих молекул». Впервые выдающийся английский естествоиспытатель Уильям Волластон (1766—1828) в 1813 г. указал на определенную связь между упаковками шаров и элементарными спайными осколками, образовав из центров четырех шаров тетраэдр, из шести — октаэдр, из восьми — острый ромбоэдр. Он считал, что каждый отдельный шар описывает сферу действия сил притяжения и отталкивания вокруг некоторых материальных первичных частиц неизвестного размера, помещенных в центре шара. Великий французский физик Андре Ампер (1755—1836) утверждал, что «молекулы» Гаюи указывают на расположение в пространстве атомов. Статья ученика великого математика Гаусса Л. Зеебера «Опыт объяснения внутреннего строения твердых тел», опубликованная в 1824 г., в которой он вместо соприкасающихся друг с другом полиэдрических молекул в их центрах поместил шарообразные атомы, прошла незамеченной современниками. Так же мало обратила на себя внимание упоминавшаяся уже ранее монография М. Л. Франкенгейма (1835 г.), автор которой четко сформулировал два основных положения: 1) твердое тело состоит из частиц, отделенных друг от друга промежутками; 2) в кристаллических телах частицы расположены полностью симметрично друг относительно друга. Несколько позже французский минералог и кристаллограф Г. Делафос (1796—1878) вводит представление о кристаллических решетках. Как и его предшественники Зеебер и Франкенгейм, Делафос отходит от концепции Гаюи о кристаллической постройке, сплошь заполненной материей, и рассматривает отдельно атомы и молекулы и их геометрическое расположение в кристаллах.

В 1850 г. выдающийся французский кристаллограф Огюст Браве (1811—1863) издает «Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве», содержащий классический вывод 14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел. Он ввел представление о ретикулярной плотности грани как о числе узлов, содержащихся в единице ее поверхности, а также сформулировал закон, носящий его имя: грани, наиболее часто образующиеся на кристалле в процессе кристаллизации, обладают наиболее значительными ретикулярными плотностями.

В 1879 г. Леонард Зонке (1842—1897) вводит представление о правильных системах точек, совмещающихся друг с другом не только путем трансляций, как в решетках Браве, но и с помощью поворотов вокруг простых и винтовых осей (последние

именно он ввел в теоретическую кристаллографию). Симметричные преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были приняты во внимание.

В 1890 г. великий русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919) и почти одновременно и независимо немецкий математик Артур Шенфлис (1853—1928) вывели 230 пространственных групп—230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах. Передовые ученые разных стран (П. Грот, В. И. Вернадский и др.) сразу оценили выдающееся значение этих работ. В. И. Вернадский писал о теории пространственных групп Е. С. Федорова за 10 лет до открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами, принесшего триумф этой теории: «Победа теории строения кристаллов, ее развитие принадлежит нашему времени; она проникает и перерабатывает все открываемые явления» [3]. Е. С. Федоров думал, что применение пространственных групп начнется не ранее чем через 100 лет после их открытия. Однако уже через два десятка лет с появлением рентгеноструктурного анализа были подтверждены основные положения федоровской теории структуры кристаллов и она сделалась основным орудием в расшифровках реальных структур.

Нужно упомянуть также, что английский ученый В. Барлоу (1845—1934) через четыре года опубликовал свой вывод пространственных групп (1894 г.). Однако его основной вклад в теорию кристаллической структуры заключается в развитии им концепции плотнейших упаковок шаров. В 1883 г. он впервые продемонстрировал гексагональную шаровую упаковку, наряду с кубической, которая была известна и раньше. Как нам теперь известно, в кубической и гексагональной плотно упакованных структурах кристаллизуется большинство металлов. В следующем году он переходит к задаче построения структуры из шаров двух размеров. В этой замечательной работе ему удалось предсказать структуры хлоридов натрия, цезия и сульфида цинка (сфалерита), которые оказались впоследствии действительно существующими.

Итак, к началу XX в. теоретическая кристаллография достигла высочайшего уровня развития в понимании законов строения кристаллического вещества. Параллельно шло накопление громадного эмпирического материала, относящегося к связям между химическим составом и кристаллической структурой. Ряд крупных исследователей, работавших в этом направлении в конце прошлого и начале нынешнего века, должен быть назван в анализе истории этого периода химической кристаллографии.

В 1889—1890 гг. голландец И. В. Ретгерс устанавливает носящее его имя правило, согласно которому удельный вес, или удельный объем, изоморфной смеси является аддитивной функцией ее состава (объем смешанного кристалла линейно зависит от его состава). С помощью этого правила он сумел обнаружить случаи изодиморфизма—образования двух ограниченных рядов смешанных кристаллов между кристаллами с разной структурой.

В 1893 г. выходит «Физическая химия кристаллов» Андрея Еремеевича Арцруни (1847—1898)—армянского ученого, работавшего в Германии. В книге три части: I. Полиморфизм; II. Изоморфизм; III. Морфология. Арцруни на основе сопоставления огромного фактического материала установил изоморфные ряды химических элементов, следуя по пути, намеченному ранее Митчерлихом и Менделеевым. По мнению В. И. Вернадского, «эта работа является монументальным памятником совершенно исключительного владения печатным материалом» [3]. Еще более грандиозен фундаментальный труд знаменитого немецкого кристаллографа Пауля Грота (1843—1927)—его пятитомная «Химическая кристаллография», начатая в 1906 г. и законченная в 1919 г. Это настоящая энциклопедия кристаллографических знаний, накопленных к началу нашего века. П. Гроту принадлежит определение понятия морфотропии как закономерного изменения структуры при изменении состава в некотором гомологическом ряду соединений. Он сформулировал также эмпирическое правило о соотношении между составом и симметрией кристаллов: высокая степень симметрии кристаллического строения связана с простотой химического состава. Так, большинство твердых простых веществ принадлежит к кубической, гексагональной или тригональной системам.

К выводу о том, что с «упрощением состава вообще связано повышение симметрии», пришел и Е. С. Федоров. В 1901 г. он обосновал так называемый закон кристаллографических пределов, согласно которому «мир кристаллов распадается на два

царства», ведущих начало от кубического или гексагонального прототипа. Обоснование этого положения может быть сделано сейчас на базе принципа плотнейших шаровых упаковок.

В период своей работы в Московском университете, с 1890 по 1911 г., В. И. Вернадский (1863—1945) преподавал курсы минералогии и кристаллографии. При вступлении в должность приват-доцента в 1890 г. он произнес речь «О полиморфизме как всеобщем свойстве материи», в которой подчеркнул и расширил понимание полиморфизма, заложенное Франкенгеймом. Ему принадлежит оригинальный труд «Основы кристаллографии» (1903 г.), в котором особое внимание современного исследователя может привлечь великолепный очерк истории кристаллографии вообще и в частности химической кристаллографии. В работах 1908—1910 гг. он едва ли не впервые обращает внимание на структурную роль поверхностной энергии кристалла. В 1910 г. он выступает со знаменитой речью «О парагенезисе химических элементов», в которой дает свои ряды изоморфных элементов, особо подчеркивая их зависимость от температуры и давления. Изучая структурную химию алюмосиликатов в 90-х годах прошлого века, В. И. Вернадский выдвинул гипотезу так называемого «каолинового ядра», основной идеей которого было представление об одинаковой кислотной роли и одинаковой координации кремния и алюминия в структурах породообразующих минералов. Эта гипотеза была блестяще подтверждена в дальнейшем рентгеноструктурными определениями атомного строения алюмосиликатов [7].

Заканчивая обзор основных достижений химической кристаллографии, уместно напомнить о завершающем труде Е. С. Федорова (1910 г.), посвященном разработке кристаллохимического анализа. Согласно замыслу Федорова, тщательное измерение углов между гранями при правильной установке кристалла дает возможность определить тип решетки Браве и химический состав вещества, пользуясь справочными данными. Последние были сведены в монументальном труде «Царство кристаллов», вышедшем в свет в 1920 г., после смерти ее автора. Это было уже после переворота в кристаллографии, совершенного открытием дифракции рентгеновских лучей, но по своему духу кристаллохимический анализ еще целиком принадлежал прошлому — периоду химической кристаллографии [8].

Ученики Е. С. Федорова под руководством А. К. Болдырева (1883—1946) сделали попытку упростить кристаллохимический анализ, превратив его в гониометрический метод определения вещества. Однако поиски в этом направлении привели тех же исследователей в 1938—1939 гг. (А. К. Болдырев, В. И. Михеев (1912—1956)) к созданию рентгенометрического диагноза неизвестных веществ, который был новым и радикальным решением проблемы. Такое решение могло появиться только в рамках кристаллохимического этапа развития науки о строении кристаллического вещества.

## **Кристаллохимия [XX в.]**

В 1903 г. в «Основах кристаллографии» В. И. Вернадский отметил, что хотя большинство крупных кристаллографов были убежденными сторонниками атомистического мировоззрения, представление об атомной структуре кристаллов оставалось еще в начале нашего века лишь гипотезой. Однако в это время уже был открыт электрон, началось изучение атомного ядра, возникла квантовая модель атома.

Новую эпоху в изучении строения кристаллического вещества начало обнаружение в 1912 г. немецким физиком Максом Лауэ и его учениками П. Книппингом и В. Фридрихом дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой. Простой и замечательный опыт Лауэ, в постановке которого принципиальную роль сыграли идеи кристаллографов о пространственных решетках кристаллов, показал сразу, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами и что кристаллы действительно построены как трехмерные атомные решетки.

Для опытов Лауэ выбрал кристаллы медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  триклинной сингонии, обладающие только центром симметрии. Поэтому рентгенограмма получилась сложной и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла.

Но в том же 1912 г. Вильям Лоуренс Брэгг (1890—1972) в Англии повторил опыт Лауэ, взяв кристаллы высокой симметрии, сначала сфалерит  $\text{ZnS}$ , а затем поваренную соль  $\text{NaCl}$ . На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответ-

ствует симметрии кристалла. Более того, в том же году был найден и на следующий год опубликован простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как формула Брэгга — Вульфа. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Г. В. Вульф (1863—1925). Так, всего через несколько месяцев после открытия Лауэ был найден способ расшифровки рентгеновских снимков. А уже через два года создатель первого рентгеновского спектрометра, отец и соавтор В. Л. Брэгга, Вильям Генри Брэгг (1862—1942) смог сказать, что теперь «стала доступной рассмотрению архитектура кристаллов. Кристаллография больше уже не обязана опираться только на внешнюю форму кристаллов, а может основываться на точных сведениях о расположении атомов внутри кристалла» [9].

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок. Это позволило В. Л. Брэггу предложить первую систему эффективных радиусов атомов для половины элементов. Почти сразу же стало ясно, что она едва ли может быть универсальной, так как размеры электроположительных атомов в этой системе были больше, чем электроотрицательных. Это вступало в противоречие с электростатической теорией химической связи, созданной в 1916 г. немецким физико-химиком Вальтером Косселем (1888—1956). Он возродил через 100 лет электрохимическую теорию Я. Берцелиуса (1818 г.), предложив модель, согласно которой электронные оболочки атомов приобретают в кристаллах конфигурацию соседнего инертного газа и при этом электроположительные атомы отдают свои валентные электроны, заряжаясь положительно, а электроотрицательные атомы принимают их, заряжаясь отрицательно. Поэтому можно было ожидать, что анионы должны быть крупнее катионов.

Действительно, в том же 1920 г. А. Ланде удалось найти геометрический способ определения радиусов ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом.

К тому времени ионная модель получила мощную поддержку в работах известного немецкого физика Макса Борна (1882—1970), который вместе с Ланде в 1918 г. нашел способ расчета энергий сцепления ионов в кристаллах щелочных галогенидов типа NaCl или CsCl.

Эти успехи теоретической мысли привели к дальнейшей разработке ионной модели кристаллохимиками. Сначала норвежский геохимик и кристаллохимик Виктор Морниц Гольдшмидт (1888—1947) определил наряду с атомными радиусы большинства ионов эмпирическим путем (1926 г.), а потом независимо от него американский химик и кристаллохимик Лайнус Полинг (род. в 1901 г.) вывел систему радиусов ионов теоретически на основе квантовой механики атома и рентгеноструктурных данных. Обе системы хорошо совпали между собой и с более ранними определениями ионных радиусов Ланде. Это согласование независимых подходов явилось сильнейшим аргументом в пользу объективного характера эффективных ионных радиусов, которые надолго вошли в качестве основного элемента в аппарат теоретической кристаллохимии.

Эффективные ионные радиусы описывают ионы как жесткие недеформируемые сферы, силовое поле вокруг которых имеет центральную симметрию. Если ион находится в позиции, не обладающей центром симметрии, или подвергается односторонним внешним воздействиям, то должна происходить деформация электронных оболочек иона. Представления о таких деформациях или поляризуемости ионов были введены физиками в 20-х годах (М. Борн, В. Гейзенберг) и вошли в кристаллохимию после серии работ К. Фаянса (1924 г.), Ф. Гунда (1925 г.) и Л. Полинга (1927 г.). Фаянс, в частности, указал на укорочение межатомных расстояний при сильной поляризуемости ионов; Гунд объяснил образование молекулярных и слоистых структур у соединений с сильно поляризующимся анионом понижением энергии решетки за счет энергии поляризации аниона, находящегося в таких структурах в низкосимметричном окружении.

В целой серии блестящих работ (1925—1932) В. М. Гольдшмидт изучил на основе концепции ионных радиусов закономерности морфотропии, полиморфизма и изоморфизма. Он дал геометрические правила устойчивости структурного типа, указал на важную роль поляризуемости ионов и выяснил критерии изоморфизма на базе большого эмпирического материала. Ему принадлежат первые правила распределения

химических элементов в процессах кристаллизации, а также формулировка основного закона кристаллохимии: структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Еще раньше, в 1922 г., основной закон кристаллохимии в близкой формулировке и в статье под тем же названием дал признанный глава советской школы кристаллографов Алексей Васильевич Шубников (1887—1970).

Не меньшую роль в те же годы сыграли в становлении кристаллохимии замечательные идеи Л. Полинга. В 1928 г. он вводит принцип максимального перекрытия валентных орбиталей, представление о валентном состоянии атома и гибридизации его валентных орбиталей. Это позволило объяснить конфигурацию ближайших окружений атома в кристалле, в частности тетраэдрическую конфигурацию углерода. Так, через 150 лет после идеи Гаюи о полиэдрической форме первичных частиц научная мысль снова вернулась к ней на совершенно новом уровне.

В 1929 г. Полинг формулирует свои знаменитые пять принципов строения ионных кристаллов. В 1932 г. он предложил удобную характеристику свойств атома в молекуле или кристалла — электроотрицательность атома, с помощью которой удалось найти способ описать промежуточные между предельно ионными и предельно ковалентными химические связи и кристаллические постройки. Тем самым он связал между собой электростатическую модель В. Косселя и одновременно высказанную видным американским физико-химиком Гербертом Льюсом (1875—1946) идею об образовании ковалентной связи парой электронов с противоположными направлениями спинов. Развивая далее теорию плотнейших упаковок Барлоу, Полинг придумал широко распространенный сейчас метод построения структурных моделей, который, по словам акад. Н. В. Белова, «как раз фиксирует внимание зрителя на двух сортах пустот плотнейшей упаковки и узорах заселения их» [10]. Центры анионов, окружающих катион, соединяют прямыми линиями и получают многогранные (обычно тетраэдрические и октаэдрические) модели пустот между шарами. Затем модель структуры строится из сочетаний таких тетраэдров и октаэдров (или более сложных фигур).

Теоретические построения Гольдшмидта и Полинга базировались на энергетическом фундаменте, на принципе минимума потенциальной энергии сцепления частиц в кристалле. Достаточно привести следующие слова Полинга для иллюстрации этого положения: «Едва ли следует удивляться тому, что кристаллическое вещество вообще является довольно плотно упакованным агрегатом из атомов и ионов, так как благодаря ван-дер-ваальсовым, кулоновским и другим взаимодействиям наиболее стабильными являются структуры, в которых межатомные расстояния имеют минимальные возможные значения» [11].

Энергетический подход к структуре и свойствам кристалла получил особое развитие в кристаллохимических трудах выдающегося советского геохимика и минералога А. Е. Ферсмана (1883—1945). Пользуясь приближенным уравнением энергии ионного кристалла, введенным в 1933 г. советским кристаллохимиком и термохимиком А. Ф. Капустинским (1906—1960), он разделил энергию решетки на аддитивные характеристики ионов — энергетические коэффициенты (ЭКи). С помощью ЭКов, которые обнаруживают отчетливые периодические зависимости в системе Менделеева, он надеялся провести детальный анализ энергетики природных процессов минералообразования. Ферсман много внимания уделил вопросам изоморфизма химических элементов, в частности вслед за Гольдшмидтом он обратил внимание на особое значение диагональных направлений в таблице Менделеева, вдоль которых относительно мало изменяются эффективные размеры атомов и ионов. Это положение известно сейчас под названием «закона диагоналей Гольдшмидта — Ферсмана». Впервые столь широко Ферсман применил представление об энергии решетки для анализа свойств кристалла, таких, как механическая, термическая прочность, растворимость и т. п. С достаточным основанием этого выдающегося ученого можно рассматривать как родоначальника новой ветви кристаллохимии — энергетической кристаллохимии [12].

Следует подчеркнуть, что и Гольдшмидт, и Ферсман, являясь также основателями другой новой науки XX в. — геохимии, придавали особое значение роли кристаллохимических принципов в познании геохимических законов распределения химических элементов в Земле и Космосе. Так, А. Е. Ферсман писал: «...Именно законы кристаллохимии и геохимии, как части космической химии, являются теми синтезирующими началами, которые сливают науки в одно общее русло...» [13].

Введенное Альфредом Вернером (1866—1919) в начале нашего века в химию комплексных соединений представление о координации было применено к кристаллическим соединениям в трудах швейцарского ученого Пауля Ниггли и его учеников (1915—1945 гг.). С тех пор стереохимия, которой посвящен обобщающий труд Ниггли (1945 г.) и которую он определил как науку об атомных объединениях, прочно связана с кристаллохимией. Анализируя выводы Ниггли, А. Е. Ферсман сделал, в частности, вывод о том, что «представление о сферических полях действия атомов и ионов есть лишь первое приближение к истине; по всей вероятности, эти поля частично полярны и анизотропны подобно самой кристаллической постройке и, вероятно, в будущем придется говорить о стереохимии не только соединений, но и самих атомов. Наиболее близки к сферической форме, очевидно, только ионы типа благородных газов» [13]. Справедливость этого предвидения можно оценить только сейчас, когда рентгеноструктурный анализ позволяет не только указать расположение атомов в пространстве, но и установить основные черты распределения электронной плотности в кристаллах [14].

Благодаря применению рентгеноструктурного анализа кристаллохимия достигла замечательных результатов в выяснении строения отдельных классов соединений. При этом может служить расшифровка структур и классификация силикатов — большого класса минералов и искусственных соединений. Первые определения структур силикатов принадлежали В. Л. Брэггу и его сотрудникам, а первая структурная классификация — Ф. Махачки (1928 г.). Л. Полинг блестяще подтвердил свои принципы строения ионных кристаллов расшифровкой структур сложных слоистых силикатов (1930 г.), а Э. Шибольд, В. Тэйлор и др., определили структурные мотивы каркасных силикатов — полевых шпатов, самых распространенных в земной коре минералов (1931—1933 гг.). С 1940-х годов к этой работе подключилась большая группа советских исследователей во главе с выдающимся кристаллохимиком Николаем Васильевичем Беловым (1891—1982). Ему принадлежит существенное дополнение к структурной химии силикатов с крупными катионами, так называемая «вторая глава кристаллохимии силикатов». Кроме того, Н. В. Белов привел к состоянию полной законченности представления о плотнейших упаковках атомов, зародившиеся почти 400 лет назад.

Вообще развитие кристаллохимии привело к существенному изменению содержания многих понятий, появившихся на заре химической кристаллографии. Примером является эволюция содержания понятия «изоморфизм». Как мы помним, Э. Митчерлих связывал образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) с равномерностью (собственно изоморфизмом) чистых компонентов. Позже стало ясно, что, во-первых, равномерность не обязательна для возникновения смешанности (изоморфизм) и, во-вторых, иногда кристаллы обладающие одинаковыми кристаллическими формами, не образуют изоморфных смесей. Это последнее явление стали называть гомеоморфизмом. Так, Ш. Мариньяк установил полное сходство форм  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  при несмесимости между ними. Д. И. Менделеев знал много случаев гомеоморфизма и указывал, в частности, на следующие примеры:  $\text{CdS}$  и  $\text{AgI}$ ,  $\text{CaCO}_3$  (арагонит) и  $\text{KNO}_3$  и т. д.

Рентгеноструктурный анализ дал свидетельства того, что и неродственные вещества, иногда даже и с различным количественным соотношением структурных единиц, могут кристаллизоваться в сходных структурах. Сейчас подобные случаи объединяются понятием изоструктурности (типичный пример: галит  $\text{NaCl}$ , периклаз  $\text{MgO}$  и галенит  $\text{PbS}$  со структурой типа  $\text{NaCl}$ ). В этом смысле и антиизоморфизм Гольдшмидта (пример:  $\text{ThO}_2$  со структурой флюорита и  $\text{Li}_2\text{O}$  со структурой антифлюорита) лучше называть антиизоструктурностью. Таким образом, под изоморфизмом сейчас понимают только образование смешанных кристаллов (твердых растворов замещения).

Отдельными путями развивалась кристаллохимия интерметаллических соединений и сплавов. Сложность здесь заключается в неприменимости в большинстве случаев простых правил валентности. Ряд важных обобщений в этой области связан с именами английского ученого В. Юм-Розери (1926—1930 гг.) и шведских исследователей А. Вестгрена и Г. Фрагмена (1926—1929 гг.). Они указали, что в интерметаллических соединениях со сходными структурами при совершенно различном стехиометрическом составе отношение числа валентных электронов к числу атомов постоянно: для  $\beta$ -фаз  $3/2$ , для  $\gamma$ -фаз  $21/13$ , для  $\epsilon$ -фаз  $7/4$ . Эти соединения иногда называют «электронными

«соединениями» Юм-Розери. Кроме того, Юм-Розери выдвинул правило, согласно которому число ближайших соседей в структуре простого вещества должно быть равно разности между числом электронов во внешней оболочке инертного газа (8) и номером группы периодической системы. Хотя это правило не имеет общего значения, оно объясняет существование структуры алмаза для элементов IV группы (координационное число в этой структуре 4), а также особенности структур элементов V (As, Sb, Bi) и VI и VII (Se, Te, I) групп.

Самостоятельную область представляет также органическая кристаллохимия. Первые шаги в этой области были сделаны еще в 30-е годы В. Г. и В. Л. Брэггами, Л. Поллингом, Р. Вайкоффом и другими исследователями. Первая кристаллохимическая классификация органических кристаллов принадлежит английскому кристаллографу и философу Джону Берналу (1901—1971).

В 40—50-е годы в работах советского кристаллохимика А. И. Китайгородского (1914—1985) окончательно оформляется теоретическая органическая кристаллохимия. В 1946 г. Китайгородский выдвинул принцип плотной упаковки молекул, согласно которому молекулы, ограниченные ван-дер-ваальсовыми радиусами, располагаются в кристалле по способу «выступ к впадине». Коэффициент плотности упаковки, выражающий отношение объема молекул к общему объему кристалла, в каждом конкретном случае приобретает максимальное значение. В 1955 г. Китайгородский сделал наблюдение, что молекулы чаще всего теряют в кристаллах собственные элементы симметрии (за исключением центра инверсии). В соответствии с принципом П. Кюри (элементы симметрии причин должны обнаруживаться в следствиях) потеря собственной симметрии практически всегда означает, что такой симметрии лишено окружение, в котором находится молекула. В 1961 г. А. И. Китайгородский разработал метод атом-атомных потенциалов для расчета энергии молекулярных кристаллов, который положил начало успешному развитию энергетической кристаллохимии.

Если до 40-х годов рентгеноструктурные исследования в основном подтверждали строение, которое приписывала молекулам органическая химия, то затем они стали ведущим способом определения пространственной структуры сложнейших органических молекул. Начало этому этапу было положено разгадкой строения стрихнина (Бийво, 1948 г.). Яркими примерами могут служить расшифровки строения пенициллина и витамина В-12 под руководством Дороти Ходжкин. Последнее исследование, на которое ушло 8 лет, было названо В. Л. Брэггом «сагой рентгеноструктурного анализа» [15].

В 1955 г. настала очередь белковых кристаллов. Вначале была расшифрована структура миоглобина, молекула которого состоит из 2500 атомов (Д. Кендрию), затем — энзима лизоцима (Д. Филлипс) и гемоглобина (М. Перуц), содержащего 10 000 атомов. Одним из решающих шагов в расшифровке структур белков был отказ Л. Поллинга (1951 г.) от целочисленной симметрии винтовых осей и предсказание им спиральной структуры полипептидных цепей. На этой основе и с помощью рентгенографических данных Д. Д. Уотсон и Ф. Х. Крик (1953 г.) предложили свою известную модель строения молекулы ДНК. По поводу этих впечатляющих достижений кристаллохимии веществ биологического происхождения В. Л. Брэгг сказал: «...когда я рассматриваю одну из таких моделей, мне очень трудно представить себе, что именно с помощью оптических принципов, лежащих в основе рентгеноструктурного анализа, удалось вскрыть все ее детали. Ведь первым успехом в применении этого метода полвека назад была расшифровка структуры поваренной соли» [15].

Структуры открытых еще в 1888 г. О. Леманом жидких кристаллов некоторых органических веществ, молекулы в которых расположены не хаотично, а частично упорядочены, интенсивно изучаются в последние десятилетия. Так, существенный вклад в понимание законов строения этих очень важных для современной технологии веществ был сделан советскими исследователями под руководством Б. К. Вайнштейна в 1967—1971 гг.

### **Важнейшие задачи современной кристаллохимии**

Не опасаясь впасть в ошибку, можно сказать, что основные эмпирические закономерности строения кристаллов из атомов, атомных групп и молекул уже выяснены. Однако это не означает, что работа над уточнением формулировок этих закономерностей

стей и их детализацией окончена, она продолжается и сейчас в различных областях химии, особенно в кристаллохимии комплексных, элементоорганических соединений и др.

Важной задачей по-прежнему остается рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, однако оно играет разную роль в различных направлениях кристаллохимии. Так, атомные структуры громадного большинства минералов уже определены, создана их структурно-кристаллохимическая систематика. То сравнительно небольшое число новых минералов, которые открываются в мире ежегодно, довольно быстро поступают в рентгеноструктурные лаборатории, где их структуры определяют с высокой точностью. С другой стороны, все большую роль в структурной минералогии приобретает уточнение деталей строения ранее уже изученных минералов с целью найти признаки условий их происхождения, роста и посткристаллизационного изменения (структурный типоморфизм).

Напротив, в химии искусственных соединений, органических и неорганических, а также веществ биологического происхождения структурные определения остаются не менее, а более актуальными, чем некоторое время назад. Это особенно относится к атомной структуре белков, нуклеиновых кислот, вирусов, витаминов и т. п.— основных структурных единиц живой природы. Знание их структуры позволяет расшифровать механизм функционирования этих молекул в организмах [16].

Чрезвычайная сложность объектов современной структурной кристаллохимии стимулировала совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов. Это привело к реальной возможности перейти к решению задачи гораздо более сложной, чем определение координат атомов,— установлению характера распределения электронной плотности в кристаллах. На этой базе возникает экспериментальная квантовая химия твердого тела. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в десятках кристаллов разной степени сложности и разной природы [14].

Все более глубокое проникновение в законы внутреннего строения кристаллов позволяет осуществлять направленный синтез веществ, в том числе в форме монокристаллов, с заранее заданными полезными для практики свойствами. Широкое внедрение основанной на кристаллохимических знаниях новой технологии позволяет с полным правом называть наш век «веком монокристаллов».

Особое значение приобретает в последнее время кристаллохимическое изучение поведения твердых веществ в экстремальных условиях — при высоких или, наоборот, низких температурах и давлениях. Так в наши дни возникает кристаллохимия высоких температур и давлений, которая обобщает специфический характер реакции кристаллического вещества на внешние воздействия [17].

Наконец, развитие аппарата энергетической кристаллохимии позволяет перейти к решению задачи количественного описания и объяснения в терминах межатомных взаимодействий таких классических проблем кристаллохимии, как проблемы изоморфизма и полиморфизма [18]. Первые успехи в этом направлении уже достигнуты главным образом усилиями советских исследователей. В свою очередь прогресс в этих направлениях обеспечивает необходимый фундамент для выяснения законов распределения вещества между фазами в процессах кристаллизации, сначала в условиях достижения равновесия, а затем и в ходе зарождения и роста кристаллического индивидуума.

Очевидно, что создание таких количественных моделей является основной целью кристаллохимии, призванной познать природу связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов. Можно смело утверждать, что теперь в целом видны пути к достижению этой цели. Доказательством этого может служить, например, быстрый успех [19] в развитии методов теоретического предсказания структур и свойств кристаллов с помощью ЭВМ.

#### Литература

1. Кеплер И. О шестиугольных снежинках. М.: Наука, 1983.
2. Шубников А. В. У истоков кристаллографии. М.: Наука, 1972.
3. Вернадский В. И. Основы кристаллографии. М., 1903.

4. Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1937.
5. Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981.
6. Менделеев Д. И. Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Урусов В. С. Современный взгляд на значение ранних работ В. И. Вернадского по кристаллографии и кристаллохимии.— Геохимия, 1983, № 3.
8. Шафрановский И. И. История кристаллографии, XIX век. Л.; Наука, 1980.
9. Шаскольская М. П. Очерки о свойствах кристаллов. М.: Наука, 1978.
10. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
11. Паулинг Л. (Полинг). Природа химической связи. М.—Л.: Госхимиздат, 1947.
12. Урусов В. С. А. Е. Ферсман и энергетическая кристаллохимия минералов. Минералогич. журнал. Киев: Наукова думка, № 5, 1983.
13. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. I. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1937.
14. Электронная кристаллохимия. Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия. Т. 20, М., 1986.
15. Брэгг В. Л. Рентгеновская кристаллография.— В кн.: Физики о физиках. Твердое тело. Структура и свойства. М.: Знание, 1970.
16. Вайнштейн Б. К. Кристаллография сегодня.— Кристаллография, 1982, т. 27, вып. 6.
17. Урусов В. С., Пуцаровский Д. Ю. Проблемы кристаллохимии высоких давлений и температур.— В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986.
18. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
19. Урусов В. С., Дубровинский Л. С. Теоретическое моделирование кристаллических структур минералов.— Вестн. МГУ, сер. 4, 1985, № 5.

## ИТАЛЬЯНСКАЯ АКАДЕМИЯ СОРОКА

Ю. Х. КОПЕЛЕВИЧ, Е. П. ОЖИГОВА [Ленинград]

В истории итальянской науки важное место занимает Национальная академия наук, или Академия сорока. Создание ее связано с именем выдающегося математика и инженера А.-М. Лорня (1735—1796).

Антон (Антонно) Мариа Лорня — один из наиболее крупных итальянских ученых XVIII в.— отличался глубокими и разносторонними познаниями. К сожалению, сведений о нем сохранилось немного, и к тому же они противоречивы. Даже дата и место рождения ученого в разных источниках не совпадают. По-видимому, наиболее достоверными являются данные статьи Фердинандо Жаколи в «Библиографическом и историческом бюллетене», издававшемся принцем Бонкомпаньи [1]. Эти данные основываются главным образом на материалах венецианских архивов, где Жаколи обнаружил рукописи друга и горячего почитателя Лорня — Антонио Паравиа (1754—1828). Согласно Жаколи, А.-М. Лорня родился 22 октября 1735 г. в местечке Черее (Cerea) в провинции Верона, в семье лейтенанта кавалерии. Когда Лорня был еще ребенком, отца его перевели по службе в г. Книн в Далмации, находившейся тогда под властью Венеции. Мальчик легко научился хорватскому и иллирийскому языкам. Когда в Книн прибыл инспектор из Венеции генерал Карло Кантарини, Лорня стал у него переводчиком. Генерал заинтересовался мальчиком и через некоторое время отправил его учиться в Падуанский университет. В 1761 г. Лорня вступает в саперный полк, а через два года его направляют преподавателем математики в Военную школу в Вероне. В 1780 г. он стал ее начальником.

Среди сочинений Лорня (более 70 книг и статей) — «Физико-математические сочинения» (1770), «Теория нового вида исчисления» (1788), «Астрономо-геометрические принципы географии» (1789), работы по интегрированию дифференциальных и разностных уравнений, по теории рядов, о градуировании термометров, о причинах речных водоворотов, о навигации на веслах, о приготовлении селитры, о способе мелiorации земель в Мантуе, об исправлении поврежденных, причиненных реке По, о движении воды, об испытаниях сопротивления стен. Ряд сочинений Лорня был удостоен премий различных академий (Мантуи, Парижа и др.). В Петербургскую академию наук он послал работу о произвольных функциях, возникающих при интегрировании дифференциальных уравнений в частных производных [2]. Тема эта была предложена Я. Бернулли и объявлена в качестве конкурсной в 1789 г. Первую премию получило