

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В АПАТИТЕ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 12 XII 1938)

Вопрос об изоморфных замещениях в апатите за последние годы привлекал внимание большого числа исследователей и тем особенно интересен, что число изоморфных замещений в нем чрезвычайно велико благодаря своеобразию сложного аниона, содержащего в нормальном апатите ионы фосфора и галоидов, легко замещаемых ионами серы, кремнезема, углерода, кислорода, и благодаря тому, что его «нормальный» катион—кальций—может заменяться такими разновалентными элементами, как одновалентный натрий и трехвалентный церий. Возникает вопрос, как согласовать все разнообразные замещения и как объединить их в единое гармоническое целое, не нарушая строго определенного расположения атомов в пространстве и не нарушая строго определенных отношений между элементами химических соединений, составляющих данный кристалл.

Понятие об анионе и катионе и понятие о том, какие именно элементы могут играть роль того и другого в химическом соединении, находящемся в кристаллическом состоянии, имеют два противоположных толкования.

Силикаты, по определению В. М. Гольдшмидта ⁽¹⁾,—это ионные решетки, анионы которых состоят либо из комплексов кремний—кислород, либо алюминий—кремний—кислород. Катионами могут быть все явно электроположительные элементы.

По определению Мак-Коннелля ⁽²⁾ катион есть ион, мигрирующий к катоду во время электролиза, и термин «катион» не имеет смысла (has no meaning) при рассмотрении атомов (или ионов) в пределах кристаллической решетки, и тот факт, что углерод неизвестен в качестве катиона, не мешает ему относить углерод к заместителям такого типичного катиона, как кальций.

В определении катиона, только как иона, мигрирующего во время электролиза, чувствуется полное игнорирование химического соединения, как такового, внутри кристаллической решетки, между тем как заряды ионов или ионных комплексов есть именно то, что определяет решетку; в определенных местах ее располагаются именно определенные составные части химического соединения (ионы) в строгом соответствии с существующими для него химическими связями и отношениями. Всякий кристалл (не поднимая вопроса о существовании в нем отдельных молекул) есть химическое соединение или совокупность таковых, и поэтому несомненно термин катион имеет весьма глубокий смысл при рассмотрении атомов (или ионов) в пределах кристаллической решетки. Существует, правда, определенный ряд амфотерных элементов, который может играть роль либо катиона, либо, ковалентно соединяясь с кислородом, роль комплексного аниона. К таковым не принадлежат углерод, азот и несмотря на

то, что в пространственном отношении⁽⁵⁾ они, может быть, и могли бы заместить кальций, в отношении химической логики этого сделать невозможно.

В связи с замещением фосфора другими элементами (S, Si, C) возникает вопрос об их группировке с ионами кислорода внутри кристалла, с одной стороны и, с другой стороны, вопрос о том, каковы те сернокислые, кремнекислые и углекислые соединения, которые изоморфно замещают фосфорнокислое соединение в нормальном апатите. Замещение фосфора углеродом влечет за собой представление о пространственной группе CO_4 , замещающей группу PO_4 в кристаллической решетке. Группа CO_4 без заряда, как таковая, есть несомненно лишь обозначение геометрической конфигурации мест, занимаемых некоторыми ионами в решетке; без определенного заряда она никак не связана с остальными компонентами кристалла. Однако при замещении в апатите группы PO_4 группой CO_4 ^(3, 4, 5, 6) меняется валентность центрального атома, и соответственно должны измениться валентности остальной части соединения, т. е. несомненно группа CO_4 приобретает свойства аниона CO_4^{-4} , а группа PO_4 — аниона PO_4^{-3} .

Анион CO_4^{-4} никогда в химических соединениях не наблюдался, поэтому с точки зрения химика углекислое соединение, по типу аналогичное апатиту, проще себе представить в виде двойной соли $3CaCO_3 \cdot 2Ca(OH, F)_2 = Ca_{10}C_6O_{18}(OH, F)_8 = 2Ca_5C_3O_9(OH, F)_4$, в котором существует анион $[(CO_3F)_3F]^{-10}$ или, соответственно группам PO_4 в апатите, — группа $CO_3(F, OH)$ в карбонат-apatите. В случае несогласия Мак-Коннеля с большой «густотой» ионов C^{+4} данное соединение можно заменить другим — тройной солью $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot Ca(F, OH)_2 = Ca_5(P_2C)O_{11}(F, OH)_2$.

Химическая формула должна представлять собой тот точный учет (+) и (—) зарядов, без которого немислимо построение кристаллических решеток химических соединений. В некоторых работах однако замечается полное отсутствие учета взаимной компенсации зарядов ионов различной валентности. Так например, Мак-Коннель, указавший в апатите замещения фосфора серой, кремнеземом и углеродом, в одной из своих работ⁽⁴⁾ упоминает о том, что вводя 4-валентный элемент вместо 2-валентного кальция в одном случае и 6-валентную серу вместо 5-валентного фосфора в другом случае, необходимо вместо одновалентного фтора ввести двухвалентный кислород, и предлагает принять определенную формулу: $Ca_9C(PO_4)_6O_2$ ⁽³⁾; из нее ясно видно, что повышение валентности на 2 в группе (10Ca) влечет за собой такое же повышение на 2 валентности в группе (2F), заменяющейся группой (2O). В последней его работе⁽⁶⁾ даются более расплывчатые формулы $(Ca, X)_{10}O_2(PO_4)_6$ и $Ca_{10}O_2(P, X)_6O_{24}$, количественно не учитывающие, какие перемены должны произойти в соединении при замене одного из компонентов компонентом другой валентности; их следовало бы написать так: $Ca_8(Ca, X)_2(O, Y)_2(PO_4)_6$ и $Ca_{10}(O, X)_2P_4(P, Y)_2O_{24}$, чтобы выразить, что перемена валентности в одном из компонентов количественно влечет за собой безусловную необходимость соответственной перемены валентности в другом компоненте. Еще правильнее было бы написать их в виде двух совершенно определенных соединений [последнее: $Ca_{10}O_2P_4S_2O_{24}$ и $Ca_{10}(F, OH)_2P_6O_{24}$]. Указывая таким образом на необходимость соответственной перемены валентностей в группах 10Ca, 6P и 2F, Мак-Коннель несмотря на это производит свое статистическое распределение ионов на 42 теоретических положениях, никак не учитывая замены $Ca \rightarrow Na$ и $P \rightarrow C$, и получает данные, приведенные в таблице (см. след. стр.).

Подсчитывая заряды (+) и (—) (числа ионов, помноженные каждое на свою валентность), мы получаем: для даллита 49.84 (+) и 51.34 (—), для франколита 49.57 (+) и 49.732 (—), для эллестедита 49.77 (+) и 50.72 (—),

	для даллита	для франколита	для эллестедита
10 Ca	= 9.25 Ca + 0.24 Na + + 0.06 K + 0.45 C	9.810 Ca + 0.077 Mg + + 0.113 C	9.92 Ca + 0.06 Mg + + 0.02 C
6 P	= 5.30 P + 0.01 S + 0.07 Si + + 0.08 Al + 0.54 C	5.322 P + 0.026 V + + 0.632 C	0.44 P + 2.62 S + + 2.82 Si + 0.12 C
2 F	= 0.10 F + 0.01 Cl + + 0.55 OH + 1.34 O	2.000 F	0.30 F + 0.47 (OH) + + 0.51 (OH) + 0.72 O
24 O	24 O	23.732 (O) + 0.100 (OH) + + 0.168 F	24 O

что совершенно недопустимо, ибо заряды (+) и (-) должны быть равны между собой, и чего не могло бы получиться, если бы результаты изоморфных замещений были представлены в виде твердого раствора ряда химических соединений с однотипной химической формулой апатита $A_{10}B_6(X)_{26}$, в которых каждое изменение валентности одного из компонентов было бы связано с соответствующим изменением валентности какого-либо из других компонентов.

В анализах, интерпретированных мной (7) таким образом, в одном случае (франколит) получившийся довольно большой избыток воды и углекислоты, не уложившихся в формулу, навел меня на мысль о возможности присутствия в порах кристаллов франколита раствора CO_2 ; в других случаях (эллестедит), где наблюдался, наоборот, недостаток воды и незначительный избыток CO_2 , его можно было вполне отнести к суммарной (8) ошибке всех определений.

Несколько слов о точности химического анализа такого сложного соединения, как апатит.

Мастерство аналитиков, производящих определения, конечно до некоторой степени гарантирует полученные цифры. Однако, с одной стороны, чистый природный материал, требующийся для тонких измерений кристаллической решетки, имеется всегда лишь в ограниченном количестве, не позволяющем довести анализ до степени точности, достигаемой многократными определениями каждой составной части; с другой стороны, методы определения всех составных частей апатита не могут считаться вполне количественными. Например задача определения SiO_2 в присутствии фтора и фосфорной кислоты далека еще до полного своего разрешения, а задача определения воды в апатите усложняется тем, что вся вода из молекулы гидроксил-apatита удаляется при высокой температуре порядка 1200° . Применяемая окись свинца для сплавления не решает вопроса, ибо образуется также трудно отдающий воду свинцовый гидроксил-apatит (9).

В заключение я позволю себе выразить надежду, что обмен мнениями между химиками и кристаллохимиками будет способствовать более тесному их сотрудничеству, которое поможет разрешению ряда вопросов, возникающих в связи с распределением элементов химических соединений в кристаллической решетке.

Поступило
13 XII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Гольдшмидт, «Кристаллохимия», 38 (1937); V. M. Goldschmidt, *Kristallochemie, Handwörterbuch d. Naturwissenschaften*, 3, 1143 (1934). ² D. Mc Connell, ДАН, XXII, 2 (1939). ³ J. W. Gruner a. D. Mc Connell, *Z. Kr.*, 97, 208 (1937). ⁴ D. Mc Connell, *Am. Min.*, 22, 977 (1937). ⁵ D. Mc Connell, *ibid.*, 23, 1 (1938). ⁶ D. Mc Connell, *Am. J. Sci.*, 36, 296 (1938). ⁷ И. Д. Борнеман-Старынкевич, ДАН, XIX, 253 (1938). ⁸ И. Д. Борнеман-Старынкевич, Сборник, посвященный академику В. И. Вернадскому, 735 (1936). ⁹ R. Klement, *ZS. anorg. Chem.*, 237, 161 (1938).