

ДУНКАН МАК-БОННЕЛЬ  
ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В АПАТИТАХ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 1 XII 1938)

Некоторые данные, содержащиеся в моих статьях (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), а также в работе, напечатанной мною совместно с д-ром Грунером (<sup>3</sup>), к сожалению получили неправильное истолкование в одном из последних номеров ДАН (<sup>4</sup>). Каковы бы ни были источники происшедшего недопонимания, я считаю необходимым высказать свои взгляды с полной ясностью и указать на слабые стороны аргументации, которая легла в основу попытки опровергнуть часть моих более ранних заключений.

Борнеман-Старынкевич выступает против гипотезы, постулирующей замещение кальция углеродом в структуре апатита, хотя существование такого типа замещения было доказано на основании опубликованных данных анализа трех минералов: эллестедита (<sup>2</sup>), франколита (<sup>4</sup>) и даллита (<sup>5</sup>). Еще один, более поздний анализ франколита из Девона также указывает на существование подобного типа замещения (результаты этого анализа будут опубликованы позднее). Вещественного материального доказательства точности произведенных анализов конечно привести невозможно, следует однако принять во внимание, что эта работа была произведена тремя различными аналитиками. Тот, кому знакомы имена американских химиков, не может не считаться с опытностью и мастерством, которыми отличаются д-р Р. Б. Эллестед (лаборатория анализа пород, университет в Миннесоте, анализ эллестедита и франколита), фирма Леду и Ко, Нью-Йорк (анализ даллита) и д-р Э. Б. Санделль (отделение аналитической химии университета в Миннесоте, анализ франколита).

Мы установили (<sup>3</sup>) далее, что атомы углерода образуют группы  $\text{CO}_3$ , размеры которых почти идентичны с размерами, найденными для этих групп в структурах кальцита и арагонита.

Борнеман-Старынкевич оспаривает эти сравнительно точные измерения, утверждая, что углерод неизвестен в качестве катиона. Однако катион в общепринятом определении есть не что иное, как ион, мигрирующий во время электролиза к катоду. Совершенно очевидно, что понятие «катион» утрачивает свой смысл, если атомы (или ионы) рассматриваются в пределах кристаллической решетки, и тот факт, что углерод неизвестен в качестве катиона, не имеет отношения к нашим выводам.

Для того, чтобы объяснить избыток  $\text{CO}_2$  по сравнению с тем количеством его, которое может занять положения фосфора в решетке, Борнеман-Старынкевич заключила, что в этих минералах присутствует водный раствор уголекислоты. Однако никаких доводов в пользу этого утверждения она не приводит. Было бы удивительно, если бы это оказалось верным

во всех четырех упомянутых случаях, в особенности в виду того, что каждый из этих минералов имеет совершенно различный парагенезис. Различна кроме того и их текстура: даллит и франколит волокнисты, элледит же не волокнист.

Помимо данных, полученных на минералогическом материале, замещение углерода кальцием было доказано в работе, произведенной мною совместно с другим автором (6). В ней приводятся 4 анализа, сделанных при участии четвертого аналитика, именно, д-ра В. Д. Армстронга (отделение физиологической химии, университет в Миннесоте).

Разбирая результаты, полученные д-ром Грунером и мною, Борнеман-Старынкевич заявляет, что существование ионов  $\text{CO}_4^{-4}$  также мало вероятно. Я принужден категорически возразить против того, что нами когда-либо высказывалась мысль о существовании ионов  $\text{CO}_4^{-4}$ . Я описывал группы  $\text{CO}_4$  как в нескольких своих личных работах, так и в работах, произведенных совместно с Грунером. Между ионом  $\text{CO}_4^{-4}$  и группой  $\text{CO}_4$  существует резкое различие. Если существование первого вообще возможно, то оно может иметь место только в электролитическом растворе, тогда как вторая была определена нами в условиях кристаллической решетки. Кроме того различие между ионом  $\text{CO}_4^{-4}$  и группой  $\text{CO}_4$  заключается в том, что группе  $\text{CO}_4$  нельзя приписать заряда какой бы то ни было величины. Мы можем в данном случае говорить лишь о координационном числе применительно к кристаллической решетке, следовательно приписывать нашей группе  $\text{CO}_4$  заряд, как это сделала Борнеман-Старынкевич, значит, лишить наши выводы всякого смысла.

Существуют гидроксильные группы и атомы фтора, и возможно, что они, как указывает Борнеман-Старынкевич, ассоциируются с теми тетраэдрами, которые содержат в центре углерод, но это в лучшем случае является только предположением, так как нет достаточных данных, оправдывающих отнесение групп гидроксила и атомов фтора к какому-либо определенному положению кислорода предпочтительно перед другими его положениями в пределах столь сложной структуры.

Чтобы объяснить строение франколита, Борнеман-Старынкевич в качестве предпосылки прибегает к гипотетической молекуле  $3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{F}, \text{OH})_2 = \text{Ca}_5\text{C}_3\text{O}_9(\text{F}, \text{OH})_4$ . Д-р Грунер и я уже показали, что тетраэдрическая конфигурация не является самой стабильной для углерода и что она вероятно существует лишь с большими ограничениями в соединениях специального типа. Допуская существование такой молекулы, необходимо также допустить существование соединения, тетраэдры которого имеют в центре атомы углерода. Это второе допущение неизбежно для того, чтобы получить соединение, обладающее структурой апатита, а соединение должно иметь апатитовую структуру, если предполагается, что оно изоморфно с другими апатитовыми молекулами.

Если наши выводы необоснованы, их следует оспаривать, либо оперируя новыми экспериментальными данными, либо давая нашим измерениям иное толкование, отвечающее основным положениям кристаллохимии.

Техасский университет.  
Аустин, Техас, США.

Поступило  
23 XI 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Mc Connell, Amer. Mineral., **22**, 977 (1937\*). <sup>2</sup> Mc Connell, *ibid.*, **23**, 1 (1938). <sup>3</sup> Gruner a. Mc Connell, Z. Krist., **97**, 208 (1937). <sup>4</sup> Борнеман-Старынкевич, ДАН, XIX, 253 (1938). <sup>5</sup> Mc Connell, Amer. Journ. Sci., **36**, 296 (1938\*\*). <sup>6</sup> Gruner, Mc Connell a. Armstrong, Journ. Biol. Chem., **121**, 771 (1937).

\* В рукописи ошибочно указано (1938).

\*\* В рукописи ошибочно указано (1936).