

В. С. Урусов

**Теоретическая
кристаллохимия**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

B11 **В. С. Урусов**
Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов – М.: Книга по Требованию, 2012. – 275 с.

ISBN 978-5-458-32631-5

В учебнике, подготовленном в соответствии с программой, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР, на современном уровне систематически изложены основы теоретической кристалло-химии. Впервыедается исторический очерк развития химической кристаллографии и кристаллохимии. После описания важнейших для кристаллохимии свойств атомов и их связей в кристаллической структуре излагаются приемы описания атомного строения кристалла. Отдельные главы посвящены основным категориям кристаллохимии: морфотропии и структурной гомологии, полиморфизму и политипизму, изоморфизму.

ISBN 978-5-458-32631-5

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,

«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, кляксы, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Глава I

ОЧЕРК ИСТОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

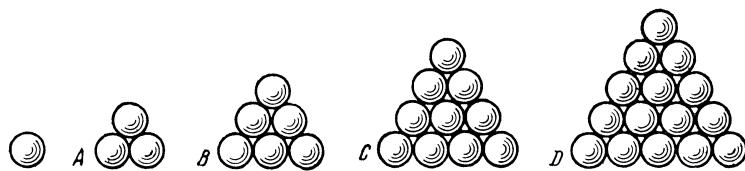
1. ИСТОКИ ОСНОВНЫХ ИДЕЙ (XVI—XVIII вв.)

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

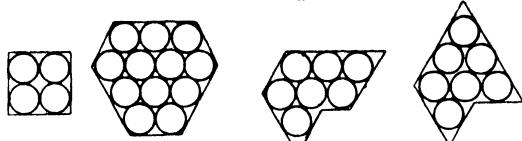
Лишь во времена эпохи Возрождения (XVI в.) появляются первые догадки о возможных способах внутреннего устройства кристаллов. По-видимому, впервые итальянский математик, философ и врач Джироламо Кардано (1501—1576) попытался объяснить часто встречающиеся в природе шестиугольные призматические формы кристаллов горного хрусталя тем, что они построены плотнейшими упаковками шарообразных частиц, каждая из которых имеет двенадцать ближайших соседей, в том числе шесть 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 шестиугольных снежинках» (1611), где, стараясь понять причины постоянства форм снежинок в виде шестиугольных звездочек, он закладывает основы геометрии плотнейших шаровых упаковок (рис. 1, а).

Впоследствии великие ученые разных стран — в Англии Р. Гук (1665), в Голландии Хр. Гюйгенс (1690), в России М. В. Ломоносов (1749) — многократно воскрешали гипотезы о строении кристаллов из плотно упакованных шаровых или эллипсоидальных частиц (рис. 1, б, в, г). К сожалению, сочинение М. В. Ломоносова «О рождении и природе селитры» (1749), 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 шестиугольная форма кристаллов калиевой селитры вызвана плотнейшим расположением шаровых корпускул, из которых они состоят. Можно лишь поражаться теперь глубине этих предвидений, особенно если учесть, что еще долгое время не существовало доказательств верности атомистической гипотезы и только в нашем веке принцип плотнейших шаровых упаковок стал краеугольным камнем современной кристаллохимии.

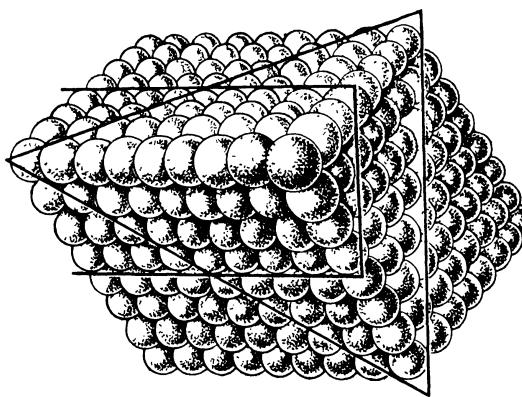
Интересны краткие высказывания Исаака Ньютона (1643—1727) о строении кристаллов в его «Оптике» (1704): «...нельзя ли предположить, что при образовании... кристалла частицы не толь-



а

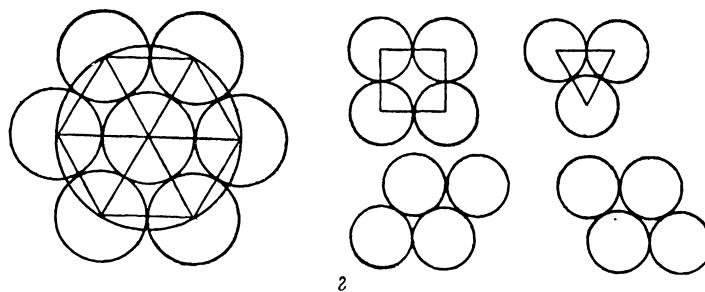


б



б

Рис. 1. Плоские укладки шаров, по И. Кеплеру, 1611 (а). При наложении группы А на В, В на С и т. д. таким образом, чтобы верхний шар оказался между тремя нижними, получается плотнейшая кубическая упаковка. Сложение кристаллов разной формы из элементарных шариков, по Р. Гуку, 1665 (б). Структура кальцита, составленная из сплющеных сфероидов, по Х. Гойгенсу, 1690 (в). Шаровые укладки, по М. В. Ломоносову, 1749 (г)



г

ко установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении». А следующие слова свидетельствуют о том, что Ньютон с удивительной прозорливостью предугадал современные представления о силах химического сродства: «Я бы... заключил из сцепления частиц кристалла о том, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении и производит на малых расстояниях... химические действия, но не простирается со значительным действием на большие расстояния».

Прежде чем перейти к изложению идей признанного создателя структурной теории в кристаллографии Р. 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 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». 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. Следует вспомнить и о взглядах шведского химика и минералога Торберна Боргмана (1735—1784) на строение кристаллов. Он считал, что все кристаллы построены из одинаковых исходных форм, геометрически подобных спайному ромбодру кальцига, которые, однако, не связывал с формами элементарных частиц.

Накапливающиеся в течение двух столетий представления о внутренней структуре кристаллов подводят к созданию в конце XVIII в. развитых теоретических основ химической кристаллографии.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (XIX в.)

Рождение научной кристаллографии произошло в конце XVIII в., когда в 1783—1784 гг. французские ученые Жан Ромэ-де-Лиль (1736—1790) и Рене Жюст Гаюи (1743—1822) сформулировали первые законы кристаллографии. Ромэ-де-Лиль вновь открыл забытый более чем на сто лет закон постоянства гранных углов Н. Стенона (1669). Его современному Гаюи принадлежат открытие закона рациональных отношений параметров и введение

в науку о кристаллах идей симметрии, которые составляют основу современной кристаллографии.

Но в нашем очерке истории кристаллохимии большее внимание следует уделить другим идеям Гаюи, а именно его представлениям о внутреннем строении кристалла. Вывод Гаюи, сделанный им из систематических наблюдений над спайностью (о сложении каждого кристалла, как из кирпичиков, из совокупности мельчайших параллелепипедов, равных между собой и смежных по граням), предшествовал более поздней теории решетчатого строения кристаллов. Такие параллелепипеды Гаюи считал «ядрами», или «интегрирующими молекулами» кристалла (рис. 2).

Впоследствии Гаюи пришел к заключению о том, что каждое вещество характеризуется своей, свойственной только ему, формой интегрирующей молекулы, т. е. своим строением. По словам

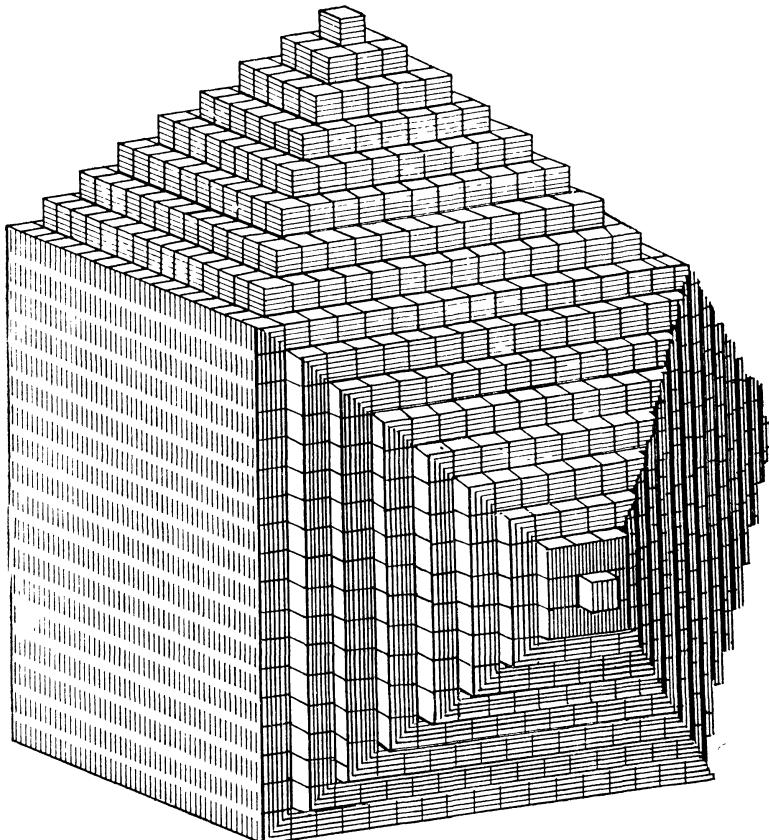


Рис. 2 Построение ромбододекаэдра из кубических интегрирующих молекул, по Р. Ж. Гаюи, 1783

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».

Законы Гаюи (о рациональных отношениях параметров и постоянстве форм кристалла для данного вещества) соответствовали закону простых целочисленных отношений Джона Дальтона (1766—1844)¹ и положению Жозефа Пруста (1754—1826) о постоянстве состава каждого химического соединения (1801—1802), с которых начинается научная атомистика в химии. В знаменитом споре между Ж. Прустом и Клодом Луи Бертолле (1748—1822), длившемся семь лет (1801—1808 гг.), Р. Ж. Гаюи решительно стоял на стороне первого.

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, что кальцит, железный шпат (карбонат железа — сидерит) и жемчужный шпат (карбонат марганца — ро-дохрозит) имеют одинаковые кристаллические формы, а очень близкие по составу кальцит и арагонит — разные. В ответ на подобные возражения Гаюи (1811) приводил следующие аргументы: он полагал, что сидерит приобретает чужую форму (форму кальцита), образуя псевдоморфозы, т. е. замещая последний, а арагонит кристаллизуется в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция.

Однако время показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Через несколько лет в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчеллих (1794—1863). В 1819 г. он открыл изоморфизм, а в 1821 г. — полиморфизм. Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот (K₂HPO₄, K₂AsO₄, NH₄H₂PO₄), 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) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами. Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежу-

¹ Неоспоримо влияние Гаюи на Дальтона, открывшего закон целых чисел в химии (1808 г.) и бывавшего прежде на лекциях Гаюи в Париже.

точного (между чистыми компонентами) состава. Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгарди, 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 эти ученые, как и Гаюи, полагали, что одинаковые кристаллические формы карбонатов (кальцита CaCO_3 , сидерита FeCO_3 , смитсонита ZnCO_3 и рохохрозита MnCO_3) обусловлены тем, что в них имеется некоторое количество карбоната кальция, сообщающего свою форму другим минералам. И только Э. Митчерлих сумел правильно оценить значение этих фактов. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем изоморфных рядов. Его учитель Якоб Берцелиус (1779—1848) назвал открытие изоморфизма важнейшим достижением со временем создания учения о количественных отношениях элементов в соединениях.

Будет, однако, справедливым упомянуть о предшественнике Митчерлиха, минералоге И. Н. Фуксе (1774—1856), который в 1815 г. ввел представление о «замещающем элементе», считая, например, железо заместителем кальция в составе геленита. Он же обратил внимание на совпадение кристаллических форм ряда ромбических карбонатов — арагонита CaCO_3 , стронцианита SrCO_3 , витерита BaCO_3 и церуссита PbCO_3 , а также большое сходство кристаллов сульфатных минералов — барита BaSO_4 , це-лестина SrSO_4 и англезита PbSO_4 .

В 1821 г. Э. Митчерлих открыл и доказал экспериментальным путем (на примере фосфорнокислого натрия) явление полиморфизма — существование различных кристаллических форм одного и того же вещества, а в 1823 г. 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 минералогам 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 (Гайдингер). После того как были обнаружены примеры «триморфизма», «тетраморфизма», Я. Берцелиус ввел термин «полиморфизм» (многоформенность). Он же предложил называть полиморфизм химических элементов аллотропией (1841).

После открытий Э. Митчерлиха начинается бурное развитие новых направлений в химической кристаллографии. Согласно закону, сформулированному им, 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 в 1826 г. немецкий кристаллограф И. Гессель обнаруживает гетеровалентный

изоморфизм в группе плагиоклазов (альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Однако эта находка, как и вывод им 32 видов симметрии кристаллов (1830)¹, была надолго забыта и обнаружена 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 плагиоклазов, пироксенов и амфиболов (1865, 1871).

Значительный вклад в историю изучения изоморфизма внесла кандидатская (студенческая) диссертация великого русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907) «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855—1856). В ней даются критическая сводка всей предыдущей литературы по изоморфизму и оценка значения открытых изоморфизма и полиморфизма: «Труды Митчеллиха привели в одно стройное целое всю общность сведений о согласии кристаллической формы и химического состава».

Эта работа Д. И. Менделеева была подготовительной перед открытием им Периодического закона. Действительно, таблица 1 диссертации, показывающая соотношение между изоморфизмом и удельными объемами, содержит следующие группы элементов, изоморфных друг другу: Mo, W, S, Se; Ir, Pt; Bi, As, Sb, P; Ti, Sn; (в рутиле TiO_2 и кассiterите SnO_2); Ca, Sr, Ba, Pb (в арагоните CaCO_3 ; стронцианите SrCO_3 , витерите BaCO_3 и це-рассите PbCO_3) и т. п. Большая часть этих групп, намеченных ранее Т. Грэмом (1847), в дальнейшем вошла в группы Периодической системы элементов. Интересно также наблюдение Д. И. Менделеева, что удельные объемы² 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 собой (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).

Д. И. Менделеев и позже рассматривал изоморфизм как одну из важнейших и объективных мер сходства химических элементов (см. гл. 15 восьмого издания «Основ химии», 1905 г.). В этой работе Д. И. Менделеев вводит понятие о «химическом попарном

¹ За четыре года до него вывод видов симметрии кристаллов был осуществлен М. Л. Франкенгеймом (1826), но был также забыт и вошел в науку только после работ А. В. Гадолина (1869).

² Удельный объем — отношение эквивалентного веса к удельному весу

замещении» (например, $Al+Ca$ вместо $Si+K$). Рассматривая ряд окислов, расположенных в порядке усиления кислотных свойств:

K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , он заключает: «...при замещении группами сумма тел, стоящих по краям, замещается суммою тел, заключающихся между ними», т. е. в своих наблюдениях Менделеев очень близко подошел к пониманию природы гетеровалентного изоморфизма.

Открытие Митчерлихом полиморфизма получило широкое обобщение в недолго забытых, к сожалению, трудах немецкого кристаллографа Морица Людвига Франкенгейма (1801—1869). В 1835 г. вышла его монография «Учение о сцеплении», в которой он особое внимание уделяет явлениям полиморфизма и изоморфизма¹. По оценке В. И. Верниадского, «уже Франкенгейм заметил, что полиморфизм есть чрезвычайно распространенное свойство тел. Он вновь придал силу идее Гаю, 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».

Нельзя не упомянуть также, что в самом начале своей научной деятельности 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 1848 г. Пастер опубликовал свою работу «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 дисимметрии, которое он сделал, изучая правые и левые кристаллы винной кислоты. Он объяснил структурную природу изомерии молекул, а также обнаружил принципиальное различие в дисимметрии кристаллов неорганического и органического происхождения: первые всегда имеют равное количество правых и левых форм, вторые — преимущественно одну из форм (обычно — левую).

Признавая основополагающую роль законов, предложенных Гаю, нельзя не заметить, что содержание этих законов сильно изменилось и развитие науки шло по пути отказа от первоначальных формулировок этих законов. Выше мы видели это на судьбе положения Гаю о том, что каждому химическому веществу соответствует характерная только для него кристаллическая форма. Оно претерпело радикальные изменения и приобрело современное содержание под влиянием открытых изоморфизма и полиморфизма, а также проявления изомерии молекул в кристаллах.

Столь же существенно были переработаны последователями Гаю его представления о сложении кристалла из «интегрирую-

¹ В 1836 г. Френкенгейм впервые обнаружил явление эпитаксии — нарастание кубических кристаллов йодистого калия на плоскости спайности {100} слюды.

ших молекул». Впервые 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. Французский физик Андре Ампер (1755—1836) утверждал, что «молекулы» Гаюи указывают на расположение в пространстве атомов. Статья Л. Зеебера (ученика К. Гаусса) «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. Недостаточно внимания привлекла к себе и упоминавшаяся уже ранее монография М. Л. Франкенгейма (1835), 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 Габриэль Делафос (1796—1878) вводит представление о кристаллических решетках. Как и его предшественники Л. Зеебер и М. Л. Франкенгейм, Г. Делафос отходит от концепции Гаюи о кристаллической постройке, сплошь заполненной материяй, и рассматривает раздельно атомы и молекулы и их геометрическое расположение в кристаллах.

В 1850 г. 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 введены им в теоретическую кристаллографию). Симметрические преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были применены во внимание.

В 1890 г. великий русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919) и почти одновременно и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис (1853—1928) вывели 230 пространственных групп — 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических

структур. Передовые ученые разных стран (П. Гrot, В. И. Вернадский и др.) сразу оценили выдающееся значение этих работ. В. И. Вернадский писал о теории пространственных групп Федорова за 10 лет до открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами, принесшего триумф этой теории: «Победа теории строения кристаллов, ее развитие принадлежат нашему времени; она проникает и перерабатывает все открываемые явления». Е. С. Федоров думал, что применение пространственных групп начнется не ранее, чем через 100 лет после их открытия. Однако уже через два десятилетия с появлением рентгеноструктурного анализа были подтверждены основные положения федоровской теории структуры кристаллов, и она сделалась основным орудием в расшифровках реальных структур.

Через четыре года (1894) английский ученый В. Барлоу опубликовал свой вывод пространственных групп. Однако основной вклад в теорию кристаллической структуры заключается в развитии им концепции плотнейших упаковок шаров. Еще в 1883 г. он впервые продемонстрировал гексагональную плотнейшую шаровую упаковку наряду с кубической, которая была известна и раньше. В следующем году он переходит к задаче построения структуры из шаров двух размеров. В этой работе ему удалось предсказать структуры хлоридов натрия, цезия и сульфида цинка (сфалерита). Хотя с критикой этой гипотезы выступили такие видные ученые, как Л. Зонке и лорд Кельвин, она выдержала испытание временем.

Итак, к началу ХХ в. теоретическая кристаллография достигла высокого уровня развития в понимании законов строения кристаллического вещества. Параллельно шло накопление эмпирического материала, относящегося к связям между химическим составом и кристаллической структурой. Назовем ряд крупных исследователей, работавших в этом направлении в конце прошлого и начале нынешнего века.

В 1889—1890 гг. голландец И. В. Ретгерс устанавливает правило, носящее его имя, 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. Книга состоит из трех частей: I. Полиморфизм; II. Изоморфизм; III. Морфотропия. Арцруни на основе сопоставления огромного фактического материала установил изоморфные ряды химических элементов, следя по пути, намеченному ранее Э. Митчерлихом и Д. И. Менделеевым. По мнению В. И. Вернадского, «эта работа является монументальным памятником совершенно исключительного владения печатным материалом». Еще более грандиозен фундаментальный труд знаменитого немецкого