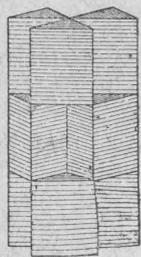


Н. В. БЕЛОВ

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В ГРУППЕ АПАТИТА

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 8 XII 1938)

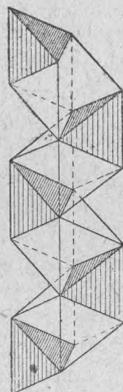
Я полагаю, что нет особой разницы между результатами Мак-Коннеля и Борнеман-Старынкевича (см. выше сообщение Мак-Коннеля), и таблицы последней с Si- и S-апатитами, а главное с Na и TR, очень хорошо дополняют таблицы первого, если принять во внимание больший ригоризм Борнеман, избегающей запятых внутри скобок и предпочитающей классическое понятие о конечных компонентах изоморфных рядов.



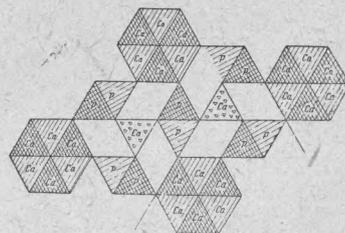
Фиг. 1.—Катионы Ca II.



Фиг. 2.—Катионы Ca I.



Фиг. 3.—Анионы PO<sub>4</sub>.



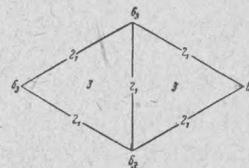
Фиг. 4.

Существенно расхождение в вопросе о взаимозамещаемости, с одной стороны, углерода и кальция и, с другой,—углерода и фосфора.

Я буду столь же категоричен (I wish to be emphatic), как и Мак-Коннель, утверждая, что группы CO<sub>3</sub> и CO<sub>4</sub> (не предпреля пока вопроса о существовании последней), в которых четырехвалентный катион C<sup>4+</sup> находится среди трех и соответственно четырех двухвалентных ионов O<sup>2-</sup>, всегда будут анионами (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> и (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>, безразлично, встречена ли подобная группа в растворе или в решетке. Существенен вопрос о кристаллохимической возможности возникновения такой группы.

Опыт преподавания систематики кристаллических структур показывает, что наилучшим методом изображения таковых являются паулинговские полиэдры. Они особенно хороши, когда требуется схватить основные черты структуры в первом, но уже достаточно глубоком приближении.

В паулинговских полиэдрах структура апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = (\text{CaI})_2 : (\text{CaII})_3 \text{P}_3 \text{O}_{12} \text{F}$  дается фиг. 1, 2, 3, 4, к которым прибавлена схема (фиг. 5) пространственной группы апатита  $C_{6h}^2$ . Для двух сортов катионов Ca (в первом приближении) координационные полиэдры одинаковы—это прямые трехгранные призмы. Призмы катионов CaII в виде тройных звезд располагаются вдоль 6-рней винтовой оси ( $b_3$ ) так, что одно ребро каждой призмы (общее для тройки) совпадает с этой осью. Вдоль оси тройки призм поворачиваются на  $60^\circ$  каждые полпериода по высоте так, что никакая призма не имеет с другой ни общей грани, ни основания. Совокупность призм, вытянувшихся вдоль 6-рней оси, можно рассматривать (фиг. 1) как бесконечный линейчатый катион  $(\text{Ca}_3\text{F})_\infty$ . Ионы галоида сидят на оси этого катиона. Призмы катионов CaI также вытянуты в бесконечные линейчатые катионы—колонки, но вдоль 3-них осей группы  $C_{6h}^2$ , причем на каждом уровне призмы сидят одиночками таким образом, что нижнее основание верхней призмы всегда является верхним основанием нижележащей призмы (фиг. 2). Два сорта колонок из призм CaI и CaII связаны между собою колонками из дискретных тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Колонки эти изображены на фиг. 3. Посреди такой колонки проходит двойная винтовая ось ( $z_1$ ). Совершенно подобные колонки из дискретных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  характерны для оливина  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , циркона  $\text{ZrSiO}_4$ , кванита  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а также для  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и др. Расположение ионов O в этих соединительных колонках не на двух, а на четырех уровнях делает то, что в колонках CaI и CaII призмы находятся на разных уровнях: ионы CaI на  $1/4$  периода выше (либо ниже) ионов CaII.



Фиг. 5.—Пр. группа  $C_{6h}^2$ . Центр симметрии на осях  $b_3$  и  $z_1$  в O и  $1/2$ C. Горизонтальные плоскости симметрии на высотах  $1/4$  и  $3/4$  C.

Вся схема строения апатита показана на фиг. 4, и легко видеть, что она является как бы наглядным воплощением знаков схемы пространственной группы  $C_{6h}^2$  (фиг. 5).

Мак-Коннелль совершенно прав, утверждая, что нет возможности (просто из стericких соображений) ввести группу  $\text{CO}_3$  вместо галоида на 6-рней оси и что, наоборот, весьма заманчиво ввести катионы  $\text{C}^{4+}$  в уже готовые тройки ионов O вдоль 3-них осей, где эти тройки являются основаниями призм, заключающих в себе катионы CaI. Однако (и Мак-Коннелль этого не учитывает) при подобном размещении групп  $\text{CO}_3$  необходимо считаться с двумя существенно различными возможностями. Если заместить в с e CaI на C, т. е. оставить все призмы пустыми и заселить в с e основания углеродом, что отвечает (с сохранением прежней симметрии решетки) замене  $1 \text{Ca}^{2+} \rightarrow 1 \text{C}^{4+}$ , то с кристаллохимической точки зрения все в порядке—при условии конечно компенсации происшедшего увеличения общей суммы +зарядов соответствующим снижением зарядов в других областях решетки.

Но сам Мак-Коннелль говорит, что замещение кальция углеродом возможно лишь в ограниченных размерах, в статистическом, случайном порядке. Легко видеть, что в таком случае возможны только такие замещения, когда один катион  $\text{C}^{4+}$  замещает сразу два катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , т. е.  $1 \text{Ca}^{2+} \rightarrow 1/2 \text{C}^{4+}$ . В самом деле, правила Паулинга и стоящая за ними простая электростатическая логика не позволяют катиону  $\text{C}^{4+}$  расположиться в грани призмы, заселенной другим катионом. При характерном для CaI расположении призм, при котором верхнее основание одной является нижним основанием другой, вхождение катиона C в какое-либо основание делает необитаемыми обе призмы, т. е. при статистическом замещении кальция углеродом обязательно один катион  $\text{C}^{4+}$  замещает два катиона  $\text{Ca}^{2+}$ .

(Такова в частности схема структуры кальцита, в котором катионы  $\text{Ca}^{2+}$  всюду расположены в общей грани двух незаселенных октаэдров.)

Это обстоятельство опрокидывает столь точно сбалансированные Мак-Коннелем распределения катионов по 42 позициям элементарной ячейки апатита. Но кроме того оказывается, что и подстановка  $1\text{Ca}^{2+} \rightarrow 1/2 \text{Ca}^{4+}$  позволяет привести к одинаково хорошему балансу катионов в обоих подробно трактованных Мак-Коннелем случаях—франколита и даллита. А именно, если для первого вместо нормирующего множителя Мак-Коннеля 0.9978 взять 1.004, то мы получим:

$$10 \text{Ca} = 9.750 \text{ Ca} + 0.076 \text{ Mg} + 2 \times 0.087 \text{ C},$$

$$6\text{P} = 5.289 \text{ P} + 0.026 \text{ V} + 0.684 \text{ C}.$$

Для даллита заменяем множитель Мак-Коннеля 1.0245 на 1.0304 и имеем:

$$10\text{Ca} = 9.20 \text{ Ca} + 0.23 \text{ Na} + 0.06 \text{ K} + 2 \times 0.255 \text{ C},$$

$$6\text{P} = 5.27 \text{ P} + 0.01 \text{ S} + 0.73 \text{ C} (= 6.01\text{P}).$$

В последнем случае становятся совершенно не нужны  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , о которых сам автор говорит, что они определяются глинистыми примесями.

Итак, выставленное нами положение о способе замещения  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Ca}^{4+}$  также приводит к очень хорошему балансу катионов.

К сожалению Мак-Коннель не указывает, какую цену достигается подобный баланс. В результате деления на вышеуказанные множители всех цифр анализа кроме кислорода, который во всех случаях должен дополнить уменьшившееся общее число ионов до 42, происходит нарушение основного баланса всякого анализа, а именно баланса  $+$  и  $-$  зарядов. В анализе франколита нарушение этого баланса Мак-Коннелем указано: 49.574 $+$  и 49.732 $-$ . Но в даллите, где нормирующий множитель велик, расхождение уже 51.343 $+$  и 49.817 $-$ , и эти цифры Мак-Коннель обошел молчанием. Ясно, что подобное расхождение совершенно недопустимо. А так как не лучшее схождение получается и при предположенных нами модифицированных балансах, то естественно сделать вывод, что на сегодняшний день положение Мак-Коннеля о возможности замены в изоморфном ряде апатита кальция углеродом остается совершенно недоказанным.

Из предыдущего очевидно, что сомнения вызвали не цифры анализов, точность которых гарантирована авторитетом американских аналитиков, а произвольные изменения аналитических цифр (нормирующие множители), которые делают модифицированные цифры противоречащими друг другу:

Иначе обстоит дело с возможностью замещения в группе  $\text{PO}_4$  фосфора на углерод. Должно сразу отметить, что такая замена еще не обозначает обязательности для иона  $\text{Ca}^{4+}$  четверной координации. Если взять соответствующие расстояния в апатите, то оказывается, что в группе  $\text{PO}_4$  ион  $\text{P}^{5+}$  значительно более близок к трем ионам  $\text{O}$  (1.49; 1.60 и 1.60 Å), чем к четвертому (1.82 Å). Ион  $\text{P}^{5+}$  как бы зарывается (по своей малости) в одно из оснований тетраэдра. Вводя в последний катион  $\text{Ca}^{4+}$ , еще более мелкий, мы очевидно погрузим его еще глубже в основание тетраэдра; по закону Кулона соответственно увеличится 4-е расстояние, и мы вправе уже говорить о группе или анионе  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Заселяя 4-ю вершину не  $\text{O}^{2-}$ , но  $\text{F}^{1-}$  или  $(\text{OH})^{1-}$  и компенсируя тем замену  $\text{P}^{5+}$  на  $\text{Ca}^{4+}$ , мы придем к формуле  $\text{Ca}_5\text{C}_3\text{O}_9(\text{OH},\text{F})_4$ , постулированной Борнеман для одного из конеч-

ных членов изоморфного ряда апатита. Такая деградация тетраэдров—распадение их на треугольник+несвязанная с последним вершина—ослабляет значение (см. схему) колонки из тетраэдров, как связующего звена между катионными колонками, и действительно, Мак-Коннель подчеркивает волокнистую природу  $\text{CO}_2$ -апатитов—франколита и даллита в отличие от прочих членов изоморфного ряда.

Плоскость треугольника  $\text{CO}_3$  при этом оказывается не перпендикулярной к 3-ней оси, но наклоненной к ней, причем и самая эта ось не проходит через треугольник. С совершенно аналогичным расположением группы  $\text{CO}_3$  мы встречаемся в структурах других также тригональных фторкарбонатов—бастнезита и паризита.

Законность подобных рассуждений подтверждается строением аналогичных групп  $\text{VO}_3$ . Структура характерного боросиликата—данбурита—была первоначально расшифрована в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  и аналогичных тетраэдрах  $\text{VO}_4$ . Более подробный анализ показал, что необходимо считать ион  $\text{V}^{3+}$  сместившимся к одной из граней тетраэдра, что и позволяет говорить о всего лишь 3-ней координации вокруг иона  $\text{V}^{3+}$ .

Структура самой борной кислоты  $\text{V}(\text{OH})_3$  чрезвычайно выигрышает в наглядности, если представить ее построенной из тетраэдров  $\text{V}:(\text{OH})_4$  и лишь далее расщепить эти тетраэдры на треугольники и вершины, входящие в чужие треугольники, причем возникнут характерные чешуйки борной кислоты.

Заметим, что и для типичных тригональных групп  $\text{CO}_3$  в кальците и арагоните было доказано, что они имеют не плоское, но зонтичное (пирамидальное) строение, и лишь непрерывное хлопанье подобного зонтика позволяет говорить о плоской группе  $\text{CO}_3$ , как о среднем из двух пирамидальных положений.

Кристаллографическая лаборатория,  
Рентгеновский сектор.  
Академия Наук СССР.

Поступило  
8 XII 1938.