

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ГЕОХИМИИ

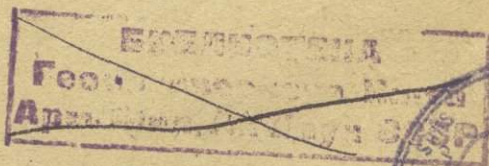
Выпуск I

550.4
0-75

РАБОТЫ ПО ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ
В. М. ГОЛЬДШМИДТА
1911—1930 гг.

103
649
ПЕРЕВОДЫ И СТАТЬИ
НАУЧНЫХ СОТРУДНИКОВ
ГЕОХИМ. ИНСТ-ТА АКАДЕМИИ
НАУК: И. Д. БОРНЕМАН-СТА-
РЫНКЕВИЧ, И. Б. БОРОВСКО-
ГО, Е. Е. КОСТЫЛЕВОЙ, Н. В.
ТАГЕЕВОЙ, В. В. ЩЕРБИНЫ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
АКАД. А. Е. ФЕРСМАНА



ГОСХИМТЕХИЗДАТ 1933
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

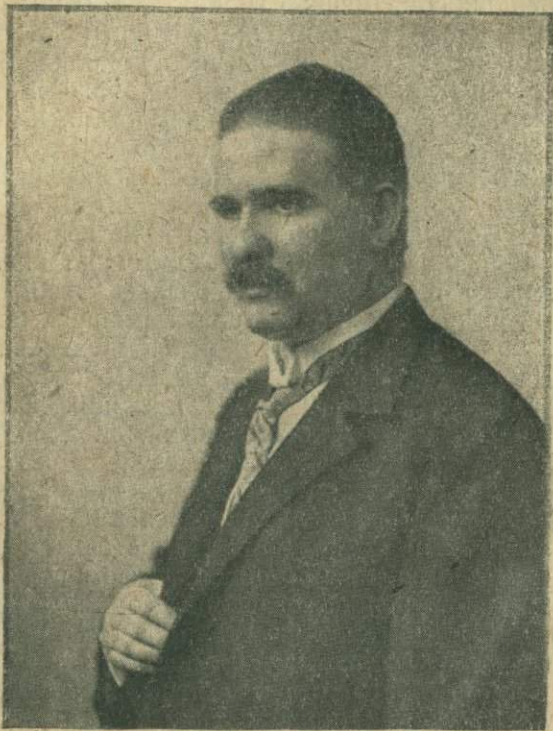
Несколько слов о Викторе Морице Гольдшмидте

Настоящий сборник включает отдельные работы одного из известнейших современных геохимиков—Виктора Морице Гольдшмидта. Мы считали желательным сосредоточить в этом сборнике только основные руководящие идеи, которые лежат в основе исследований этого крупнейшего натуралиста нашего времени, и должны были, к сожалению, воздержаться от перевода тех его более крупных статей и работ, которые ныне уже сделались классическими, как, например, его исследования над контактами Христиании, или его замечательной работы по кристаллохимическому анализу. Надо, однако, иметь в виду, что Гольдшмидт не любитель много писать: он пишет очень кратко, отрывисто; деловито излагает точный материал экспериментов и наблюдений, коротко математически и определенно формулирует выводы и связывает эти выводы с современными достижениями науки; он избегает больших исторических цитат литературы, чужд длительных описаний ради описаний, и потому все его работы насыщены материалом и мыслью.

Виктор Мориц Гольдшмидт родился в 1888 году в семье приглашенного из Германии профессора физической химии университета в Христиании. Таким образом все юношеские годы его прошли в профессорской семье, в обстановке уютной и идейно интересной столицы Норвегии. Он сделался настоящим норвежцем и, поступив в университет, пошел по пути своего отца, т. е. по физической химии. Однако, уже в конце прохождения курса университета Гольдшмидт, главным образом под влиянием исключительного научного авторитета Брёггера, увлекся проблемами геолого-минералогического характера, и его прекрасное физико-химическое образование сразу толкнуло его на путь применения законов физической химии к проблемам минералогии. Так вырос постепенно его первый прекрасный труд „Явления контактного метаморфизма в окрестностях Христиании“, основанный на физико-химическом анализе геохимических процессов. В этом труде Гольдшмидт впервые подошел к формулировке своего основного закона „минералогического правила фаз“ и, осветив его на многочисленных примерах, он перешел к другим проблемам метаморфизма более глубинного характера, связанных с инъекцией древних и каледонских свит преимущественно в западной части Норвегии.

Таким образом и второе его исследование касалось явлений метаморфизма, и неудивительно, что эти две работы привели его к интересному синтезу проблемы метасоматоза, освещенной в специальной статье журнала „Naturwissenschaften“.

Гольдшмидт постепенно сделался одним из ближайших помощников Брёггера и Шетелига, двух профессоров университетов Христиании, и вместе с ними разработал



Виктор Мориц Гольдшмидт.

план постройки минерало-геологического института, осуществленной уже позднее во время войны. Война в значительной степени затормозила начатые работы Гольдшмидта. Под влиянием потребностей отдельных стран и в частности самой Норвегии в различного рода сырье для промышленности Гольдшмидт поднял вопрос об организации при Норвежском геологическом комитете специальной сырьевой комиссии и в ряде блестящих работ стал освещать различные проблемы, стоящие на грани минералогии, геохимии и технологии. Целая серия изданий свидетельствует нам об интересах Гольдшмидта в это время: использование калия в биотитовых слюдах, использование

лабрадорских пород Норвегии для получения глинозема и металлического алюминия, углубленное изучение норвежской глины—таковы отдельные исследования, которые велись в это время под его руководством. Уже в это же время Гольдшмидт начал заниматься проблемами кристаллохимии, и идеи геохимического характера постепенно выявлялись в его исследованиях, формулировались все точнее и точнее; таким образом уже по окончании войны Гольдшмидт в новом только что отстроенном институте смог полностью отдаться занятиям в области геохимии. Его основные идеи в этом направлении изложены в длинной серии еще незаконченных исследований, носящих название „Geochemische Verteilungsgesetze“. Распределение химических элементов в земной коре и самой земле Гольдшмидт ставил в связь не только с химическими и физическими свойствами их атомов, но в особенности с их поведением в кристаллической решетке. Таким образом отдельные блестящие мысли Гольдшмидта, разбросанные в ряде отдельных работ, касавшихся преимущественно геохимии земли как космического тела, постепенно стали сменяться чисто кристаллохимическими исследованиями, в которых методы рентгеноскопии заняли основное место. Гольдшмидт сразу охватил оба направления рентгеноскопической методики, которая господствует в современной геохимии.

С одной стороны, сейчас же после первых работ Гаддинга в Лунде, в соседней Швеции, Гольдшмидт стал применять методы рентгеноскопии для количественного анализа содержания в минералах различных элементов и прежде всего редких земель. С другой стороны, он очень скоро овладел методикой структурной кристаллохимии и, выработав ряд ценнейших работников как в среде норвежской молодежи, так и среди приезжавших к нему иностранцев (например, Ульрих из Чехо-Словакии, Барт из Америки, позднее К. Матвеев из Свердловска), стал постепенно разрабатывать отдельные группы кристаллических решеток. В этих работах, которые поистине могут быть названы классическими и значение которых оценил в своих последних трудах по структуре силикатов Брэгг, Гольдшмидт видел однако не только метод решения абстрактных проблем строения материи и твердого вещества, но всегда делал из них чисто геохимические выводы, пытаясь на основании меченных им законов предсказывать распространение отдельных элементов в различных частях или в различных минералах земной коры. Таково, например, его замечательное предсказание распространения металла германия, заршившееся летом 1931 года блестящим открытием этого элемента в саже его же института.

Начиная с 1929 года, Гольдшмидту в своих широких замыслах работы стало тесно на территории Норвегии. Он начал частично работать в Копенгагене, где впервые мне

лично пришлось с ним столкнуться в институте знаменитого Бора. Он завязал тесную связь с другим крупнейшим физико-химиком и геохимиком нашего времени—профессором Фрейбургского университета Хевеши, работавшим в это время в Копенгагене. Немецкие университеты стали приглашать его, предлагая оставить Норвегию и перейти на широкую работу в Германию: после многочисленных сомнений, с которыми он делился со мной в ряде любопытных писем, Гольдшмидт наконец решился перейти в Гёттинген, где ему были предоставлены большие средства Прусским правительством и где он получил возможность построить прекрасный институт, оборудовать его новейшими приборами для геохимических исследований и пригласить себе ряд помощников.

Этот переход Гольдшмидта в новые условия сопровождался дальнейшим усилением его научных исследований, а прекрасно оборудованная лаборатория позволила ему в самых различных направлениях углубить экспериментальные исследования геохимического характера. На примере Гольдшмидта можно видеть, какую громадную роль для испытателя такого типа представляет та материальная обстановка, в которой он работает.

Гольдшмидт сейчас несомненно в расцвете своей научной работы; он пишет небольшие или, вернее говоря, лишь отрывочные статьи, но каждая его работа основана на новом экспериментальном материале и во многих случаях представляет новый шаг в своей области. Широта постановки работ в Гёттингенском институте позволила Гольдшмидту, углубляя теоретические знания, вновь вернуться к давно его занимавшей проблеме о связи между теорией и практикой. Его блестящий анализ металлов группы железа, напечатанный в одном из специальных металлургических журналов, является прекрасным примером того, как много глубочайших идей практического характера может дать теоретик, когда он сможет свою теорию подчинить потребностям текущего дня.

Гольдшмидт в настоящее время представляет из себя крупнейшую научную силу в области геохимии, поэтому именно ему мы посвящаем эту первую книжку в серии наших материалов по геохимии, предполагая следующий выпуск посвятить работам двух других своеобразных немецких химиков, работающих в области геохимии новыми методами,—именно Хевеши (Chevesy) и Панету (Paneth).

Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз¹

[Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 313 — 323 (1911)]

В природе отдельные минеральные виды встречаются обособленно относительно редко. В процессе минералообразования возникает обычно одновременно несколько минералов, содержащих одну или несколько общих составных частей (минералы соляных месторождений, сульфидные рудные жилы, силикатные породы).

Со времени возникновения научной минералогии собран громадный фактический материал по совместному нахождению различных минералов. Особенно сильный прирост этого материала поступал от петрографов, которые при микроскопическом исследовании горных пород могли наблюдать множество различных комбинаций. Очень существенный вклад в познание минеральных ассоциаций давали синтетические исследования, которые непосредственно указывали, как несколько минералов образуются друг около друга.

При теоретической обработке ассоциации минералов не освещались законами физической химии. Эти законы употреблялись до сих пор в двух наиболее пригодных для этого случаях: во-первых, при кристаллизации из водных растворов при изотермическом сжатии; во-вторых, — в случае кристаллизации при охлаждении однородных расплавов.

Поэтому мы имеем законы для образования и ассоциаций двух различных минеральных групп — для группы солей, благодаря Вант-Гоффу, и для некоторых силикатов, кристаллизующихся из расплавов, которые были изучены главным образом Фогтом.

Поэтому только относительно небольшая часть встречающихся в природе минеральных комбинаций была доступна для теоретического истолкования.

Однако для минералов рудных жил и в особенности разнообразнейших минеральных комбинаций кристаллических сланцев и контактных пород нельзя применять ни один из двух вышеупомянутых случаев. В этой области имелись только многочисленные эмпирические наблюдения, но для совместно образующихся минералов не было выведено ни количественных, ни качественных законов.

Главная трудность заключалась в том, что в этих случаях нельзя было исходить из однородной жидкой или газообразной системы, из которой образуются результирующие минералы, тем более, что сведения об условиях температуры и давления во время кристаллизации были весьма неточны.

¹ Перевод В. В. Щербины.

Поэтому мы не можем исходить из начального состояния системы и не можем рассматривать в ней изменения, происходящие с изменением температуры и давления, как это мы делаем для соляных растворов или силикатных расплавов.

Наоборот, нам известно конечное состояние системы, в которой минералогические и петрографические исследования нам непосредственно указывают, какие минералы образовались совместно. Мы можем во всяком случае предположить, что при кристаллизации существует равновесие между выделившимися минералами и насыщенным ими раствором. При этом не важно, был ли „насыщенный раствор“ водным раствором, расплавом или только насыщенным паром.

Равновесие однозначно определяется общим составом системы, содержание энергии, в которой и обычные величины давления и температур указывают на состояние с максимальной энтропией.

Мы имеем здесь таким образом случай гетерогенного равновесия, в котором каждый из выкристаллизовавшихся минеральных видов соответствует одной фазе, и имеем — общий насыщенный раствор.

Однако в случае гетерогенного равновесия число существующих фаз ограничено, как это требуется правилом фаз Джиббса.

Для законов минералообразования рекомендуется применять правило фаз не в обычной, а в специализированной формулировке, которая в дальнейшем примыкает к „конденсированным системам“ Вант-Гоффа. Это минералогическое правило фаз¹ может быть сформулировано следующим образом:

„Максимальное число p твердых минералов, которые одновременно совместно устойчиво существуют, равно числу p компонентов, составляющих эти минералы“.

Это относится к произвольным давлению и температуре. При произвольном давлении и определенной сингулярной температуре (температура превращения) могут существовать $p+1$ минералов; то же самое — при произвольной температуре и определенном сингулярном давлении (давление превращения).

Число p компонентов по большей части может быть получено различными способами, при чем это число есть минимальное число независимых переменных, которые выражают нашу систему минералов.

Устойчивой при заданных давлении и температуре является такая комбинация минералов, которая в присут-

¹ Минералогическое правило фаз было в этой форме опубликовано впервые в „Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet“, стр. 123. Там же показано применение правила фаз главным образом к равновесию контактных минералов.

ствии общего насыщенного раствора не показывает никаких изменений ни в одном из минералов.

В дальнейшем я дам объяснение минералогическому правилу фаз применительно к отдельным примерам, и в первую очередь для простейшего случая, когда $p=1$. Для этого примера, когда $p=1$, возьмем для рассмотрения случай, когда одно и то же вещество может встречаться в твердом состоянии в нескольких модификациях.

Таким полиморфным веществом является кремнекислота. При любой температуре и любом давлении в равновесном состоянии со своим насыщенным раствором может существовать только одна модификация, области устойчивости которой следующие: ниже 570° — α -кварц, между $570-800^\circ$ — β -кварц; между $800-1620^\circ$ —кристаллит (или тридимит).¹

Только в сингулярной точке превращения могут существовать в равновесии друг с другом две модификации. Это дается для точки превращения при атмосферном давлении, с изменением же давления изменится и положение точки превращения² таким образом, что область существования относительно более тяжелой модификации возрастает с увеличением давления.

Если же течение реакции будет остановлено быстрым охлаждением, то можно получить систему, которая будет содержать вне точки превращения более одной модификации кремнекислоты, но эта система не является устойчивой.

Другой случай представляют собою обе модификации метасиликата кальция.

Особым случаем является тот, когда раствор, с которым минерал сосуществует, не содержит других составных частей, кроме входящих в самый минерал; тогда мы имеем случай однородного вещества, кристаллизующегося из своего собственного раствора.

Такая система при произвольном давлении будет только при одной определенной температуре (точке плавления) устойчивой. Эта точка плавления является высшей точкой, при которой существует твердый минерал (при заданном произвольном давлении).

Система с $p=2$

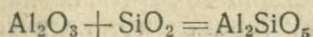
Для примера можно выбрать систему $Al_2O_3-SiO_2$. Возможными минералами являются корунд, кремнекислота (в различных модификациях) и Al_2SiO_5 (в различных модификациях).

¹ Более поздние исследования дали: до 575° — β -кварц, $575-870^\circ$ — α -кварц, $870^\circ-1470^\circ$ —тридимит, $1470^\circ-1710^\circ$ —кристаллит, выше 1710° —расплав. В. Ш.

² См. мою цитированную выше работу, стр. 112. В работе Wright & Larsen'a. Zschr. f. anorg. Ch. 68, 333 (1910) рассмотрено влияние давления.

Из возможных минералов могут (при произвольном давлении и при произвольной температуре) устойчиво совместно существовать только два.

В следующем уравнении



точка превращения двойного соединения лежит вероятно выше температуры плавления силиката глинозема, тогда как ни разу нахождение совместной комбинации корунда и кварца не было проверено. Из возможных комбинаций имеем:

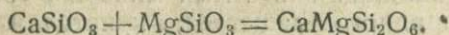
силикат глинозема + кремнезём
 силикат глинозема + корунд

Если бы удалось осуществить точку превращения, то при этой температуре силикат глинозема мог бы существовать совместно на ряду с обоими слагающими его соединениями. Об изменении точки превращения с давлением сказано выше.

Представленные здесь соотношения подтверждаются исследованиями естественных комбинаций минералов; также встречаются кремнекислота (только в одной из различных модификаций) рядом с силикатом глинозема (только в одной из различных модификаций), а равно корунд рядом с силикатом глинозема (только в одной из различных модификаций).

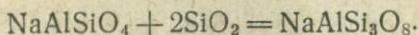
Совершенно аналогичным является следующий случай:

Волластонит + энстатит = диопсид



В природе часто встречается волластонит рядом с диопсидом, в данном случае точка превращения лежит выше температуры плавления, так что комбинация трех минералов или хотя бы энстатита с волластонитом существовать никогда не может. Следующую систему с $n=2$ образуют нефелин и кремнекислота согласно уравнению:

нефелин + кварц = альбит



Только при температуре точки превращения все три минерала могли бы устойчиво сосуществовать.

Так как точка превращения лежит выше температуры плавления альбита (альбит плавится без разложения), то в породах комбинация нефелин-кварц никогда не встречается, как это уже давно выяснено минералогами. При этом комбинации нефелин-альбит и альбит-кварц вполне обычны.

Рассматривание альбита как суммарного продукта нефелина с кварцем отнюдь не в смысле интерпретации определенной структурной формулы указывает только на количественный состав альбита путем присоединения к нефелину кварца.

Но и при $p=2$ может встретиться особый случай, когда насыщенный раствор, из которого кристаллизуются минералы, не содержит, кроме этих минералов, других веществ. Тогда два минерала при произвольном давлении могут быть в равновесии с насыщенным раствором только при одной определенной температуре, эта температура есть двойная эвтектическая точка — она должна лежать ниже, чем температура плавления каждого из минералов (ср. с вышесказанным).

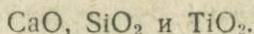
Несколько более сложный случай, чем только что рассмотренные, будет тот, когда два компонента в различных количественных соотношениях могут вступать в двойное соединение. Но и в этом случае рядом встречаться могут только два минерала (при произвольных давлении и температуре).

Особый пример представляют собою серебросурьмяные сульфосоли. Кроме двух одиночных соединений аргентита и антимонита, мы имеем пять различных стехиометрических соединений. Из этих минералов устойчиво могут существовать только два, что установлено минералогическими наблюдениями. В редких случаях мы все же встречаем совместно три минерала, но порядок их выделения в этих случаях указывает, что рассматриваемая система остыла до наступления равновесия.

Таким образом, при $p=2$ мы можем ожидать два минерала, так как вероятность кристаллизации до точки превращения очень мала, т. е. мы приходим к положению: если какой-нибудь минерал может быть рассматриваем как сумма двух других минералов, то этот минерал может находиться в устойчивом равновесии только с одним из этих более простых минералов.

Система с $p=3$

В качестве примера мы можем взять систему, состоящую из



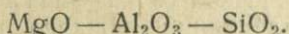
В природе эти вещества мы встречаем в виде следующих минералов:

- SiO_2 — α -кварц, β -кварц и т. д.
- TiO_2 — рутил, анатаз, брукит
- CaSiO_3 — волластонит
- CaTiO_3 — α -перовскит, β -перовскит
- CaTiSiO_5 — титанит.

Точка превращения, при которой распадается тройное соединение, лежит по данным исследований очень высоко, вероятно выше точки плавления. Поэтому мы никогда не находим в природе комбинации кремнекислота-перовскит и двуокись титана-волластонит. В качестве примера устойчивой комбинации трех минералов можно указать титанит-волластонит-кварц — нередкая комбинация в известково-силикатных роговиках.

Комбинация более чем из трех минералов устойчива в этой системе только в точке превращения.

Очень важной для петрографии с $p=3$ является система



Число возможных минералов равно 10, если не рассматривать отдельно полиморфных модификаций. Это будут следующие соединения:

- MgO — периклаз
- Al₂O₃ — корунд
- SiO₂ — кварц
- MgSiO₃ — энстатит
- Mg₂SiO₄ — форстерит
- Al SiO₅ — андалузит
- MgAl₂O₄ — шпинель
- Mg₃Al₄Si₅O₁₈ — кордиерит
- Mg₃Al₂Si₃O₁₂ — магнезиально-глиноземистый гранат
- Mg₅Al₁₂Si₂O₂₇ — сапфирин.

Из этих минералов могут совместно устойчиво существовать¹ только три, это будут следующие комбинации:

Форстерит-шпинель-периклаз (выбросы Монте-Соммы).

Форстерит-шпинель-энстатит (оливиновые бомбы в базальте).

Корунд-шпинель-кордиерит (корундовые роговики).

Андалузит-кварц-кордиерит (андалузитовые роговики).

Энстатит-кварц-кордиерит (некоторые кордиеритовые роговики).

Эти законы минеральных ассоциаций одинаково хорошо применимы как к продуктам застывания однородных силикатных расплавов, так и к минералам контактных пород и кристаллических сланцев.

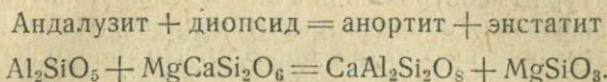
В особом случае, когда раствор содержит только вещества, входящие в состав выделившихся минералов, все три минерала могут находиться в равновесии с их раствором только в сингулярной температурной точке (при заданном произвольном давлении) — это есть тройная эвтектика, которая должна лежать ниже, чем любая из двойных

¹ Естественно, исключаются комбинации с $p=2$, например, шпинель-кварц, кордиерит.

эвтектик, образованных порознь двумя из данных трех минералов.

При кристаллизации эрруптивных пород при быстром охлаждении эта точка является при охлаждении оставшейся.

К системе с $n=3$ принадлежат случаи обменного разложения, например:

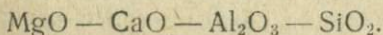


При температуре образования и давлении образования все до сих пор известные породы или агрегаты минералов представляли устойчивое состояние, изображая правую часть уравнения, так как ни разу не было встречено диопсида с силикатом глинозема, но очень обычен анортит с энстатитом.

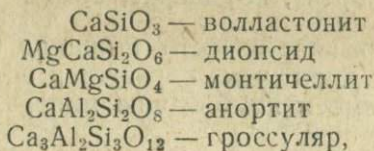
Нахождение энстатита (вместо диопсида) в гранитоидных породах анортозитового ряда, несмотря на высокое содержание извести и низкое содержание магнезии, основывается на высоком содержании в этих породах глиноземистого силиката.

Система с $n=4$

Еще более сложный случай, чем с $n=3$. Для примера выделим систему:



К десяти вышеприведенным минералам системы с $n=3$ нужно прибавить еще пять:



а также устойчивый при более высоком давлении тремолит — $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, минералы группы геленита, количественные соотношения которых недостаточно выяснены, и наконец — мейонит. Система со столькими устойчивыми соединениями является уже очень сложной, число мыслимых комбинаций из четырех основных веществ будет очень велико.

Эта четырехкомпонентная система точно так же может обсуждаться с точки зрения минералогического правила фаз.

В моей работе о контактометаморфизме в области Христиании я показал, как при помощи различных упрощений можно всесторонне рассмотреть эту систему. Здесь представляется следующая проблема.

Осадочные породы, которые образуют непрерывный ряд от известняков до глинистых сланцев, под влиянием контактного воздействия молдых глубинных пород, были переведены в кристаллические роговики. Требуется выяснить, какие же соединения возникают из CaO , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 , если дается определенная осадочная порода этого ряда.

Структурные соотношения с определенностью указывают, что расплавления горной породы не происходило, но минералообразование шло таким образом, что только небольшая часть породы находилась в реагирующем состоянии. Из этой части выкристаллизовались новообразованные силикаты, при чем одновременно содержание раствора пополнялось за счет вещества первоначальной осадочной породы.

Я рассматривал как основные тела этого насыщенного раствора только новообразованные минералы. Отсюда фактически следовало, что при заданном давлении и заданной температуре¹ каждой породе этого ряда соответствовал однозначный определенный минеральный состав.

Не рассматривая щелочных минералов (ортоклаз, альбит, биотит), мы будем иметь для безызвесткового глинистосланцевого роговика следующие минералы:

андалузит, кордиерит, кварц.

При наличии небольшого количества извести образующийся силикат кальция связывается с силикатом глинозема в анортит. Мы имеем: анортит, андалузит, кордиерит, кварц в предельном случае; когда андалузит израсходован:

анортит, кордиерит, кварц.

Если же содержание извести выше, то будет расходоваться кордиерит, при чем образуется больше анортита и энстатита. Мы имеем комбинацию минералов:

анортит, энстатит, кордиерит, кварц.

В предельном случае, когда будет израсходован весь кордиерит, —

анортит, энстатит, кварц.

При более высоком содержании извести из энстатита и силиката кальция возникает диопсид; мы имеем комбинацию:

анортит, диопсид, энстатит, кварц.

¹ Для этих пород области Христиании можно установить температуру и давление для кристаллизации отдельных частей довольно точно: величина давления около 400 атмосфер, температура точно ниже 1200° , в ряде случаев выше 1000° .

В предельном случае, когда будет израсходован весь энстатит, —

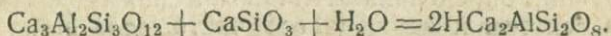
анортит, диопсид, кварц.

При более высоком содержании извести силикат кальция связывается с анортитом в гроссуляр; мы имеем комбинацию:

гроссуляр, анортит, диопсид, кварц.

При возрастающем количестве извести образуется наряду с этими тремя соединениями еще волластонит, который в конечном случае с водой присоединяется к гроссуляру, образуя везувиан:

гроссуляр + волластонит + вода = везувиан



На этом пути мы встречаем десять различных типов роговиков, которые соответствуют различным количествам извести в первоначальном глинистом сланце. Все эти типы могут быть петрографически обнаружены в области Христиании, а равно в этот ряд встают и контактные породы из других областей.

Можно заметить, что раньше, чем были произведены петрографические исследования для обоснования правила фаз, я мог непосредственно из готового наблюденного материала прочесть минералогическое правило фаз:

„Из n компонентов могут (при произвольном давлении и температуре) устойчиво совместно существовать не более n минералов“.

Христиания 8 мая 1911 г.

Типы семейств изверженных пород ¹

[Videnskapsselskapets Skrifter I Mat.-naturv. Klasse
10 (1922) Kristiania]

„Семейством“ я обозначаю совокупность изверженных пород, которые встречаются в настолько близкой геологической связи, что приходится принять для них общее происхождение. Семейство обнимает „комагматические“ породы. Понятие семейства в породах, в том виде, как я его предполагаю, обнимает все генетически связанные породы одной изверженной провинции, происходящие от одного общего ствола магмы.

¹ Перевод Е. Е. Костылевой.

Внутри данного семейства в породах мы наблюдаем разницу возраста отдельных пород, а также различные генерации глубинных пород, при чем каждая сопровождается своими характерными пограничными фациями, жилами и излившимися породами. Порядок генераций обуславливается ходом магматического процесса.

Для выделения и ограничения отдельных семейств необходимо установить следующие признаки: породы одного семейства в общем рассмотрении являются геологически одного возраста, различие в возрасте отдельных членов семейства, как правило, — меньшей величины, чем целых геологических пород.

Породы одного семейства часто встречаются во взаимной пространственной связи, почему еще ранее известно было существование определенных магматических провинций. В отношении тектоники наблюдается часто, если и не всегда, аналогия между отдельными членами одного семейства.

Благодаря взаимной связи пород, геологические условия залегания доказывают происхождение пород в силу общих процессов дифференциации; вместе с тем породы одного семейства связаны взаимными переходами в своем составе и в содержании отдельных минералов.

Характерные особенности семейства (например, высокое содержание натрия, наличие особенного полевого шпата) наследуются (но не всегда) многочисленными членами семейства.

Генетическое сходство заключается еще и в том, что часто одни и те же ассоциации пород встречаются в различных частях одной и той же магматической провинции; такие же характерные ассоциации пород могут быть найдены в аналогичных других изверженных провинциях.

В настоящее время нам известно большое число разнообразных семейств пород; задача описательной петрографии не только в описании отдельных пород, но и в изучении связи семейств между отдельными породами.

Часто мы наблюдаем однородные семейства в удаленных друг от друга магматических провинциях различного возраста. Я могу указать на аналогию щелочных пород Христиании, Мадеры, Мон-Аскутней, на аналогию норвежских палеозойских пород офдалит-грондгеймитовых с третичными тоналитовыми семействами в Альпах, на аналогию пород области Экерзунд-Соггендаль с южнорусскими породами.

Если мы будем рассматривать сходство и разницу различных семейств пород, то увидим, что можно выделить целый ряд типов, как, например, тип анартозит—чарнокитового семейства, тип слюдяно-диоритового семейства, многие типы семейств щелочных пород.

Далее мы устанавливаем, что каждый тип семейства характерен для определенной тектоническо-геологической

среды. Таким образом мы находим слюдяно-диоритовое семейство в складчатых горах, и его интрузия находится в геологической связи с образованием горных цепей; семейства щелочных пород обычно, если не всегда, связаны с сбросовыми трещинами или находятся в трубках взрыва, очень часто в связи с большими грабенами опускания.

Анартозито-чарнокитовые семейства, повидимому, всегда связаны с интрузиями в древних гранитах или гнейсах.

Различие в роде отдельных семейств в петрологии давно известно, достаточно напомнить о различии между атлантической и тихоокеанской изверженными провинциями. Относительно причин этой разницы в семействах известно сейчас очень мало. Наиболее, может быть, простое предположение, что здесь имеется химическое различие исходного материала—самой магмы—допустимо с трудом, так как мы принуждены вычислять состав исходной магмы семейства из состава отдельных ее членов, обнаженных случайными разрезами земной поверхности. Предположение о первоначальных химически различных стволах магмы встречается серьезные геологические возражения. Можно еще допустить, что различные части земной коры заключают химически различные очаги магмы, но трудно допустить, что в одной и той же области в различные геологические периоды на поверхность поднимаются породы совершенно различных типов семейств.

Более удовлетворительной была бы рабочая гипотеза, что разницу в семействах надо искать в геологических условиях, что значит—принять в общем единую первичную магму и для различных процессов дифференциации искать причину в различии физической и химической обстановки ее остывания.

Дает ли это объяснение желаемые результаты, можно видеть, применяя сравнительный анализ уже известных эмпирически процессов в различных семействах пород.

Для этой цели мы можем построить „нормальный случай“ магматической дифференциации, отвечающий экспериментальным опытам, полученным в геофизической лаборатории Института Карнеги. Такой нормальный тип дифференционного процесса установлен одним из наиболее плодотворных исследователей этой лаборатории Н. Боуэном (N. S. Bowen). Он показал, что путем фракционной кристаллизации базальтовой и габброидной магмы и разделения по удельному весу компонентов получается габбро-диоритовый гранитный ряд пород. Боуэн показал, что простой эвтектический кристаллизационный ряд в породах, как его ранее допускали, менее распространен, чем так называемый „обратный ряд“, при котором выделившиеся первыми в течение магматического развития компоненты снова входят в реакцию с маточным расплавом с образованием новых материалов. Он показал далее, что



на основе синтетического материала можно составить простую схему порядка выделения магматических минералов, которая очень хорошо согласуется с петрографическими данными.¹ Его схема с некоторыми незначительными изменениями легла в основу нашей схематической фигуры, которая изображает порядок развития некоторых магматических типов и порядок кристаллизации минералов. Эта схема не нуждается в дальнейшем объяснении; ² направление магматического процесса обозначено стрелкой; внизу расположены те минералы, которые имеют или могут иметь стремление к всплыванию. В схеме для простоты под наименованием „авгиты“ я подразумеваю ромбический и моноклинический авгит, под авгитом—моноклинический пироксен. Присутствие в конце всего ряда содержащего гидроксил слюдяного минерала биотита и мусковита, как это устанавливает Боуэн, основывается на том, что обычное содержание воды в остаточном растворе магмы увеличивается и ведет к образованию слюды, если концентрация воды в магме достаточно велика.

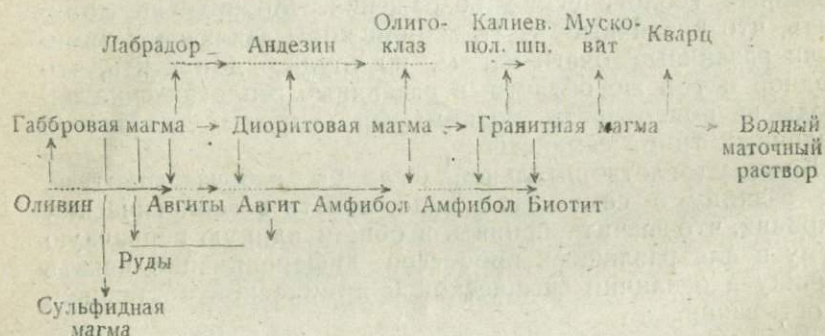


Рис. 1. „Нормальный случай“ развития.

Для сравнения с этой „нормальной диаграммой“ рассмотрим еще аналогичную диаграмму, которая основывается на эмпирическом материале, касающемся семейства „слюдяно-диоритового“ типа. Он отвечает порядку дифференциации и кристаллизации, типичному для семейства, которое я особенно хорошо изучил на офдалит-трондгеймитовом семействе в складчатых горах каледонского возраста. Диаграмма может так же хорошо относиться и к процессу развития семейства клаузен-диоритового или диоритового.

¹ Исследования Боуэна очень хорошо согласуются с установленным из наблюдений порядком кристаллизации отдельных пород, а так же и с найденным (Брёггером) параллелизмом между порядком кристаллизации и порядком дифференциации.

² Схема может быть разработана и для количественного представления, для чего в горизонтальном направлении наносится содержание кремнезема в магме, возрастающее слева направо, в вертикальном направлении наверху и внизу—количества выделившихся из магмы минералов.

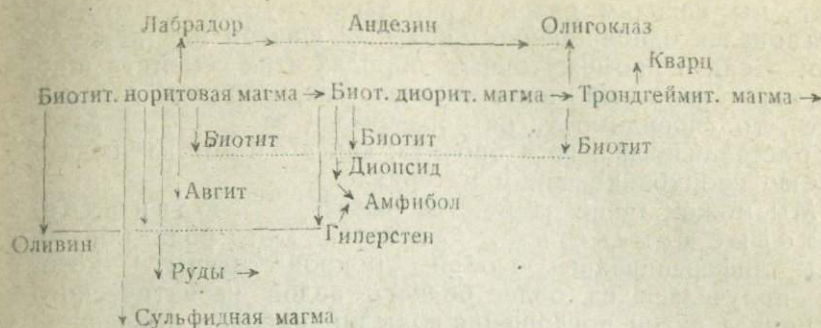


Рис. 2. Тип слюдяно-диоритового семейства.

Важнейшее отличие этого рода семейства от случая, представленного нормальной диаграммой, заключается в раннем и очень обильном появлении биотита, с чем связано отсутствие или недостаток калиевого полевого шпата. Раннее образование биотита отнимает у магмы так много калия, что калиевый полевой шпат наблюдается лишь в кислых конечных членах, очень второстепенен по количеству или совсем не выкристаллизовывается.

Это преобладание биотита за счет калиевого полевого шпата, повидимому, основывается на относительно высоком содержании воды в магме. Откуда же берет начало это высокое содержание воды? Если мы рассмотрим геологическое происхождение этого семейства, то мы найдем, что оно по месту и времени исключительно связано со складчатыми горами. Мы находим его в глубоких геосинклиналях, в которых зажаты большие массы глинистых осадков; интрузия этих семейств имеет место во время складчатости или очень скоро после нее. Породы описываемого семейства следуют складчатости гор на огромные расстояния в тысячи километров, не выходя ни разу на поверхность. Было бы очень смело предположить, что случайно внизу под хребтами находятся такие удлиненные резервуары магмы, которые отличаются определенным, богатым водою характером магмы. Гораздо вероятнее предположение, что богатство водою этой магмы происходит из содержащих воду глинистых осадков в геосинклиналях, что глинистые осадки выделяют часть своей воды при местном или региональном метаморфизме и что эта происходящая из осадков вода вся или частично растворяется жидкой силикатной магмой. Лабораторные опыты и технические эксперименты показывают, что силикатные расплавы в самом деле могут растворять значительные количества пароводяной воды, что поглощение воды магмой влияет очевидно решающим образом на характер дифференциации таких семейств.

С этим совпадает то, что в кислых конечных членах этих семейств как только появляется калиевый полевой

шпат, мы находим рядом с ним также мусковит, который образовался одновременно с полевым шпатом или даже до него. Если в промежуточных породах этих семейств присутствует калиевый полевой шпат (как, например в офдалите), то, повидимому, он образовался за уже ранее выкристаллизовавшегося биотита, как это я мог наблюдать на еще неопубликованном материале.

Мы можем такие семейства назвать "юдино-диоритовые семейства". Семейства этого рода образованы дифференциацией особой "мокрой" магмы,¹ которая получилась из более бедного водой магматического материала путем поглощения воды под высоким давлением.

Для сравнения исследуем еще совсем другой тип семейства — именно тип анортозит-чарнокитовый. И этот тип также преобладающе выражен в горах каледонского возраста семейством, которое я описал под именем "мангеритового". Схематическое представление хода кристаллизации и дифференциации таких семейств дает нам рис. 3.



Рис. 3. Тип мангеритового семейства.

Мы видим из диаграммы, что особенно характерные признаки этого семейства, как биотит, а также и амфибол, по сравнению с нормальной диаграммой, совсем исчезают. Пироксеновые минералы диопсид и гиперстен доходят до гранитных конечных членов фракционного кристаллизационного процесса. Дальше очень рано начинается выделение калиевого полевого шпата или богатого кальцием полевого шпата. Особенно характерно для этих семейств микропертитовое срастание между калиевым полевым шпатом и относительно богатым кальцием плагиоклазом, что

¹ Я считаю возможным, что некоторые "сосюрит-уралитовые габбро" Каледонских гор являются продуктами особой "мокрой" магмы; как раз эти габбро сопровождаются серно-медноколчеданной магмой, которая обычно выделяется в форме водного сульфатного расплава, в противоположность нормальной магнито-колчеданной магме, которая определенно бедна водой. Образование сосюрита и уралита в этих породах при этом предположении происходит при воздействии магматической воды в гидротермальную фазу остывания породы.

особенно присуще породам мангеритового типа. Мы можем поэтому этот тип семейства назвать типом мангеритового семейства.

Характерным для этого типа семейства является бедность водой, находящая себе выражение в отсутствии биотита. С этим согласуются и геологические условия залегания этого семейства. Мы находим интрузии членов его среди древних гранитов или древних, уже ранее сильно обезвоженных гнейсов, т. е. в среде, очень бедной водой. В тех местах, где мангеритовое семейство встречается в складчатых горах с богатым глинистым материалом, геолого-петрографические наблюдения показывают, что внедрение последних имело место в твердом или уже дифференцированном состоянии (Berninagebirge, Jotunheimen). Мы можем поэтому рассматривать мангеритовое семейство как продукт „сухой“ магмы.

Обусловливается ли кристаллизация калиевого шпата лишь относительной „сухостью магмы“, или исходная магма была особенно обогащена калием путем, например, поглощения богатого калием материала из окружающих гранитов, сказать трудно: в этом отношении возможно, что повлияли оба эти обстоятельства.

Характерная особенность этого семейства это— присутствие иногда в очень значительном количестве „анортита“ (лабрадоритовой породы)—породы, совершенно отсутствующей в слюдяно-диоритовом семействе. На чем же основана эта особенность? Лабрадоритовая порода образовалась очевидно путем гравитационного разделения, путем всплывания в магме уже ранее выкристаллизовавшегося плагиоклаза. Это всплывание плагиоклаза возможно только тогда, когда остаточная магма тяжелее, чем плагиоклаз, а это, очевидно, в достаточном размере только тогда возможно, когда остаточная магма бедна водой, так как содержание воды определено понижает удельный вес силикатного расплава. Здесь и нужно искать причину генетической связи лабрадоритовой породы именно с описываемым типом семейства.

Для примера разобранных выше типов семейств слюдяно-диоритового типа и мангеритового типа приведены ниже некоторые сопоставления, которые помогут ближе осветить в обоих этих семействах минеральный состав и ход дифференциации.

Сначала я приведу количественный минеральный состав описанного мною ранее типа глубинных пород области.

Обращает на себя внимание высокое содержание биотита в этих породах. Относительно калиевого полевого шпата надо отметить, что значительная его часть в кварцево-биотитовых норитах, гиперстено-слюдяных диоритов и в обоих трондгеймитах находится не в свободном состоянии, но как изоморфная примесь в кислых плагиоклазах.

Породы	Кварцево-биотито-норит	Шпат-слюдяно-диоритовый	Опдалит	Опдалит	Трондгеймит		
					Драгазен	Френстад	Скаллен
Кварц	2	13	14	16	23	21	31
Мусковит	—	—	—	—	—	2	4
Калиев. полевой шпат	(3)	(3)	13	15	(4)	(9)	7
Альбит	25	27	30	28	49	56	46
Анортит	24	21	16	15	15	8	8
Биотит	5	17	11	10	8	5	5
Авгит	15	8	5	5	1 ¹	—	—
Гиперстен	21	9	9	9	—	—	—
Руды+апатит	6	1	3	2	0,2	0,1	0,4

Для освещения процесса дифференциации в „Bergen-Jotun“-семействе служит схема рис. 4, несколько более подробная, чем рис. 3.

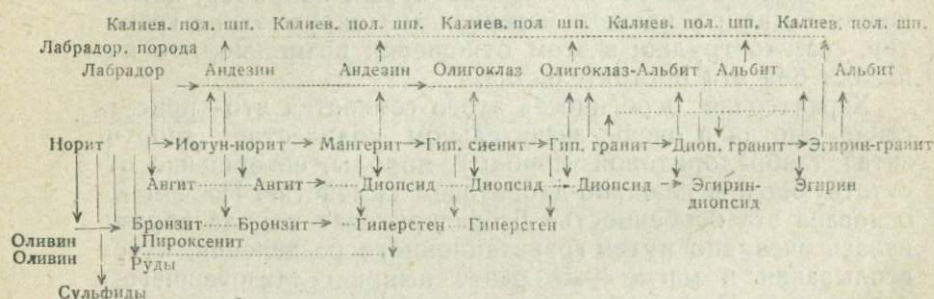


Рис. 4. Главный ряд „Bergen-Jotun“-семейства.

В этой схеме не представлены амфиболовые граниты и биотитовые граниты того же семейства, присутствие которых указывает, что к концу процесса дифференциации было достаточно воды, чтобы образовать указанные граниты, которые вообще не характерны для этого типа семейств. Очень часто с нашей точки зрения понятно, что тип семейства не всегда остается чистым, но в силу общих или местных изменений геологических условий раньше или позже может испытать переход к другому типу дифференциации. Так путем местного поглощения воды также и в мангеритах может иметь место замещение пироксена амфиболом или даже биотитом. Надо отметить также вхождение эгиринового гранита в „Bergen-Jotun“-семействе.

Подробный разбор различных типов семейств в щелочных породах отнял бы слишком много времени, к тому же эта область еще недостаточно изучена для законченного

¹ В трондгеймите из Драгаазен—амфибол+моноклинический пироксен.

объяснения. Но вряд ли можно сомневаться, что ход дифференциации, который свойственен семействам щелочных пород, также связан с определенными геологическими условиями, особенно со сбросовыми трещинами и грабенами. Несомненная связь типичных щелочных семейств со сбросовыми трещинами и трубками взрыва обозначает, как я думаю, что внезапное изменение давления, которое является следствием таких дисъюнктивных процессов, имеет существенное значение для хода дифференционного процесса. Возможно, что резкое уменьшение давления действует таким образом, что вызывает распад богатых железом биотитовых минералов с образованием фельдшпатов и обычного щелочного пироксена. Наблюдаемая обычная связь сбросовых трещин или трубок взрыва с выходами щелочных пород имеет значение еще потому, что явление выделения газов в магме (облегченное освобождением давления) играет в этих семействах вообще особенную роль (пневматолитиз). Во многих случаях кажется, что места прорыва щелочных эруптивов служат каналами прохода газов из областей внутренности земли и что некоторые химические особенности щелочных семейств обусловлены выходящими газами. Как известно, Р. А. Дейли (Daly) предполагает, что щелочные семейства приобрели свой химический состав благодаря вплавлению известняка. Для определенной группы щелочных семейств связь с известняком является действительно необходимым геологическим условием, именно для ийолит-мелтейгит-семейства, как оно, например, встречается в описанной Брёггером (Brögger'ом) области Фен (Fen) в Норвегии и также в Ально в Швеции. Другие щелочные семейства получили свои особенности благодаря скоплению кристаллов лейцита, которые образуются благодаря инконгруэнтной точке плавления калиевого полевого шпата.

Особенно интересный тип семейства, который мы знаем главным образом благодаря работе П. Эскола,—это тип эклогитового семейства. Дифференциация этого семейства имела место при необычно высоком давлении (при горообразовании или в очень глубоких частях земной коры). Как типичные продукты кристаллизации первичных эклогитов мы находим, например, гранатовый минерал группы пирропа, пироксен жадеит-хлоромеланитового ряда и другие минералы, которые чужды обычным типам семейства; самый ход дифференциации эклогитовых семейств ведет к типам, для которых мы не находим аналогов в других. Также и здесь тип семейства определен геологическими условиями, особенно часто—очень высоким давлением.

Если базальтово-габброидная магма достигает верхней части силикатной оболочки настолько скоро и в таком горячем состоянии, что разделение путем фракционной кри-

сталлизации не имеет места или происходит лишь в очень небольшом масштабе, то мы получаем чисто базальтовый тип семейства, отвечающий арктическому семейству Вольфа. Сюда принадлежат кроме области северо-атлантических базальтов, например, зеленокаменные породы каледонских цепей. В складчатых горах такие семейства наблюдаются часто как предвестники „слюдяно-диоритового семейства“.

Наш вывод, что различие отдельных типов семейств обусловлено геологическими причинами, но не первоначальным химическим различием магмы семейств, делает понятным, что рядом с примерами чистых линий семейств, которые строго сохраняют свои свойства, имеют место многочисленные примеры смешанных линий, которые временами и переходят в другие типы семейств. Прежде всего для нас ясно, что на одном и том же месте в различное время могут появляться совершенно противоположные типы семейств, отвечающие различным геологическим условиям. И нам также понятно, почему в различных частях земли могут образовываться одинаковые типы семейств, если только в них оказываются одинаковые геологические условия.

Еще предстоит много работы, пока не будет сделан полный обзор всех типов семейств и условий их образования, но именно изучение природных ассоциаций пород и их геологических условий открывает нам возможность создать естественную систему изверженных пород, систему, которая основывается на знании действительно родственных отношений между ними.

О метасоматических процессах в силикатных породах ¹

[Die Naturwissenschaften. 7, 145—168 (1922)]

Понятие метасоматоза, как его первоначально определил К. Ф. Науман, обозначало известный род псевдоморфоз, именно таких, которые образовались путем химического замещения первоначального минерала. Всякое минералообразование путем химического замещения поэтому обозначалось бы как метасоматическое, и в этом смысле многие новообразования минералов в метаморфических породах должны были бы называться метасоматическими. Однако понятие метасоматоза позже получило более узкое определение: им обозначали такие преобразования пород, которые идут не только путем изменения отдельных минералов, но путем существенного изменения всего химического состава пород. Метасоматозом в этом смысле было бы, например, превращение известняка в доломит. Это определение метасоматоза, как преобразование породы путем существенного измене-

¹ Перевод Е. Е. Костылевой.

ния всего состава, тоже не является достаточным; например, если известковый песчаник при контактном метаморфизме превращается с выделением углекислоты в волластонитовую породу, то мы не должны обозначать это метасоматозом, хотя состав породы при выделении углекислоты существенно изменился. Мы применяем обозначение метасоматоза только к таким процессам, при которых имеет место привнос вещества к измененным породам.

Нашему изложению мы положим в основу следующее определение метасоматоза: метасоматоз—это преобразование породы, при котором к породе привносится вещество, при чем обогащение привнесенным веществом происходит путем определенных химических реакций, в которых принимают участие как первоначальный, так и новообразовавшийся минерал.

Этим определением исключаются из понятия метасоматоза чистые процессы импрегнации. В химическом процессе метасоматоза принимают участие, с одной стороны, первоначальные минеральные компоненты, с другой,—привнесенное вещество, последнее в виде газа, жидкого раствора или расплава. Результатом реакции являются как новообразовавшиеся минералы, так и обычные побочные продукты реакции. Если бы не имело места метасоматическое замещение, то химический состав всех метаморфических пород отвечал бы точно составу первоначального материала, имея в виду и обычную потерю летучей составной части, и перенос вещества путем обычного выщелачивания и импрегнации; тогда бы правило Розенбуша о постоянстве химического состава породы применялось бы почти без исключения. Но на самом деле имеется много исключений из этого правила, обусловливаемых метасоматическими процессами.

До сих пор этим процессам придавали особенное значение при преобразовании карбонатных пород, однако и между силикатными породами наблюдались примеры, на которые особенно обращал внимание В. Линдгрэн, когда он описывал геологию ряда рудных месторождений. После этого также еще и П. Ескола усиленно указывал на геологическое значение некоторых силикат-метасоматических процессов. Как пример такого метасоматического преобразования в силикатных породах по соседству с рудными месторождениями я могу привести образование грейзена, метасоматическое образование скаполитов, происхождение некоторых магнезиальных силикатных пород. То обстоятельство, что такие процессы главным образом наблюдались в обстановке рудных месторождений, объясняется двумя причинами: во-первых, многие рудные месторождения и их районы являются местом особенно интенсивных процессов химического замещения, которые частью сопровождают процесс рудного обогащения, частью ему следуют. Во-вторых, прак-

тическая ценность рудных месторождений во многих случаях требует, чтобы породам этих месторождений были посвящены тщательные химические и микроскопические исследования.

Критический обзор показывает, однако, что независимо от рудных месторождений метасоматические процессы в сильной степени участвуют и в преобразовании всяких пород. Большое число пород получили свою характерную особенность путем метасоматического перемещения вещества, так что образование пород путем метасоматоза можно выставить как главный тип, равносильный образованию пород путем магматического застывания, путем седиментации, а также нормальной метаморфозы без привноса вещества. В петрографическом отношении надо таким образом различать два рода метаморфических пород:

1) продукты нормальной метаморфозы, которые показывают состав исходного материала, неизменный привносом вещества;

2) продукты метасоматической метаморфозы, состав которых образовался под существенным воздействием привнесенного вещества.

Уже при моих исследованиях контакт-метаморфических пород в Христиании (13)¹ я указывал на эти два типа контактных пород; аналогичное разделение должно привести к положительному результату также и по отношению к кристаллическим сланцам. В метаморфических породах ни в каком случае нельзя судить о первоначальном материале, исходя только из химического состава новообразовавшихся пород. Пренебрежение этим обстоятельством при разборе метаморфических пород часто приводит к ошибочным заключениям. Мне надо лишь напомнить, что антофиллитовые сланцы ни в коем случае не являются всегда происходящими из магнезиально-силикатовых изверженных пород, но в громадном большинстве случаев являются дериватами кварцитов или других богатых кремнеземом пород, которые метасоматически преобразованы растворами, содержащими магний; почти все андрадитовые породы являются метасоматическими продуктами известняков; многие гранитовидные гнейсы являются продуктами метасоматической фельдшпатизации глинистых пород.

Может быть приведено еще одно обстоятельство, которое также указывает на частые случаи метасоматических процессов при метаморфическом образовании пород. Как часто, например, в районах кристаллических пород многие породы обозначают как дериваты туфов. Если бы такое толкование было правильно, туфы должны были бы быть значительно чаще в районах метаморфических пород,

¹ Цифры в скобках относятся к указателю литературы в конце этой работы (стр. 39).

чем не метаморфических. Очевидно во многих случаях химический состав метасоматических пород, при отсутствии хорошо выраженных осадочных или магматических признаков, рассматривается как доказательство происхождения из туфов, при чем не предполагается возможность метасоматического перемещения веществ.

У нас совершенно отсутствует какая-либо систематика метасоматических процессов, первое введение к систематике кремневого метасоматоза мною было предложено несколько времени назад (15, стр. 132—137) и позже несколько более (16) разработано. В будущем необходимо попытаться дать систематику процессов кремневого метасоматоза, освещенную отдельными примерами.

При общей систематике метасоматических процессов является необходимым принять за основу для разделения и природу исходного материала. Мы получим тогда четыре главных группы метасоматических процессов:

метасоматоз	силикатных пород,
„	карбонатных пород,
„	солей,
„	сульфидных пород.

Примером первой группы могла бы быть скаполитизация плагиоклазовых пород или образование антофиллита из кварцита, примером второй группы—превращение известняка в железный шпат или в андрадит, примером третьей группы—превращение ангидрита в полигалит или в глауберит; четвертый случай может быть, например, найден во многих процессах превращений в зоне цементации сульфидных рудных месторождений.

Кроме этих четырех главных групп метасоматоза могут быть названы еще некоторые случаи подчиненного значения, как, например, метасоматоз окисленных пород, метасоматоз угольных пород (как обогащение ванадием многих углей).

В то время как это главное разделение основано на природе первоначального материала, может быть принято и другое подразделение на основе привнесения вещества. Если мы попробуем на этом основании подразделить метасоматические процессы, то мы получим следующие две группы:

- 1) кремневый метасоматоз (метасоматоз силикатов), образованный привнесением соединений металлов;
- 2) кремневый метасоматоз, обусловленный привнесением металлоидов и их соединений.

Сначала мы разберем кремневый метасоматоз, обусловленный привнесением соединений металла. На основании природы привнесения металла мы можем провести дальнейшее подразделение: на щелочной метасоматоз, магнезиаль-

ный метасоматоз, кальциевый метасоматоз и т. д. Наиболее часто встречается щелочной метасоматоз. Это зависит от относительно большой растворимости большинства соединений щелочей, за исключением комплексных силикатов щелочей с глиноземом и железом, которые мы поэтому встречаем как метасоматически новообразованные минералы. Щелочной метасоматоз может быть еще подразделен на различные подгруппы, в зависимости от химических процессов, связывающих щелочи.

Щелочной метасоматоз

А. Метасоматический обмен щелочей.

Примеры: образование мирмекита или „шахматного альбита“ из калиевого полевого шпата, образование адуляра из плагиоклаза (в пропилитах), образование мусковита из нефелина.

В. Щелочь связывается в образующемся минерале избытком глинозема.

Пример: метасоматическое образование полевого шпата в инъецированной контактной зоне, метасоматическое образование полевого шпата в пирометаморфических породах.

С. Щелочь связывается силикатами Mg , Fe'' , Fe''' .

Примеры: образование биотита в амфиболитах в контактной зоне, образование эгирина в некоторых контактных зонах.

Д. Щелочь (и глинозем) связывается кварцем.

Пример: „сиенитизация“ гранита в некоторых щелочных контактных зонах.

Первые два примера, приведенные под А, с одной стороны, образование мирмекита или „шахматного альбита“ за счет калиевого полевого шпата, с другой—образование адуляра из плагиоклаза [(17), стр. 469] показывают нам, что направление метасоматического замещения не всегда одно и то же, но может меняться в зависимости от степени концентрации привнесенного раствора и величины температуры и давления во время реакции; это обстоятельство, как известно, нередко имеет место при образовании так называемых „обратимых“ минеральных псевдоморфоз.

Очень распространенный пример приведен под В—это метасоматическое образование полевого шпата за счет минералов и пород с избытком глинозема, т. е. с содержанием глинозема выше, чем это требуется отношением молекул $Al_2O_3 : Na_2O + K_2O = 1$. Целый ряд таких примеров описан частью мною, частью другими (1, 2, 4, 5, 6, 13, 15). Образование адинола из глинистых сланцев в диабазовых контактных зонах по всей вероятности должно быть отнесено к этой же группе метасоматических явлений. Сюда должно быть также отнесено вытеснение извести

атрием из кальций-содержащих плагиоклазов, которое писано П. Гейером и Н. Сундиусом в районе Кируны, также льбитизация плагиоклазов, которая идет при привносе калия натрия, в противоположность обычному образованию оссиурита, идущему без изменения всего состава в окись натрия. Не исключено, что некоторые глаукофановые породы получают свой химический состав путем метасоматического привноса окиси натрия.

Так же обычен случай С, связывание щелочи железомagneзиальными минералами первоначальных пород. Образование биотита за счет амфиболов описано, например, Ф. Бекке (2); образование эгирина путем метасоматического обогащения окисью натрия в контактных породах описано мной (14).

Указанный под D пример образования полевых шпатов из кварца путем привноса щелочи и глинозема в форме или растворимых щелочных алюминатов или нефелина в растворе повидимому очень распространен в контактных зонах иолитов и родственных богатых нефелином глубинных пород. Он особенно хорошо выражен в образовании сиенитоподобных метасоматических пород из гранитов. Пример, который я имел случай очень хорошо изучить вместе с моим коллегой проф. В. С. Брэггер, вкратце описан Брэггером [(7), стр. 150—167],—именно образование „фенита“ из архейских гранитов в контактной зоне щелочных пород в области Фен в провинции Телемаркен.

Магнезиальный метасоматоз

Окись магния связывается кварцем или кислыми силикатами, при чем образуется главным образом антофиллит и кордиерит.

Примером является образование магнезиальных силикатов в некоторых гранитных контактных зонах.

Метасоматические образования этого рода пород были сначала описаны П. Ескола для пород Ориэрви в Финляндии (8, 9, 10). Аналогичные образования описывает П. Гейер из района Фалуи в Швеции (12). Также и в других местах часто имеют место аналогичные явления. Очень характерна и обычна связь этих „магнезиальных скарнов“ с определенным типом сульфидных рудных месторождений. В заключение изучения магнезиально-силикатовых пород района Ориэрви и изучения Гейером рудных месторождений Фалуи Ескола также указал на большое общее значение метасоматоза силикатов.

Что магнезиальные соединения являются очень распространенной составной частью циркулирующих растворов,—хорошо известно при обильной доломитизации известняков. В связи с магнезиальным метасоматозом должно быть указано, что водные растворы магнезиальных солей имеют

обыкновение удерживать в растворе значительное количество кремневой кислоты. Аналитикам силикатов это давно известно; я мог также прямыми опытами установить, что при действии на оливин разведенных кислот большая часть кремнезема уходит в раствор: образуется так называемое „магнезиальное водное стекло“ (магнезиальное растворимое стекло).

Кальциевый метасоматоз

Кальций связывается избытком глинозема.

Пример: образование эпидота за счет разрушения слюды.

Примеры для этих метасоматических процессов описаны мною из инъецированной контактной зоны области Ставангер (15). Также мог происходить одновременный кальциевый и магнезиальный метасоматоз, с образованием амфибола или пироксена за счет кварца и кальций-магний-содержащих растворов. Сюда могут принадлежать малаколитовые породы Скуттеруд в Норвегии, на что обратил мое внимание мой товарищ проф. Шетелиг.

Железистый метасоматоз

А. Растворимые соли железа осаждаются силикатами или кварцем как железосиликаты.

В. Растворимые соли железа замещаются силикатами с образованием окисей и гидроокисей железа.

Сюда принадлежат замещения, которые ведут к превращению диабазов, „Schalsteine“ и глинистых сланцев в железные руды. В некоторых случаях, которые должны быть сюда причислены, могло бы конечно играть роль замещение первоначального или промежуточно образованного карбонатного минерала.

К случаю А принадлежит метасоматическое образование биотита и альмандина за счет щелочного полевого шпата, описанное вкратце Н. Сундиусом (21).

Аналогично железистому метасоматозу имеются примеры марганцового метасоматоза [(3), т. II стр. 348)].

Никкелевый метасоматоз

Растворимые никкелевые соли осаждаются серпентиноподобными силикатами в виде гарниерита. Повидимому именно таким путем образовались месторождения гарниерита.

Некоторые другие случаи обогащения тяжелыми металлами могут в известном смысле быть также причислены к кремневому метасоматозу, именно выпадение благородных металлов: золота, серебра и меди воздействием силикатов закиси железа. Здесь принимают участие не сили-

каты сами по себе как таковые, но восстанавливающее действие закиси железа обуславливает течение реакции. Как пример могут быть указаны медные месторождения Верхнего озера.

Здесь можно упомянуть еще о поверхностном обогащении цинком в песчаниках и кварцитах, которое идет вероятно согласно следующим реакциям: щелочные растворы щелочно-ртутно-серебряных сульфосолей реагируют с кварцем с образованием щелочных силикатов и выпадением сернистых соединений ртути и серебра.

Мы рассмотрим теперь силикатный метасоматоз с привнесением металлоидов или их соединений. Здесь также, смотря по роду привнесенного вещества, можно выделить целый ряд подгрупп, как водородный метасоматоз, серный метасоматоз, фосфорный метасоматоз и т. д. Мне кажется необходимым нижеследующий способ группировки:

Фтор-хлор-бор-метасоматоз

А. Фтор или бор (обычно оба одновременно) связываются избытком глинозема.

Примеры: образование топаза в роговиках, образование турмалина в роговиках.

В. Хлор или фтор (и вода) связываются полевыми шпатами.

Примеры: образование скаполита за счет полевого шпата, образование грейзена при пневматолитическом олова и аналогичных пневматолитических или гидротермальных процессах.

Относительно случая А надо отметить следующее: образование топаза и турмалина имеет место, как кажется, главным образом в породах с избытком глинозема, особенно в метаморфических глинистых сланцах [(18) стр. 124—125)]. Если оба эти минерала образовались метасоматическим путем в полевом шпате без первоначального избытка глинозема, можно предположить в некоторых случаях промежуточное образование слюды с избытком глинозема.

Случаи В, так же, как и А, в природе очень распространены. Образование скаполита за счет полевых шпатов, особенно плагиоклазов, выделяется сразу среди широко распространенных геологических явлений. Оно может идти повсеместно, как это описал Сундиус для месторождения Кируны (19), может быть ограничено контактными зонами, как это я наблюдал в Христиании (13), или может происходить в непосредственной близости с пневматолитическими апатитовыми месторождениями, как, например, с апатитовыми жилами южной Норвегии.

Образование грейзена связано, как известно, с цинковыми жилами и родственными образованиями, кроме того связано всеми переходами с гидротермальным образованием серицита из полевого шпата. Типичный грейзен — пневма-

асто приближается к метасоматическому литнерому обогащению; последнее часто является родственным случаем метасоматического замещения щелочей.

Серный метасоматоз

А. Образование сульфида из железосодержащих силикатов.

Пример: импрегнации серного и магнитного колчеданов в первоначальные железосодержащие породы в некоторых контактных зонах.

В. Сульфатизация полевых шпатов и фельдшпатоидов.

Пример: Образование алунита при вулканических извержениях.

Примером для случая А являются импрегнированные месторождения серного колчедана в метаморфных филлитах по соседству с интрузивными породами, которые описаны вкратце Фогтом (22) как метасоматические. Согласно его описанию, они образовались путем взаимодействия серных растворов с богатым железом хлоритом или биотитом в филлитах. Сюда принадлежит также образование сульфидных минералов, восстановленных из сульфатов посредством закиси железосодержащих силикатов, например; импрегнация основных пород медным блеском, как это мы встречаем в некоторых контактных зонах в Христиании. Этот случай аналогичен выделению самородных металлов силикатами закиси железа.

Случай В очень распространен в вулканических областях; действующее вещество обычно SO_2 или SO_3 , часто в присутствии паров воды.

Водноуглекислый метасоматоз

Связь воды и углекислоты при механическом разрушении или выветривании, часто с одновременным отложением первоначальных составных частей силикатов.

Примеры: образование серпентина, талька, серицита, хлорита, каолина, латерита, цеолитов, соссюрита, пренита, карбонатов и т. д. за счет первоначально существовавших силикатов.

Сюда принадлежит, как это видно из перечисленных случаев, ряд важных и распространенных метасоматических процессов. Не подлежит никакому сомнению, что процессы выветривания, которые идут с поглощением вещества, должны быть причислены к метасоматическим.

Образование серицита за счет безводных силикатов протекает иногда как чистый гидратный метасоматоз, обычно с одновременным выделением побочных продуктов. Кроме этого имеется еще особый тип серитизации, который протекает с привнесом калия, при чем, например, происходит серитизация плагноклазов, особенно в окрестностях золо-

тоносных кварцевых жил (17). Процессы этого рода часто близки к случаям образования мусковита из нефелина (7, стр. 144). Здесь мы имеем дело с сочетанием щелочного и гидратного метасоматоза.

Фосфорный метасоматоз

А. Фосфор и галоиды дают с богатыми кальцием силикатами апатит.

Пример: образование апатита путем пневматолита в контактной зоне с основными изверженными породами.

В. Растворимые фосфаты соединяются с богатыми кальцием силикатами в фосфорит или с богатыми глиноземом силикатами — в алюминиевые фосфаты.

Пример: преобразование силикатных пород под отложениями гуано.

Приведенный под А пример показывает в то же время часто изменение, которое характерно для случая В хлорного метасоматоза (см. выше), именно образование скаполита за счет плагиоклаза. Случай В фосфорного метасоматоза описан для многих тропических отложений гуано.

Угольный метасоматоз

Выпадение угля при соединении богатых железом силикатов с CS_2 или COS с образованием графита, железных сульфидов и кварца.

Пример: образование графита с импрегнацией колчеданов. Часто сопутствие вторичной импрегнации колчеданов вторичным образованием графита, особенно в богатых железом силикатных породах, как, например, в амфиболитах, что указывает на обычное метасоматическое образование графита и сульфидов. Экспериментальное изучение приведенных здесь на рассмотрение реакций уже несколько лет как прорабатывается в институте автора.

Кремневый метасоматоз

Превращение пород в опал или кварц путем привноса кремнекислоты.

Окремнение силикатных пород описано для многих месторождений [например (17), стр. 544] и вместе с тем для совершенно различных геологических процессов. Химические реакции, ведущие к окремнению, еще не ясны. При этом во многих случаях удаляется глинозем, в общем мало подвижный материал, повидимому в форме щелочного алюмината.

Описанные выше случаи силикатного метасоматоза могут быть дополнены путем многочисленных других примеров. Моя работа не стремится к полноте, но имеет целью на

некоторых ясных примерах представить разнообразие явлений силикатного метасоматоза. Сюда могут подойти еще многочисленные случаи, которые, согласно примененному здесь способу подразделения по исходному материалу, могут быть обозначены как карбонатный метасоматоз; это многочисленные преобразования известняка или доломита в силикатные породы, которые мы часто встречаем в пневматолитических контактных зонах, например, образование геденбергитового скарна и андрадитового скарна, превращение известняка в волластонитовую породу, доломита в диопсидовую путем привноса кремнезема. Особенно часто встречаем мы в пневматолитических контактных зонах превращение известняка в известково-силикатные образования, которые по старому выражению Бергмана называются скарном [(13), стр. 213].

Разнообразные случаи силикатного метасоматоза, описанные выше, могут идти или в одиночку или сразу вместе. Определенные их сочетания являются особенно обычными, как, например, совместное метасоматическое образование апатита и скаполита, совместное образование турмалина, топаза и грейзена, метасоматическая „сиенитизация“ гранита и метасоматическое образование эгирина, и таким образом можно дальше провести группировку в силикатных метасоматических процессах. Можно получить, например, группы щелочного контактного метасоматоза, жильного апатитового метасоматоза и т. д.

Некоторые случаи силикатного метасоматоза могут быть одновременно отнесены к нескольким подразделениям: так, например, образование мусковита из нефелина есть случай не только метасоматического обмена щелочей, но и случай водного метасоматоза.

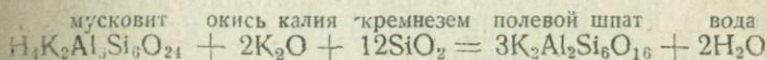
Группировка процессов может происходить и на иных химических обоснованиях, чем те, которые описаны выше, как, например, на основе подразделения на метасоматическое замещение, метасоматическую нейтрализацию кислотными и основными минералами, метасоматическое восстановление и т. д.; эта группировка не имеет какого-либо значительного преимущества.

При рассмотрении широкого распространения силикатных метасоматических процессов, отмеченных в приведенных примерах, возникает вопрос, подчиняются ли они каким-либо определенным законам.

Особенно важным является выяснение физико-химических законов процессов метасоматоза. Само собой кажется очевидным, что и для процессов замещения в мире камня должен иметь силу прежде всего закон действия масс,—спрашивается только, в какой форме он главным образом применим. Чтобы не устанавливать слишком абстрактно выводимые ниже следствия, рассмотрим сначала совершенно определенный конкретный пример, именно—метасоматиче-

ского образования полевого шпата за счет калиевой слюды. Этот случай отвечает подгруппе В щелочного метасоматоза; он особенно хорошо изучен автором в инъекционно-контактных породах района Ставангер (15). Здесь идет дело о метасоматической фельдшпатизации производных из глинистых сланцев. Филлитовая порода, содержащая мусковит, реагирует с раствором щелочного силиката с образованием щелочного полевого шпата. Привнесенные растворы щелочного силиката—род „водного стекла“—происходят из остаточного расплава содержащих мусковит глубинных пород.¹ О геологическо-петрографических особенностях метасоматического процесса для выводимых автором положений можно ознакомиться в другом месте (15).

Уравнение реакции может быть написано следующим образом:



Это—случай связи щелочи „избытком глинозема“ выпадающего минерала (см. выше).

Мы можем наше уравнение схематизировать еще дальше. Вода во всяком случае находится в избытке, раз дело идет о реакциях в водном растворе, и мы можем концентрацию воды во время реакции считать постоянной, тем более, что и растворимость принимающих участие в процессе минералов мусковита и полевого шпата во всяком случае не очень большая. Также можем мы предполагать, что кремнезем присутствует в избытке, потому что как исходная, так и новообразованная порода содержит свободный кварц в значительном количестве (приблизительно около 30%). Мы не должны поэтому считать количество кремнезема переменным по отношению к привнесенному количеству калия и можем соединить калий и кремнезем как „щелочной силикат“.

Наше уравнение упростится таким образом:

x слюды + y щелочного силиката = z полевого шпата, при чем мы в то же время избегаем употреблять определенную стехиометрическую формулу слюды или вообще давать в стехиометрическом виде уравнение. Вода, как выше указано, находится в избытке.

Мы принимаем теперь, что раствор щелочного силиката прежде всего достигает первичной слюды, растворяет сна-

¹ Старое различие между гранитом и гранититом получает тем самым особое значение. Первичный мусковит в гранитной глубинной породе—это показатель того, что гидролиз молекулы калиевого шпата еще до окончания застывания породы был настолько значителен, что могло последовать выделение мусковита, при чем остался маточный раствор со свободным щелочным силикатом. По этой причине метасоматическая фельдшпатизация производных глинистых сланцев главным образом наблюдается в богатых мусковитом глубинных породах.

чала столько слюды, пока не будет достигнута растворимость слюды и перед этим или одновременно уже не выделился калиевый полевой шпат. Так как, однако, растворимость рассматриваемых минералов не настолько велика, чтобы одновременно вся слюда или весь полевой шпат перешли в раствор, то должно установиться стационарное состояние во взаимном присутствии обоих твердых минералов. Так как полевой шпат во всяком случае достиг выделения, концентрация полевого шпата в растворе должна равняться растворимости полевого шпата; так же и концентрация слюды, пока слюда существует как исходный материал, должна равняться растворимости слюды. Концентрация слюды и калиевого полевого шпата в среде растворителя во время метасоматического процесса замещения равна растворимости рассматриваемых минералов в той же среде растворителя. Для стационарного состояния во время метасоматоза как выражение закона действия масс может служить следующее уравнение:

$$K = \frac{(\text{растворимость слюды})^x \cdot (\text{концентрация щелочного силиката})^y}{(\text{растворимость полевого шпата})}$$

где K —константа реакции при господствующей температуре и господствующем давлении.

Уравнение может быть написано также следующим образом:

$$\text{Концентрация щелочного силиката} = \sqrt[x]{\frac{(\text{растворимость полевого шпата})^x \cdot K}{(\text{растворимость слюды})}}$$

Это значит следующее: при заданных величинах температуры и давления необходим определенный минимум концентрации щелочного силиката, чтобы полевой шпат выделился за счет слюды. Если этот минимум концентрации щелочного силиката не достигнут, то циркулирующие растворы могут отлагать только слюду, но не полевой шпат.

Этот очень важный результат может в общем виде быть выражен для всех видов метасоматоза следующим образом:

Раствор, который вызвал метасоматоз, должен иметь определенный минимум концентрации привнесенного вещества, чтобы метасоматоз вообще мог иметь место.

Аналогично для метасоматоза с привнесением вещества в газообразном состоянии необходимое условие — определенный минимум парциального давления привнесенного вещества для наступления состояния метасоматоза.

Что метасоматические процессы должны подчиняться закону действия масс—это представляется очевидным и подчеркивалось многими (например, в учебнике минералогии Ниггли). К вышеприведенному закону минимума концентрации (или минимума парциального давления) должно быть присоединено применение закона действия масс к объяснению метасоматических процессов. Этот закон сперва был предложен мною весной 1921 г. (16).

Теперь ясно из закона минимума концентрации, что метасоматические процессы правда очень часты, но не всюду обязательно распространены. Хотя циркулирующая в земле вода и содержит всегда следы щелочного силиката, калиевая слюда совсем не всюду превращается в полевой шпат, так как необходимы определенные геологические условия, чтобы циркулирующие растворы содержали столько щелочного силиката, сколько нужно, чтобы предел концентрации был достигнут. Этот способ применения закона действия масс дает нам основание подумать о характере раствора, который вызывает метасоматоз, т. е. о растворах, которые циркулируют при образовании метаморфических пород. Предел концентрации растворов различен для различных реакций и конечно сильно зависит от температуры и давления. Чтобы, например, известняк при высокой температуре заместить хлоридами тяжелых металлов, нужна конечно очень небольшая концентрация последних, так как окиси тяжелых металлов в большинстве случаев гораздо труднее растворимы, чем углекислый кальций.

Для отдельных случаев кремневого метасоматоза мы можем прийти к определенным выводам относительно характера концентрации, так из петрографических исследований мы можем заключить, что необходима более высокая концентрация щелочей, чтобы соединение окиси железа превратить в эгирин или глинозем-содержащий минерал превратить в полевой шпат. Это потому, что образование эгирина может иметь место только тогда, когда весь глинозем породы употреблен в форме щелочного полевого шпата. Можно поэтому установить определенную очередь для химического содержания взятых минералов или минеральных ассоциаций и определенных растворов. Аналогичный способ рассмотрения может быть с успехом применен для процессов минералообразования в неметасоматических метаморфических породах.

Также и экспериментальным путем можно получить данные для подтверждения метасоматических процессов. Так в моем Институте, начиная с 1918 г., я провел ряд определений равновесий между сульфидами железа и обычными магматическими газами в интервале 600—900° С, что я впоследствии и предполагаю опубликовать. Здесь получается большое количество данных для подтверждения большого числа метасоматических замещений, в которых принимают участие сульфиды.

Большое значение имеет вопрос, присуща ли метасоматическим процессам в породах определенная тенденция, предпочитается ли какое-либо определенное конечное состояние. В общем кажется, что существует стремление к выравниванию противоположных по составу типов пород, именно кажется, что породы с избытком глинозема стремятся к уменьшению „насыщения“ глиноземом. В этом смысле метасоматоз вызывает уравнивание пород. То обстоятельство, что мы в древних кристаллических сланцах часто находим относительно „индифферентные“ гнейсы без сильной вариации по сравнению с неизмененными породами, возможно обуславливается таким выравниванием. Но эта тенденция царит не повсеместно, многие метасоматические процессы, особенно в областях механических замещений, ведут сами к появлению „ненасыщенных“ пород, как образование серицита из полевого шпата.

Какая же сила вызывает метасоматические процессы? Это все те геологические явления, которые приводят в соприкосновение породы различного химического характера или путем изменения температуры и давления обуславливают появление разницы их потенциалов между различными частями земной коры. Поэтому мы встречаем метасоматические процессы в особенно сильном развитии частично в контактных зонах, частично в кристаллических сланцах, частично в рудных месторождениях, частично в зонах выветривания. Кроме того геологические процессы еще в другом отношении имеют значение для наступления метасоматических процессов: сбросы могут открыть циркулирующим растворам дорогу миграции; милонитовое расстрескивание пород облегчает скорейшее проникновение растворов через большие массивы. Из этого случая, как и из других, следует, что петрография — геологическая наука. Понимание метасоматических процессов представляет интерес не только для петрографов и специалистов, изучающих месторождения. Метасоматоз — явление большого геологического значения, существенный фактор в обмене материи земли. Мы можем геологические процессы в их совокупности рассматривать как постоянный обмен веществ, постоянное скитание и замещение материи.

В этом обмене веществ могут различаться две главные группы явлений: 1) наружный обмен вещества, который главным образом выражается в выветривании (частично метасоматическом), избирательной эрозии и седиментации; 2) внутренний обмен вещества. Его механизм состоит в перемещении твердых пород и жидкой магмы, в разделении вещества по удельному весу и, наконец, в наличии метасоматических процессов. Таким образом метасоматоз не является изолированным явлением только лишь частичного значения, это — скорее важный фактор в обмене веществ земли.

Литература о метасоматозе в силикатных породах

- Следующий перечень литературы не претендует на полноту. Он указывает лишь на более подробное описание приведенных в тексте примеров. Действительно полный перечень литературы кремневого метасоматоза захватил бы очень большую часть общей петрографической литературы. Дальнейшие указатели литературы можно найти в цитируемых ниже главных трудах Weuschlag-Krusch-Vogt, Lindgren и Rosenbusch'a.
1. Ф. Бекке. Denkschriften d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. Math. Naturw. Kl. 1, 75. I Handb. (1913).
 2. Ф. Бекке. Типы метаморфоза. Geol. Fören. Förh. Stockh. 42, 183 (1920).
 3. Бейшлаг-Круш-Фогт. Месторождения полезных минералов и руд.
 4. Р. Браунс. О трахите и сандините из Лаах. Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilkunde. Bonn (1911).
 5. Р. Браунс. Кристаллические сланцы района озера Лаах и их преобразования в сандинит. Штутгарт (1911).
 6. Р. Браунс. Химический состав содержащих гранат кристаллических сланцев и т. д. из района озера Лаах. N. Jahrb. f. Min. Beilage XXXIV, стр. 85 (1912).
 7. В. С. Брэггер. Изверженные породы Христиании IV область Фен в Телемарк. Vid. Selsk. Skr. Math. Naturw. Kl. 9, (1920), Kristiania (1921).
 8. П. Ескола. О петрологин области Ориэври в юго-зап. Финляндии. Bull. Comm. geol. Finl 40 (1914).
 9. П. Ескола. О связи между химическим и минералогическим составом метаморфических горных пород из озера Ориэври. Bull. Comm. géol. Finl. 44 (1915).
 10. П. Ескола. О метасоматическом превращении в силикатных породах. Norsk geologisk Tidsskrift VI, 89 (1921).
 11. П. Гейер. Геология района Кируна 2, Стокгольм (1910).
 12. П. Гейер. О почвах района Фалуна и нахождении магм, Sveriges geol. Undersökn., Serie C, 275 (1911).
 13. В. М. Гольдшмидт. Контактный метаморфизм в Христиании. Vid. Selsk. Skr. Mat.-Naturv. Kl. 1, (1911) Kristiania (1911).
 14. В. М. Гольдшмидт. Об одном случае привноса натрия при контактном метаморфизме. N. Jahrb. f. Min., Beil. XXXIX, 193 (1914).
 15. В. М. Гольдшмидт. Геолого-петрографическое изучение в горах южной Норвегии V, Инвенционный метаморфизм в области Ставангерской, Vid. Selsk. Skr. Mat. Naturv. Kl. 10 (1920), Kristiania (1921).
 16. В. М. Гольдшмидт. Доклад в Геологическом об-ве в Стокгольме, 1921. Реферат в Geol. Fören. i Stockh. Förh. 43, 463 (1921).
 17. В. Линдгрэн. Месторождения минералов, Лондон и Нью-Йорк 1919.
 18. Г. Розенбуш. Физиография массивных пород. I (1901).
 19. Н. Сундиус. Материал геологии южной части области Кируны. Упсала (1915).
 20. Н. Сундиус. К вопросу альбитизации в области Кируны. Geol. Fören. i Stockh. Förh. 38, 446 (1916).
 21. Н. Сундиус. Геология горного округа Отвида. Sveriges Geol. Undersökn. Серия C, 306 (1921).
 22. Т. Фогт. Доклад в Геологическом об-ве в Стокгольме 1921. Реферат в Geol. Fören. i Stockh. Förh. 43, 480 (1921).

Рентгено-спектрографические исследования распределения редких земель в минералах¹

(Третий выпуск из ряда статей под общим заглавием „Геохимические законы распределения элементов“, Христиания (1924).² Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdenmetalle in Mineralen.

От авторов

Настоящая работа содержит результаты исследования, начатого весной 1922 года, о распространении группы редких земель в минералах. Целью исследования было накопление фактического материала о геохимическом распределении этой группы элементов и продолжение ряда исследований о геохимических законах распределения элементов, опубликованных ранее одним из нас (В. М. Гольдшмидтом). Как будет показано в дальнейшем, геохимия редких земель открывает ряд интересных проблем, решение которых имело бы значение и в других областях этой науки. Возрастающее техническое значение редких земель в качестве составной части сплавов делало также весьма желательным систематическое исследование геохимического распределения этой группы элементов.

Результаты нашей работы были доложены одним из нас (В. М. Гольдшмидтом) 22/II 1924 г. в заседании естественноматемат. отделения Videnskapsselskapet, и статья одновременно была представлена к печати. Ее напечатание (так же, как и „Геохимические законы распределения“ II) было однако внешними обстоятельствами задержано на четверть года; за это время мы смогли пополнить наши рентгено-спектрографические исследования на нескольких минеральных группах и достигли некоторого успеха в способе расшифрования спектрограмм.

План работы и выбор материала, так же как его геохимическая обработка, принадлежит В. М. Гольдшмидту; конструкция и построение аппаратуры, а также снятие спектрограмм были произведены Л. Томассеном; расшифрования, измерение и объяснение спектрограмм производилось сообща обоими авторами. При измерении

¹ Вторым автором является Л. Томассен. Перевод И. Д. Борнеман-Старинкевич.

² Статья „Рентгено-спектроскопические исследования распределения редких земель в минералах“ переведена не полностью. В ней выпущены в главе „способы исследования“ описание методов химического разделения редких земель и подробное описание рентгено-спектрографического метода; в главе „выбор материала“ опущено описание минералов и дано лишь их перечисление; выпущено подробное описание полных и селективных составов и вывод количественного соотношения редких земель из анализа интенсивностей линий рентгеновских спектров.

и объяснении спектрограмм и вычислении таблиц нам помогали д-р Ф. Ульрих и студ. В. Захариасен. Выделение и обогащение препаратов земель из ряда минералов производилось университетским стипендиатом А. Родландом (из апатита, иттрофлюорита, частью ортита, альвита, биотита) и В. М. Гольдшмидтом (из лабрадора, оливина, ортита, гадолинита, брёггерита, фрейалита, эвоклита, меланоцерита, таленита из Ramskjæer и Høgtveit, эвксенита, поликраза, блонстрандина, „эшинита“, иттро-танталита, самарскита, сипилита, иттротитанита). Один препарат редких земель из таленита из Høgtveit был произведен Г. Гуген. За ценные советы и указания литературы по химическому обогащению и выделению редких земель из минералов мы обязаны особой благодарностью г. А. Родланду.

В особой главе (приложение) один из нас (В. М. Гольдшмидт) разбирает проблему метамиктного превращения (изотропизации), наблюдаемого столь часто в редкоземельных минералах.

Положение редких земель в геохимической системе элементов

„Редкими землями“ обозначают обычно окиси следующих элементов:

	Ат. номер
Итрий	39
Лантан	57
Церий	58
Празеодимий	59
Неодимий	60
(Неизвестный элемент)	61
Самарий	62
Европий	63
Гадолиний	64
Тербий	65
Диспрозий	66
Гольмий	67
Эрбий	68
Тулий	69
Иттербий (альдебараний)	70
Кассиопей (лутеций)	71

К элементам редких земель, несмотря на некоторое химическое различие, причисляется также скандий (21), во многих случаях редкоземельным металлом называют торий (90), несмотря на то, что он геохимически и аналитически связан с редкими землями лишь несколькими

общими реакциями. Наконец Урбэн причисляет гомолог циркония—гафний (72) к редким землям под названием кельтий.

В дальнейшем редкими землями будут обозначаться лишь окиси иттрия и ряда лантан—кассиопей.

Элементы редких земель все безусловно литофильны; возможность обнаружения современными аналитическими способами металлов этой группы в сернистых рудных массах или же в никкелистом железе метеоритов мало вероятно. Это связано со строением атомов этих элементов (ср. В. М. Гольдшмидт. Геохимические законы распределения II) потому, что ион иттрия имеет строение благородного газа криптона, а внешняя оболочка остальных металлов редких земель—строение ксенона; тип благородных газов характерен для литофильных положительных ионов.

При исследовании положения редких земель внутри главной литофильной группы оказалось (как сумел показать один из нас год тому назад—„Геохимические законы распределения“), что эти элементы несомненно следует причислить к подгруппе, характерной для остаточной кристаллизации силикатного расплава. Это основано на отсутствии или слабом проявлении изоморфизма с более обычными трехвалентными элементами силикатной магмы (как алюминий и элементы типа железа), что заставляет редкие земли оставаться в остатках расплава, пока обогащение не станет настолько значительным, что редкие земли смогут выделиться в собственной кристаллической фазе.

Изоморфизм химических элементов зависит также от строения атома и соответственно от строения иона. Величина и вид внешней оболочки электронов в первую очередь определяют характер и степень изоморфизма.

Элементы редких земель или, вернее, элементы ряда лантан—кассиопей, отличаются в отношении строения атома от других групп элементов прежде всего тем, что внешние оболочки электронов этого ряда атомов необычайно сходны между собой благодаря тому, что внедрение новых электронов при возрастающем заряде ядра происходит не в самой внешней оболочке (уровень Р или О), а в весьма глубоких областях электронного облака (уровень N); этим обусловлено огромное сходство этих элементов в отношении химических реакций. Эта особенность должна была бы сказаться в смысле геохимической системы особенно сильно выраженным изоморфизмом и совместным нахождением этого ряда элементов в минералах. Поэтому казалось особенно интересным исследование геохимического распределения редких земель в связи с особенностями их изоморфизма. Нужно ожидать, что результаты такого исследования дадут ценный материал об отношениях между строением атома и геохимическим распределением, и что заслуживающий доверия материал о распреде-

лении такой группы элементов будет также иметь значение для разрешения геологических и петрографических вопросов, в особенности для выяснения степени родства различных типов горных пород.

Выше было отмечено, что изоморфные отношения между трехвалентными элементами редких земель и алюминием, как и трехвалентным железом, не слишком близки. Лишь в более сложных соединениях, как, например, в минералах ряда эпидот—ортит, изоморфное замещение обычно. Нужно, однако, заметить, что в отдельных случаях наблюдается вхождение редких земель в более простые порообразующие минералы трехвалентных элементов, как, например, в эгирине роккалита и экерит-пегматита.

Странным образом существует значительно более близкий изоморфизм между трехвалентными редкими землями и двухвалентным кальцием. На изоморфное замещение редких земель двухвалентными металлами указывал особенно Ф. Замбони в нескольких значительных работах, при чем он доказывает их способность к изоморфизму не только взаимным замещением в природных минералах, но и прямым синтетическим образованием изоморфных смешанных кристаллов.

Этот вид изоморфного замещения также имеет значение для геохимии редких земель, в виду того, что многие порообразующие минералы, в особенности апатит и титанит, содержат редкие земли, замещающие кальций. Здесь следует назвать также замещение кальция редкими землями в иттрофлюорите и родственных минералах и флюоритовой группе, как и в соответствующих синтетических продуктах, о чем свидетельствуют изыскания Т. Фогта. Исследование вопросов кристаллической структуры в связи с такого рода изоморфизмом неравновалентных элементов нами было опубликовано в другой работе.¹ Нахождение редких земель (для которых вообще типична остаточная кристаллизация) в таком минерале, как апатит, кристаллизация которого началась уже в ранних магматических стадиях, дает нам благоприятный пример для того, чтобы проследить поведение строго ограниченной группы элементов в течение большого промежутка времени магматического процесса. Об этом мы доложим в более поздней работе на основании добытых нами результатов.

¹ Vid. Selsk. Skr. M.-N.-KI, 2, 40—41 (1923).

В сводке до сих пор изученных кристаллических структур в прекрасной книге Ewald'a, *Kristalle u. Röntgenstrahlen*, 300 (1923) между прочим ошибочно указан результат нашей работы над YF_3 , вместо смешанного кристалла YF_3-CaF_2 .

Правило Гаркинса и возможность его проверки на элементах редких земель

Несколько лет тому назад В. Д. Гаркинс¹ указал на зависимость между строением атома и распространением отдельных химических элементов, которую можно формулировать следующим образом: „Элементы с нечетным атомным числом более редки, чем элементы с четным атомным числом“.

Принимая во внимание изменения количественных соотношений химических элементов, которые лишь в течение хода геохимической дифференциации привели к современному распределению и к современному состоянию вещества поверхности земли, мы можем быть могли бы заострить правило Гаркинса и постулировать его, как Гаркинс сам уже сделал, следующим образом:

„Каждый элемент с нечетным атомным числом встречается реже, чем непосредственно ему предшествующий и непосредственно за ним следующий элемент с четным атомным числом“.

Точная проверка этого положения требует весьма тщательных изысканий в области геохимических законов распределения, например, в путях распределения сильно сидерофильных металлов; особенные трудности возникают, когда приходится сравнивать между собой элементы, принадлежащие к различным геохимическим группам, как, например, при сравнении количества ниобия и молибдена или относительных количеств платины и золота. Весьма трудно судить о количественном соотношении двух элементов, если они следовали совершенно различным геохимическим путям миграции.

Во избежание трудностей такого рода или чтобы их уменьшить, Гаркинс рассматривает химический состав силикатных метеоритов, предполагая, что они подверглись меньшей дифференциации в химическом отношении, чем породы на земной поверхности, и он действительно находит, что средний состав каменных метеоритов лучше подтверждает его правило, чем современный средний состав земной коры. Это происходит прежде всего потому, что действие поля тяготения на разделение фаз в метеоритном материале не так сильно сказывается, как на материале земного шара.

Совершенно резкую и безусловную проверку правила Гаркинса возможно было бы провести лишь на такой группе элементов, отдельные члены которой настолько сходны в химическом и геохимическом отношениях, что

¹ W. D. Harkins. The Evolution of the Elements and the Stability of Complex Atoms, Journ. Am. Chem. Soc. I, 856 (1917).

геохимический путь распределения всех членов группы должен быть одинаковым.

Тесную группу такого рода мы как раз имеем в редких землях. Отдельные члены этой группы настолько сходны в химическом отношении, что большею частью их можно разделить лишь с большим трудом, обстоятельство, делающее весьма вероятным длительное совместное прохождение геохимического пути распределения. Взаимное количественное распределение этих элементов на современной земной поверхности должно было бы поэтому конечно дать весьма точную картину имевшегося прежде количественного их распределения, и на элементах редких земель можно было бы решить вопрос, обусловлено ли правило Гаркинса действительно первоначальным распределением элементов или же вторичным накоплением четных элементов на современной земной поверхности и в силикатных метеоритах.

Как раз на этом основании Гаркинс втягивает особенно элементы редких земель в круг своих наблюдений и дает небольшую таблицу относительной распространенности некоторых из них. За недостатком химико-аналитических данных о количественном соотношении отдельных редкоземельных металлов и потому, что они не могли быть получены из-за специальных химических свойств этих элементов, Гаркинс обратился к решению двух известных специалистов в области редких земель и пользуется этим решением там, где они расходятся между собой. Он дает следующую небольшую сводку ¹:

Относительная распространенность элементов 55—65 по Гаркинсу

55 цезий c	61 неизвестный ггг
56 барий ссс	62 самарий c
57 лантан c	63 европий гг
58 церий сс	64 гадолиний г
59 празеодимий г	65 тербий ггг
60 неодимий c	

при чем „с“ обозначает обычный, а „г“—редкий. В более поздней работе ² Гаркинс дает продолжение этой оценки основанной на данных С. James'a и С. Balke. Он дает:

66 диспрозий г	69 туллий ггг
67 гольмий ггг	70 иттербий г
68 эрбий г	71 лютеций (каспопей) ггг

Аналитические методы того времени не допустили дальнейшего развития этой проблемы. Теперь же мы обладаем в рентгеноспектрографическом анализе чудесное вспомогательное средство, как раз для исследования такого случая, в котором методы обычной химии оказываются

¹ l. c. 868.

² Phil. Mag. XLII 319 (1921).

недостаточными. В следующих главах мы показываем, каким образом элементы редких земель являются особенно удачным примером для изучения соотношений между строением атома и распространенностью элементов, и мы думаем, что возможно заметить даже выходящие за пределы правила Гаркинса специальные зависимости между строением атома и распространенностью.

Способы исследования

Химические и физические методы, применявшиеся до сего времени

Как известно, химическое разделение редких земель представляет большие трудности.¹ Они основаны с одной стороны на большом химическом сходстве иттрия с лантаном и кассиопеем, аналогичном сходству циркония и гафния, с другой стороны—на большом химическом сходстве элементов всего ряда лантан-кассиопей, основанном на аналогии внешнего распределения электронов.

Ряд физических методов облегчает качественное открытие элементов редких земель, а в некоторых немногих случаях— их количественную оценку.

Этими методами являются, с одной стороны, спектрально-аналитические, среди которых важнейшим является исследование линейного спектра истечения искрового или дугового, затем исследование характерного спектра поглощения в видимой спектральной области, свойственного некоторым редким землям, и, наконец, исследование спектров катодной люминисценции. Здесь следует назвать также приводимый Урбеном магнитометрический анализ редких земель, который возможен благодаря различию во внутреннем строении электронного облака (противополагаясь сходству внешней электронной оболочки).

Рентгенографический метод

После того, как Гаддинг² разработал рентгено-спектрографический метод анализа и на многих примерах показал его практическое применение, оставалось применить этот прекрасный метод как раз в тех случаях, где химический анализ представляет экспериментальные трудности. Главное преимущество рентгено-спектрографического метода и со-

¹ Относительно аналитических методов указываем на: R. J. Meyer и O. Hauser. Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, Stuttgart, (1912) и J. T. Spencer. The Metals of the Rare Earths, London, (1919).

² A. Hadding. Kvalitativ Analys enligt röntgenografisk Method Ing. Vet. Ak. Handl. II (1922), а также Mineralienanalyse nach röntgenoptroskopischer Methode. Zeitschr. für anorganische Chemie. 122, 195 (1923).

стоит как раз в том, что открытие отдельных химических элементов можно произвести совершенно независимо от их химических свойств. Гаддинг уже указывал на это и показал на прекрасных примерах, что этот метод особенно пригоден для нахождения отдельных редких элементов. Применимость этого метода весьма хорошо оправдалась при открытии гафния Костером и Хевеши,—случай, приведший также к количественному расшифрованию спектрограмм (при помощи сравнения со спектрами прибавляемых соседних элементов). За это время появился в печати также и другой ряд работ, показывающих применимость метода рентгенографического анализа. Мы можем указать на нашу небольшую работу о норвежских, богатых гафнием минералах¹ и на исследование Гюнтера и Странски².

Выбор материала

При выборе материала необходимо было руководствоваться достижением наивозможно более полного обзора распределения металлов редких земель в минералах, и не только в типичных минералах остаточной кристаллизации, но и в минералах более ранних стадий магматических путей кристаллизации и даже по возможности в материале, кристаллизовавшемся уже из габброидных магм.

Затем в минералах остаточной кристаллизации нужно было обратить внимание на то, чтобы изучению подверглись не только минералы гранитных (богатых кремнеземом) пегматитов, но и минералы нефелин-сиенитных (бедных кремнеземом) пегматитов. Далее необходимо было собрать для изучения наиболее различные химически типы соединений.

Поэтому мы исследовали фтористые соединения, окиси, фторокарбонаты, фосфаты, ниобаты, танталаты, титано-ниобаты, силикотитанаты, т. е. значительное число типов соединений, в которых в природе встречаются редкие земли. Мы не ограничивали наше исследование минералами исключительно норвежского происхождения, чтобы не зависеть от местных особенностей литосферы, но, разумеется, норвежский материал преобладал, во первых, благодаря большому разнообразию этих минералов именно в Норвегии и, во вторых, благодаря полноте, с которой представлен общий химизм норвежских пегматитовых минералов, особенно в основных работах В. С. Брёгера.³

¹ V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen. Über das Vorkommen des Elements № 72 (Hafnium) in Malakon u. Alvit; Norsk. Geol. Tidsskr. VII, 61 (1923).

² P. Günter u. A. Stranski. Ein Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke. Zeitschr. f. phys. Chemie, 106, 433 (1923).

³ По поводу исследованного до сего времени химизма норвежских пегматитовых минералов указываю в особенности на классические моно-

— 48 —

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА НАХОЖДЕНИЯ

	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	61	Sm 62	Eu 63	Gd 64
Монацит, Annerød	4	6	3	5	—	3-4	—	3-4
" Narestø	4	6	3	4	—	3	—	3
" Ramskjaer	4	6	3	4	1-?	2	—	2
Итровые земли из мона- цита, Ramskaer	4-5	—	3-4	6	1-?	4-5	1-?	8
Монацит, Lilleholt	4-5	6	3	5	—	3	—	2
" Landsverk	4	6	3	5	—	4	—	2
Монацит, Kararved, Гад- динг)	5	10	6 а)	7	—	2-3 а)	—	5 а)
Бастнезит, Мадагаскар (Флюоперит, Østerby, Гад- динг)	4	5	3	3-4	—	1-?	—	—
Церит, Riddarhyttan	2-3	8	4	6	? а)	3 а)	—	3 а)
Тёрнебоцит, Riddarhyttan	3	4-5	2	2-3	—	1	—	1
Ортит, Kalstadgangen	1-2	2-3	1	2	—	1-2	—	1-2
Земли из ортита, Kalstad- gangen	4	6	3-4	5	1-?	3-4	?	2-3
Ортит, New Jernverk	2	4	2	3	—	—	—	—
" Hundholmen	3	5	2	3	—	1-?	—	1-?
Часть редких земель из ортита, Hundholmen	5	2	5	6-7	1-?	5	2?	6
Фрейалит, Langesundsford	4	5	1	2-3	—	6)	—	—
Тритомит, Langesundsford	4	6	1	2	1?	—	(?)	—
Земли из меланоцери- та, Langesundsford	9	г) оч. мног.	4-5	7	1?	2-3	—	3
Земли из эвколита, Lange- sundsford	2-3	4	1-2	3	—	1-2	—	1-2
Мозандрит, Langesundsford	2	4	1	2-3	—	1	—	—
Земли из апатита, Spidsholt	2	5	3	4	—	3	(?)	3
" " " " " Ødegarden	3	5	3	5	(?)	3	—	4
Земли из апатита, Kragerø strand	3	6-7	3	5	—	3	—	3
Земли из эгирина (акмит), Rundemyr	3	5	2-3	4	—	3	(?)	—
Земли из брэггерита, Karls- hus	2	3 б)	2	4	—	5	(?)	6
(Иттрофлюорит, Hundhol- men, Фогт)	—	1	—	1-2	—	1	—	2
Земли из иттрофлюорита, Hundholmen	1-2	4	2	4	—	3	(?)	4

- а) Оценено по таблице линий Гаддинга, предусматривая совпадения;
 б) Доказано в особой фракции в малом количестве.
 в) Возможно, что часть церия отделена с торием, и это является лишь
 г) Химическим путем вполне удален.
 ? после цифры интенсивности обозначает, что данное количество
 сивности существовать могли бы.
 ? один обозначает, что малые количества данного вещества предпо
 (?) Обозначает, что интенсивности, если вообще существуют, то мень

— 49 —

РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В МИНЕРАЛАХ

Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Sr 71	Иттрий	Торий
—	2	—	1	(?)	1	—	Средн. силы	Много
—	1-2	—	1-?	—	1-?	—	Весьма слабо	"
—	1	—	—	—	(?)	—	" "	"
2?	6	1-2?	2-3	(?)	2	—	Весьма сильно	—
(?)	1-2	—	1	(?)	1-?	—	Средн. силы	Много
—	1-2	—	1	—	(?)	—	Слабо	"
—	—	—	—	—	—	—	Средн. силы	"
—	—	—	1	—	—	—	Средн. силы	Очень мало
—	?	—	1-?	—	—	—	Слабо	"
—	1?	—	1-?	—	—	—	"	"
—	1	—	—	—	—	—	"	"
—	1	—	1-?	—	1-?	—	Весьма слабо	Очень мало
—	—	—	—	—	—	—	Слабо	"
—	—	—	—	—	—	—	"	Очень мало
3?	—	—	—	—	—	—	—	—
—	? б)	—	б)	—	—	? б)	Средн. силы	Очень много
—	—	—	—	—	—	—	Слабо	Много
1?	2	?	2	(?)	1-2	?	Средн. силы	Слабо
(?)	2	—	1-2	—	1-2	1-?	"	Следы
—	—	—	1	(?)	1	1?	Средн. силы	Очень мало
—	3	—	2	—	2	1-2?	"	Мало
—	3	1-2?	2	(?)	2	1-2?	Сильно	Мало
—	2	?	2	(?)	1-2	1?	Средн. силы	"
1?	3	1-2?	3	(?)	3	1?	Сильно	Довольно много
2	6-7	2	3	1	3	2	Очень сильно	Очень много г)
—	2	—	2	—	2	1?	"	"
1-?	4	1?	3-4	2	3-4	2?	"	Слабо, следы

сам Гаддинг дает другое соотношение интенсивностей элементов.

минимальным значением.

вещества не вполне доказано, что, однако, количества данной интен-

загаются.

ше 1.

	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd
	57	58	59	60	61	62	63	64
Ксенотим, Holer, Råde	—	—	—	—	—	—	—	2—3
„ „ Narestø	—	—	—	—	—	2	—	3—4
„ „ Ivedal	—	—	—	—	—	1?	—	2—3
(Ксенотим, Hundholmen, Форт)	—	—	—	—	—	—	—	2—3
Ксенотим, Langesundsfjord	—	—	—	1	—	1	—	3
Фергузонит, Høgtveit	—	—	—	—	—	1÷	—	1—2
Земли из фергузонита (сипилит), Amherst, Virginia	—	3	1—2	4	—	4	(?)	5
Земли из самарскита, Aslakstaket	1	1—2	1	2—3	1÷?	3	(?)	3—4
Земли из итротанталита, Hattevik	1?	1	1	2—3	—	3	(?)	3—4
Земли из эвксенита, Ramskjaer	—	мно-го г)	1	3	—	3	(?)	4
Земли из эвксенита, Alve	—	1	1	2—3	—	3	(?)	3—4
„ „ поликраза, Hitterø	—	2	1	3	—	2—3	—	3—4
„ „ блонстрандина Hitterø	—	2	—	2—3	—	3	(?)	5
Блонстрандин, Saetersdalen	—	1÷	—	1÷	—	1	—	2
Земли из блонстрандина, Миаск	1—2	мно-го г)	1	4	—	4	(?)	5—6
Земли из итротитанита, Буе	1	3	1—2	3—4	—	3	(?)	4
„ „ Grimstad	1÷	2	1	2	—	1	—	1
Земли из итротитанита, Saetersdalen	1÷	2	?	2	—	1—2	—	1—2
Цервовый титанит, Saetersdalen	3	4	2—3	4	1÷?	1	—	1—2
Земли из альвита, Kragersø	1	3	2—3	3	1÷?	2	—	1—2
„ „ таленита, Ramskjaer	—	1÷	—	1—2	—	1—2	—	3
„ „ таленита, Høgtveit	1	2	1÷?	3	—	3	—	5
Гадолинит, Annerød	—	—	—	—	—	1÷	—	1
„ „ Fyrrisdal	1—2	3—4	?	2—3	—	3	—	3
„ „ Bø, Tørdal	—	—	—	1—2	—	1—2	—	2
„ „ Birkeland	—	2	—	1—2	—	2	—	2—3
„ „ Vadne	—	1—2	1÷?	2—3	—	2—3	—	3
„ „ Frikstad	—	1—2	1÷	2	—	2	—	2—3
Земли из гадолинита, Frikstad	1÷	2	1—2	4	1÷?	4	1÷?	6—7
Гадолинит, Hitterø	—	1	—	2	—	2	—	2
Земли из гадолинита, Hitterø (Гадолинит, Ytterby, Гаддинг)	1÷	3	2	4	—	4	1?	5
„ „ „	—	3	—	2	—	2—3a)	—	2
Гелландит, Lindvikskollen	—	—	—	—	—	1	—	2
Земли из тортвейтита, Iveland	1	3—4	1	2	1÷?	3	—	3

а) Оценено по таблице линий Га д д и н г а, предусматривая совпадения;

г) Химическим путем вполне удален.

? после цифры интенсивности обозначает, что данное количество сивности существовать могли бы.

? один обозначает, что малые количества данного вещества пред по

(?) Обозначает, что интенсивности, если вообще существуют, то мень

Продолжение таблицы

Ть 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu 69	Yb 70	Ср 71	Иттрий	Торий
—	3	1?	4	1?	4	2	Очень сильно	Очень мало
1	4	2?	4	1	5	2—3	" "	Мало
1	4	2?	5	1	5	2—3	" "	Дов. много
1÷	3	1?	3	(?)	3	1?	" "	Мало
1÷	3	1?	3	1÷	3	1—2?	" "	Слаб. следы
—	3	1?	3	(?)	4	2?	" "	Мало
2	5—6	?	5	2	4—5	3—4?	" "	Дов. много
1—2	4	2	3	1	4	2	" "	" "
2	4	?	3	(?)	1—2	—	" "	" "
2	5	?	4	1	4	2	" "	" "
2 (?)	4—5	2?	4	2	5	3	" "	" "
1—2	4—5	2	3	1	4	2	" "	" "
2	5	2—3	5	1	5	3	" "	Много
(?)	2—3	?	2—3	(?)	3	2?	" "	"
3?	6	3	6	3	6	4	" "	" г)
2	5	2?	4	1—2?	4—5	2—3	" "	Мало
—	1÷	—	1÷	—	1	—	Средн. силы	Очень мало
—	2	1?	2	(?)	3	1?	" "	Нет
—	1—2	—	1	—	—	1?	Слабо	Очень мало
—	1	—	1	1	5	2	Сильно	Дов. много
1÷	4	1—2	4	1	4	2	Очень сильно	Мало
2?	5—6	1?	4—5	1	5	2	" "	"
—	2	?	1	—	2	1÷?	Сильно	Очень мало
1÷?	2—3	?	1÷	—	1—2	1?	"	" "
—	2	—	2	—	1—2	1?	"	" "
—	2	?	2	—	2	1?	"	" "
—	2—3	?	1	—	1	—	"	" "
—	2	?	1—2	(?)	1	—	"	" "
2	6	3	5	1—2	4—5	2	Очень сильно	Мало
—	2	?	2	—	2	1	Сильно	Очень мало
1—2	5—6	3	5	2?	5	2	Очень сильно	Мало
—	2	—	2	—	1	1	" "	—
—	3	1—2?	2—3	(?)	4	1—2?	" "	Мало
2?	3	1—2?	3	1—2	6—7	3	" "	Слаб. следы

сам Гаддинг дает другое соотношение интенсивностей элементов. вещества не вполне доказано, что однако количества данной интен- лагаются. ше 1.

Коротко остановимся на исследованных минералах.

Фтористые соединения и оксифлюориды: иттрофлюорит и флюоцерит.

Окиси: брёггерит, альвит, торит.

Фторокарбонаты: бастнезит.

Фосфаты: апатиты, монациты и ксенотимы.

О том, что апатит содержит элементы редких земель, давно известно. Что металлы редких земель до известного процента изоморфно замещают кальций, видно уже на минералах иттрофлюоритовой - флюоцеритовой группы.

Нам казалось особенно интересным систематически исследовать на содержание редких земель апатиты наиболее различных горных пород, так как апатит—единственный распространенный и в количественном отношении важный минерал ранней магматической кристаллизации, который способен был принять значительные количества редких земель.

Содержание редких земель в апатите нормальной ранней магматической кристаллизации могло бы указывать на то, что тем самым магма была лишена части земель на сравнительно ранней ступени процесса кристаллизации, и можно предположить, что этими землями являются как раз такие (как европий, тербий или даже элемент № 61), которых не хватает или которые слабо представлены в редкоземельной смеси остаточных кристаллизаций.

Количественное определение содержания редких земель в апатитах делает также возможным установление абсолютного количества редких земель в магме, измеренного по соотношению—редкие земли: фосфорная кислота,—хотя мы таким образом получаем лишь минимальное значение общего содержания редких земель, так как учитывается лишь часть, входящая в апатит.

Ниобаты, танталаты, а также титано-ниобаты: фергузонит (и так назыв. сипилит), самарскит, итротанталит, эвксенит, поликраз, блонстрандин.

Силикотитанаты: иттротитанит.

Силикаты:

биотит,	ортит,	таленит,
оливин,	фрейалит,	гадолинит,
лабрадор,	тритоцит,	гелландит,
эгирин,	меланоцерит,	тортвейтит.
церит	эвколит,	
и тёрнебомит,	мозандрит,	

графин: W. C. Brögger. Die Mineralien der südnorwegischen Syenitpegmatitgänge. Zeitschr. f. Kristallographie. 16 1890; Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge I. Vid. Selsk. Skr. I Mat.-Nat K. 6 1906; W. C. Brögger, J. Schetelig, Th. Vogt. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge II. Vid. Sels. Skr. I. Mat.-Naturv Kl. 1 (1922).

Сводка результатов о нахождении редких земель в минералах, полный и селективный тип состава редких земель

В нашей сводной таблице оценка интенсивностей производилась делением на 10 видимых ступеней $1-10^4$.

По нашим данным убывающий ряд ступеней, следуя закону Фехнера, дает геометрическую прогрессию интенсивностей.

В количественном отношении мы каждую последующую ступень малых интенсивностей (до 4) считаем примерно удвоением процентного содержания, но этот коэффициент градуирования сам является функцией длины волны и концентрации вещества.

При рентгено-спектрографическом методе работы непосредственно можно сравнивать лишь спектры элементов соседних атомных номеров.

В нашем случае прямое сравнение возможно лишь внутри ряда элементов лантан-кассиопей и невозможен между одним из этих элементов и иттрием, в котором к тому же рассматривается при нашем методе работы не спектр L, а спектр K.

Поэтому мы для спектра иттрия в нашей таблице даем градуировку, отличную от вышеназванной группы элементов. Также и для Th мы применили особый способ обозначения, чтобы избежать возможных недоразумений в количественном отношении.

Наша таблица показывает, что состав редких земель не одинаков во всех исследованных минералах. Как уже давно известно, можно прежде всего различить два главных типа дифференцированной редкоземельной смеси: во первых, состав, характерный для минералов церитовых земель, и во вторых, состав, характеризующий минералы иттриевых земель.

Первый, встречающийся, например, в церите, ортите и монаците, характеризуется элементами ряда лантан-самарий или лантан-неодимий, при чем остальные элементы представлены в весьма слабо; последний—иттрием, сопровождаемым рядом самарий-кассиопей, как, например, в гелландите.

Различие этих двух главных типов дифференцированных составов ведет к обычному делению на церовые и иттриевые минералы.

Нам кажется более правильным разграничить различные виды состава земель несколько иным способом. Мы делим по степени дифференциации составы редких земель на два главных вида: полные составы земель и селективные составы земель.

¹ Весьма слабые линии обозначались 1/.

Элементы редких земель образуют геохимически весьма тесную группу элементов, отдельные члены которой должны были бы нормально встречаться вместе. Фракционированная кристаллизация отдельных минеральных типов, происходящая в природе, изменяет однако количественное соотношение редких земель по отношению к первоначальному их составу, и это изменение ведет в конце концов к более или менее полному отделению единичных подгрупп.

В полных составах представлен весь ряд лантан-кассиопей полностью или почти полностью, без резких скачков в количественном соотношении церитовых и иттриевых земель. Составы земель такого рода мы встречаем в минералах, в которых редкие земли содержатся акцессорно. Например, такие земельные составы находятся в апатите, некоторых иттриотитанитах и некоторых гадолинитах.

Селективные составы земель сильно обогащены специальными подгруппами. Примерами селективного состава являются редкие земли ксенотима или ортита. В селективных составах накапливаются либо церитовые земли, либо иттриевые земли. Фракционирование происходит в первом случае в направлении возрастающей основности, в последнем случае — в направлении убывающей основности.

По типу вариаций составов мы считаем совершенно достоверным, что причиной, вызывающей различие их, являются процессы природной фракционированной кристаллизации и фракционированного осаждения, совершенно аналогично методам разделения, применяемым искусственно для обогащения или очищения редких земель. Взаимные переходы типичных составов, непрерывное передвижение областей скопления указывает на то, что изменение составов основано именно на постепенном уменьшении химического сродства и кристаллохимических констант. Результат фракционирования и лежащая в основе закономерность операций разделения должны находиться в природе самих редкоземельных металлов, а не в случайных внешних причинах выделения минералов, ибо мы, например, встречаем почти тот же состав земель ксенотима в гранитных и нефелин-сиенитовых жилах, затем мы встречаем в той же самой пегматитовой жиле рядом типичные монацитовые составы, ксенотимовые составы и т. д. Соответствие распределения редких земель между отдельными минералами по химическому или кристаллохимическому ходу фракционирования сказывается также в том, что только крайние члены ряда лантан-кассиопей способны накапливаться до преобладания, а именно церий (с лантаном) в составе типа ортита (а также в некоторых церитовых силикатах нефелин-сиенита) и, с другой стороны, иттербий (с кассиопеем) в типе тортвейтита. Аналогично этому нужно рассматривать относительно быстрое исчезновение отдельных редко-

земельных групп на концах ряда, как, например, поразительное уменьшение иттербия в составе иттротанталита. Накопление земель, находящихся не на концах ряда, обнимает всегда относительно широкую группу элементов, как, например, накопление диспрозия, сопровождающееся почти равным накоплением эрбия.

Укажем здесь еще на одну характерную особенность распределения редких земель.

Поскольку изучение этого вопроса позволяет уже сделать некоторые заключения, нам кажется, что существует более близкая химическая и кристаллохимическая аналогия внутри ряда лантан-самарий и внутри ряда самарий-кассиопей (включая иттрий), как, например, между иттрием и лантаном или между неодимом и гадолинием. В согласии с этим находится и то обстоятельство, что в химизме этого ряда элементов у самария имеется относительно большой скачок (выражающийся, например, в изменении растворимости двойных сернокалиевых солей). При более близком изучении частных атомного строения редкоземельных металлов мы должны в достаточной мере учесть эту особенность.

Значительный теоретический интерес представляет вопрос, какой тип земельных составов считать нормальным соответственно первоначальному количественному соотношению редких земель. Невольно напрашивается считать полные составы редких земель первоначальными, из которых дифференциацией в сторону лантана или в сторону иттербия произошли другие составы. Такое толкование имеет за собой некоторую вероятность тем более, что древнейшие магматические редкоземельные минералы, как апатит, обладают как раз такими полными составами, но все же однако мыслимо, что и состав монацитового типа или таленитового типа может представить собой первоначальное количественное соотношение. Исходным материалом не может, однако, быть ни крайний церовый тип, ни крайний иттровый тип, тем более, что крайние типы кристаллизуются лишь из весьма сильно дифференцированных гранитных или нефелин-сиенитовых магм.

К сожалению, нам еще не известно, в каких относительных количествах встречаются в природе отдельные типы составов. Мы ничего точного не можем сказать о взаимном количественном соотношении в земле, например, ксенотима, гадолинита, монацита и ортита. Поэтому особенно трудно распространить наши исследования об относительных количествах редкоземельных металлов с единичного минерала, доступного исследованию, на совокупность всех редкоземельных минералов; для этого понадобилось бы более или менее произвольные оценки взаимного количественного соотношения минералов.

Но мы обладаем некоторыми точками опоры для вычисления среднего значения различных составов. Прежде всего очень возможно, что весьма большое значение следует придать составам церовых минералов благодаря их относительной распространенности. Также относительно большое значение нужно придать полным составам, так как таковые частично (хотя и аксессуарно) встречаются в весьма распространенных минералах. Что касается иттриевых составов, то наименьшее среднее значение нужно придать типу тортвейтита, как наиболее редкому; другие два типа ¹ иттриевых составов—таленитовый и ксенотимовый—равнозначны.

Приводим конечно весьма гипотетическое среднее вычисление значения отдельных типов:

Средний тип церовых минералов	10
Полный состав, с преобладанием церия	5
Полный состав, с преобладанием иттрия	3
Таленитовый состав	2
Ксенотимовый состав	2
Тортвейтитовый состав	1

Средний состав земель, вычисленный на основании вышеприведенной оценки значений

Атомный номер	Y	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Sr
	39	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Колич. атомов .	100	7	31	5	18	0,0—0,12	7	0,1—0,32	7	1	7	12	6	1	7	1,5

Любопытно, что относительная распространенность нечетных элементов на обоих концах ряда несомненно наибольшая (как будто ряд элементов 57—71 образует род генетически самостоятельной единицы).

Правило Гаркинса об относительной редкости нечетных элементов, сравнительно с примыкающими четными элементами, с несомненностью оправдывается, а особенно достойным внимания нам кажется то обстоятельство, что относительно ранние магматические составы земель, как, например, апатитовые, подчинены тому же правилу. И кроме того, это правило соблюдается и в таком минерале, как бреггерит, т. е. длительное действие радиоактивности, очевидно, существенно не может изменить характер состава редких земель.

Следует отметить, что вычисление среднего состава земель ведет к числам, отвечающим полному типу

¹ См. оригинал, стр. 39 (Прим. перев.).

с преобладанием церия¹. Петрографические сканирования также говорят за то, что этот тип близок к первоначальному.²

Мы вполне признаем возможность чрезвычайно малого приближения при выводе количественных соотношений из наших спектрограмм. Мы все же думаем, что оценка количеств отдельных редкоземельных металлов в различных типах составов, на основании наших данных, приблизительно должна быть верной. Значительная неточность получается лишь в некоторых нечетных иттриевых землях; этот пробел мы стараемся ныне заполнить снимками большим вакуум-спектрографом, сконструированным одним из нас (Л. Томасеном) по образцу Зигбана.

Интересно было бы определить не только относительные, но и абсолютные количества редкоземельных металлов, и действительно, существуют пути, допускающие приблизительное числовое определение абсолютного³ количества, специально путем сравнения количества редких земель с количеством тория в земной коре и метеоритах, которое можно произвести при помощи радиохимических методов. Разработка этих вопросов будет сделана в последующих работах.

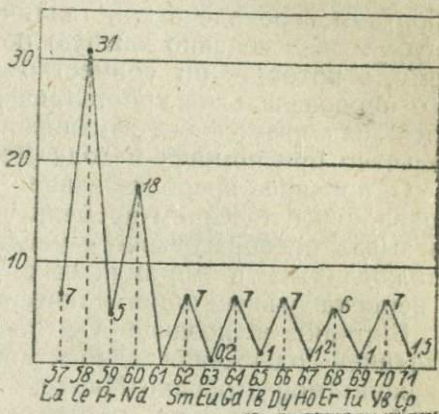


Диаграмма среднего состава земель (элементов 57—71).

Приложение

О переходе кристаллических минералов в метамиктное состояние (изотропизация)

Как известно, в редкоземельных минералах во многих случаях наблюдают преобразование первоначально кристаллических минералов в то своеобразное, кажущееся аморфным состояние, которое В. С. Брэггер обозначает мета-

¹ Ср. стр. 44 оригинала. (Прим. перев.).

² Ср. стр. 40 оригинала. (Прим. перев.).

³ Нижнюю границу количества земель получают из сравнения содержания земель в апатитах с содержанием в них фосфорной кислоты.

миктным.¹ На общее распространение этого преобразовательного процесса редкоземельных минералов указывал особенно Брёггер. В. Петтерсон весьма основательно изучил преобразование гадолинита и доказал, что при нагревании наступает обратный переход в первоначальное состояние (с большим выделением тепла—вспыхивание). Позже с различных сторон появились дальнейшие исследования этого вопроса. Г. Т. Прайор и Брёггер изучали обратный переход в кристаллическое состояние фергузонита; Т. Либиш исследовал процесс отдачи тепла при обратном переходе в кристаллическое состояние, О. Мюгге опубликовал недавно важную обобщающую работу на эту тему, в которой он совместно с Кюстнером показывает, что первоначальное кристаллическое состояние гадолинита восстанавливается без изменения при нагревании (доказательство при помощи метода Дебай-Шеррера).

О причине преобразования в метамиктное состояние появилось с течением времени несколько мнений. Брёггер связывал преобразование с увеличением содержания воды, наблюдаемым в метамиктных минералах по сравнению с первоначальным кристаллическим материалом. А. Гамберг, И. Шетелиг и позднее О. Мюгге объясняли изменение влиянием содержания радиоактивных веществ,—мнение, поддерживаемое особенно Мюгге.

При исследованиях состава и парагенезиса редкоземельных минералов я имел возможность собрать материал для наблюдения так называемого метамиктного состояния и этот материал расширить опытами с помощью нескольких сотрудников. В виду того, что минералы редких земель и металлических кислот особенно часто находятся в замечательном метамиктном состоянии, мне кажется целесообразным опубликовать теперь же наши наблюдения и заключения, тем более, что фактический материал и мое толкование частью находятся в противоречии с предположениями, высказанными недавно Мюгге о кристаллическом состоянии уранинита и торианита.

Обзор имеющегося фактического материала по метамиктным минералам

I.

Ряд минералов, бывших первоначально кристаллическими, внешняя кристаллическая форма которых большею

¹ Указываем лишь самые главные исследования по этому вопросу (дальнейшую литературу можно найти в работе Мюгге). W. C. Brögger, Zeitschr. f. Kristallographie 16 (1890) u. Vid. Selsk. Skr. 6 (1906), W. Pettersson, Geol. Fören. Förh. 12 (300 1890), Th. Liebisch, Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Berlin 850, (1920), J. Schetelig, Vid. Selsk. Skr. M.-N. Kl. 1. 108—112 (1922), F. Rinne, Leipziger Ber. 67, 303 (1915), O. Mügge, Cbl. f. Min. 721 u. 753 (1922).

частью ясно сохранилась,¹ превратился в стеклообразные массы с раковистым изломом, изотропные в поляризационном микроскопе. Это превращение наблюдалось в следующих минералах:

Силикаты: ортит, гадолинит, таленит;² все они вместе с тем и кристалличны.

Ниобаты и танталаты: фергузонит (с ризёритом и сипилитом), иттротанталит, самарскит. Кристаллический фергузонит известен только из одного единственного месторождения (Hundholmen по Т. Фогту).

Титанониобаты и т. п.: эвксенит-поликраз, блонстрандин-прейорит, полимигнит, пирохлор.

Комплексные боросиликаты и т. п.: тритомит, капеленит, меланоцерит, кариоцерит.

Цирконосиликаты. Минералы эвколито-эвдиалитовой группы могут претерпевать метамиктное превращение.

Минералы группы циркона. Торит и его ближайшие аналоги известны только в метамиктном состоянии, циркон иногда метамиктен (малакон) и затем всегда — альвит (циркон, богатый гафнием).

В качестве действительно кристаллических следует выделить следующие минералы редких земель и металлических кислот:

Силикаты: тортвейтит.

Фосфаты: ксенотим и монацит, последний даже и при содержании значительных количеств тория, часто выше 12%. Превращение апатита, содержащего церий, в аморфное красное вещество является по всей вероятности процессом выветривания (окисление церия до четырехвалентного).

Окиси: ториянит и брёггерит несомненно кристалличны.³ Даже урановая смолка, считавшаяся прежде аморфной, содержит значительные количества кристаллической окиси урана, как показало исследование,⁴ произведенное совместно с Л. Томассеном. Было бы весьма странно, что эти сильно радиоактивные минералы не подверглись превращению, если бы переход в метамиктное состояние является действительно исключительно следствием радиоактивного излучения, и для наступления преобразова-

¹ Мы не рассматриваем минералов, которые и первоначально были аморфными, как, например, кальциторит.

² Как мне любезно указал мой коллега, проф. Шетелиг, большинство норвежских таленитов метамиктны с типичным вторичным поглощением воды.

³ Обратно предсказанию Мюгге, что эти минералы должны быть метамиктными.

⁴ V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen. Vid. Seisk. Skr. M.-N. Kl. 2 (1923). Прежние отрицательные результаты, полученные Вегардом на брёггерите, основаны вероятно на несовершенстве опытной установки и плохом материале.

ния не требовалось известных предварительных условий.

Фтористые соединения: иттрофлюорит несомненно еще кристалличен (ср. работу, цитированную при торианите, в которой сообщается также о кристаллической структуре иттрофлюорита). Что гексагональный бастнезит еще кристалличен, следует с несомненностью из оптических данных и спайности.

Ниобаты и танталаты не метамиктны: например, колумбит и стибитотанталит.

Этот обзор показывает, что преобразование в метамиктное состояние зависит не только от радиоактивности данного минерала. Мы видим, что сильно радиоактивные минералы бреггерит и торианит всегда кристалличны, также как содержащий торий монацит. В противовес этому, гадолинит большею частью претерпел метамиктное превращение, несмотря на весьма малое содержание радиоактивных веществ.

Получается впечатление, что для наступления преобразования прежде всего требуется слабость химической связи. Метамиктное превращение мы наблюдаем преимущественно в минералах, являющихся соединениями слабых оснований со слабыми кислотами, как силикаты, танталаты, ниобаты и титанониобаты редких земель; это относится также к минералам группы циркона, если их рассматривать, как $R^{IV}SiO_4$. Не метамиктны однако соли редких земель со сравнительно сильными кислотами, как фосфорная кислота, плавиковая кислота или также химически сильно связанные окиси UO_2 и ThO_2 .

Силикаты сильных оснований так же неметамиктны, как и соединения металлических кислот с сильными основаниями, например, с закисью железа [колумбит оптически анизотропен и обладает великолепной рентгеновской интерференцией (неопубликованное наблюдение)].

II.

Метамиктные минералы—главным образом некристаллические аморфные тела. Мюгге и Кюстер, как и прежде Ринне, доказали для метамиктного гадолинита, что он не дает рентгеновской интерференционной диаграммы; в неопубликованной работе, произведенной совместно с Л. Томасеном (осень 1922), я смог доказать отсутствие рентгеновских интерференций в метамиктном фергузоните. Оптически метамиктные минералы всегда изотропны или показывают значительное уменьшение двойного преломления.

III.

Метамиктные минералы, как правило или, может быть, всегда, содержат больше воды, чем соответствующие неиз-

меняющиеся соединения; это содержание воды колеблется и по видимому не соответствует никакой стехиометрической формуле.

IV.

От нагревания ряд метамиктных минералов становятся снова кристаллическими. Это обнаруживается наступающей вновь ориентированной оптической анизотропией, соответственно данной кристаллической системе, как уже было наблюденно Петтерсоном, Прейером и Брёггером, затем во вновь наступающих рентгеновских интерференциях, как наблюдали Мюгге и Кюстнер в гадолините, а Томассен и я (неопубликованное исследование 1922)—в фергузоните. Но не все метамиктные минералы могут быть переведены кратковременным нагреванием снова в кристаллическое состояние, как нам это не удалось с торитом (оранжитом).

V.

При обратном переходе в кристаллическое состояние освобождается значительное количество тепла, ведущее к весьма характерному вспыхиванию при нагревании; одновременно выделяется излишек воды.

Я считал бы весьма вероятным следующее физическое объяснение преобразования минералов в метамиктное состояние.

Данные минералы кристаллизовались первоначально, как типичные ионные решетки, например, как $Y^{III}NbO_4^{III}$ или $Th^{IV}SiO_4^{IV}$, при чем связью между отдельными кристаллическими единицами служат электростатические силы между ионами, как и в других ионных решетках, например, в каменной соли.

По моему мнению, впоследствии произошла перегруппировка ионизированных электронов таким образом, что, например, $Y^{III}NbO_4^{III}$ перешло в $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$. Я считаю метамиктный фергузонит не ортониобатом, каковым он несомненно первоначально был, а твердым раствором окиси иттрия Y_2O_3 в пятиокиси ниобия Nb_2O_5 , так сказать стеклом обеих окисей, образовавшимся вследствие перезарядки ионов.

Такая перезарядка должна произойти легче, если основание и кислота минерала являются оба относительно слабыми. Аналогично же я считаю метамиктный торит твердым раствором эквивалентных количеств ThO_2 и SiO_2 , образовавшимся перезарядкой первоначального ортосиликата окиси тория. Такой перезарядки однако не происходит в тоританите; мы не можем ожидать аналогичного образования концентрированного твердого раствора тория и кислорода, так как для этого потребовался бы значительно больший запас энергии и твердый раствор был бы гораздо менее

стабильным.¹ Также мы не можем ожидать аналогичной перезарядки ионов в столь сильной кислоте, как фосфорная, даже если в минерале имеется относительно слабое основание.

В физико-химическом отношении следовало бы такие продукты преобразования обозначить стеклами, как взаимные твердые растворы нейтральных окисей (не ионов), и тогда становится ясным, почему такие тела оптически изотропны и не обладают рентгеновской интерференцией.

Вода метамиктных минералов впиталась этими стеклами очевидно во время и после преобразования их в твердые растворы, ибо стекла такого рода, так же как и обыкновенные силикатные стекла, несомненно должны обладать значительной способностью растворения воды (как и вообще посторонних веществ). Однако весьма вероятно, что впитывание воды не только является следствием уже произошедшего метамиктного перемещения, но внедрение воды способствует преобразованию гидrolитическим расчленением ионной связи—процесс, которого можно ожидать именно при соединениях слабых ионов.

Обратное образование кристаллического состояния я воспринимаю, как обратное образование первоначального ионного соединения, получающегося снова в некоторых случаях легко, а в других—нет. Получение первоначальной кристаллической ориентации я хотел бы свести, так же как это делает Мюгге, на тонкую сеть остатков кристаллов.

Развитие тепла при обратном образовании кристаллического состояния я понимаю как теплоту соединения данных окисей, например, теплоту соединения полуторной окиси иттрия и пятиокиси ниобия в ниобат иттрия. Вместе с этим в менее сильной степени участвует вероятно и теплота кристаллизации.

Такое понимание метамиктного преобразования, как явления перезарядки, связанной преимущественно с соединениями слабых оснований со слабыми кислотами, делает понятным, что как раз соединения редких земель (как относительно слабые основания) подвержены таким преобразованиям. Этому способствует может быть и еще одно обстоятельство, а именно тот факт, что редкоземельные минералы являются постоянно смешанными кристаллами большого числа компонентов (благодаря геохимическому скоплению всего ряда редкоземельных металлов), что значительно повышает стабильность данной кристаллической решетки. Однако не одна слабость ионных связей нужна очевидно для получения метамиктного состояния,—для этого необходимы еще два обстоятельства: с одной стороны, нарушение кристаллической

¹ Только незначительная часть общего числа ионов иттрофлюорита или ториянита могла бы остаться в незаряженном состоянии.

решетки, которой не могут противостоять ионные связи, а с другой стороны, в кристалле должны присутствовать ионы, особенно предрасположенные к перезарядкам.

Теперь возникает вопрос, что именно является причиной перезарядки ионов. Я хотел бы думать, что в некоторых случаях, когда имеются особенно слабые связи, может произойти мгновенное превращение, в особенности при переведении кристалла в такое поле—температура—давление,—в котором теплота связи значительно меньше, чем в условиях образования. Содействовать перемещению могло бы часто гидролитическое расщепление ионной связи, соответственно предположению Брёггера о связи с восприятием воды. Возможно, что в очень многих случаях необходимый для перезарядки перенос электронов происходит под влиянием излучения радиоактивных веществ, или таковыми усиливается; первоначальным условием же является слабость химической связи.

Я считаю возможным, что ионы редких земель особенно легко перезаряжаются вторичным присоединением электронов, и что поэтому слабая ионная решетка редких земель особенно легко изотропизируется.

Способность вторичного перемещения электронов выражается также в действии редкоземельных металлов в фосфоресцирующих телах, например, в содержащем редкие земли флюорите.

Это могло бы стоять в связи с прерывностью внутреннего уровня электронов, выражающейся также в характерном оптическом спектре поглощения.

По этому толкованию для достижения метамиктного состояния необходимы три различные условия.

А. Первоначальная кристаллическая решетка должна быть слабой ионной решеткой, чтобы быть доступной перегруппировке или гидролизу.

В. Решетка должна содержать один или несколько родов ионов, способных особенно легко перезарядаться, как например, ионы редких земель.

С. Во многих случаях, может быть кроме того необходимо действие на кристалл относительно сильного излучения радиоактивных веществ, содержащихся в самом кристалле, или радиоактивного излучения, находящегося вне кристалла.

Одного условия А недостаточно для достижения метамиктного состояния (тортвейтит, некоторые талениты), также и условия В (монацит, ксенотим) и условия С (брёгерит, торьянит, монацит).

Спрашивается теперь, известны ли вне группы редких земель и металлических кислот примеры метамиктного превращения минералов? Я бы считал вероятным, что такие примеры существуют. Ряд исследований над кристаллической структурой сернистого, селенистого и теллуристого

серебра, произведенных в моем институте Л. Томассеном и студ. Захариасеном, до сих разбивался на том, что при обыкновенной температуре не получается рентгеновских интерференций, или они получаются весьма слабыми как с естественным серебряным блеском, так и с искусственным сернистым серебром. Хотелось бы думать, что в сернистом серебре тоже происходит распад кристаллической структуры в метамиктный твердый раствор серы и серебра — обстоятельство, которое нужно было бы связать со стекловидным изломом естественного серебряного блеска. В моем институте продолжают исследования кристаллического состояния сернистого серебра и аналогичных соединений; я бы хотел лишь указать в этом месте на возможность существования параллелизма с метамиктным состоянием редкоземельных минералов. В соответствии с толкованием кристаллов серебряного блеска, как твердого раствора отчасти ионизированного серебра и серы, или, так сказать, стекла, стоят исследования о совершенно исключительной слабости кристаллических связей в сернистом серебре, полученные другим путем при изучении электро- и термопроводности.¹

Недавно появился реферат одного доклада Генриха,² в котором говорится о неправильностях кристаллического строения флюорита, которые можно вызвать искусственно при помощи радиоактивного излучения и сводящиеся к перезарядке ионов в нейтральные атомы; аналогично этому объясняется нахождение свободного фтора в флюорите из Wölsendorf'a. Я хотел бы думать, что наблюдения Генриха тоже говорят в пользу моего понимания метамиктного состояния, как явления перезарядки.

Дальнейшие экспериментальные исследования над метамиктным преобразованием минералов проводятся в моем институте; было бы однако очень желательно, если бы еще какой-либо институт, владеющий методом исследования остаточными лучами, взялся за вопрос разрушения и образования вновь ионного состояния, например, в фергузоните при помощи метода остаточных лучей.

¹ Я бы хотел особенно указать на работы G. v. Hevesy. Zeitschr. f. Physik. 40, 84 (1922) и Zeitschr. f. physikalische Chem. 51. 337 (1922), об ослаблении кристаллических решеток, и затем на важные работы C. Tigrb andt с сотрудниками. Zeitschr. f. anorg. Chemie 110, 115 и 117 (1920—21).

² Heinrich. Weitere Untersuchungen über merkwürdige Mineralvorkommen in Bayern. Zeitschr. f. angew. Chemie, 37: 412, 19/6 (1924).

Кристаллическая структура окисей металлов редких земель¹

(Четвертый выпуск из ряда статей под общим заглавием „Геохимические законы распределения элементов“. Zur Krystalstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle (1925)²

Окиси R_2O_3 особенно интересны для изучения кристаллохимических свойств. Примерно половина всех известных основных веществ способны образовать окиси такой формулы. В ряде случаев наблюдается полиморфизм, целый ряд окисей можно исследовать в большом температурном интервале, и потому немногие из других типов соединений представляют такой великолепный материал для изучения соотношений между строением атома, химическими свойствами и кристаллической структурой.

Вопрос о кристаллохимических соотношениях трехвалентных элементов чрезвычайно важен также с точки зрения геохимии. Кристаллохимические соотношения имеют огромное значение для выяснения геохимического распределения отдельных элементов в естественных многофазных системах, как это показал один из нас (В. М. Гольдшмидт).³

Поэтому в течение нескольких лет в минералогическом институте университета в Осло (Христиания) подготавливается ряд обобщающих исследований по кристаллохимии трехвалентных элементов, особенно окисей. Несколько сотрудников принимали участие в этих исследованиях, кристаллографическая часть которых систематически велась с начала 1924 года.

Целью нашей работы является рассмотрение с помощью кристаллографии (и рентгенографии) трехвалентных элементов, особенно в отношении геохимических проблем, которыми занят один из нас уже в течение целого ряда лет.

Настоящая статья сообщает некоторые сведения об окисях редких земель. Исследование производилось под руководством В. М. Гольдшмидта; Ф. Ульрих (из Праги) снял большое число диаграмм Дебай-Шеррера большинства редкоземельных окисей, которые были дополнены многочисленными снимками с порошков и диаграммами Лауэ, сделанными Бартом. Кристаллографические и препаратив-

¹ Авторами статьи являются также Ф. Ульрих и Т. Барт.

Перевод И. Д. Борнеман-Старынкевич.

² В статье „Кристаллическая структура окисей металлов редких земель“ сокращено описание получения различных видов кристаллов полупрозрачных окисей и двуокисей редких земель и выпущено обсуждение изменения размеров решеток кристаллических видов А и В с изменением атомного числа как не обнимающих всего ряда элементов редких земель, и лишь контролирующиеся выводы, полученные для кристаллического вида (Прим. перев.).

³ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. I, II u. III. Videnskaps-selskapets Skrifter I M.-N. Kl. (1923—24.)

ные работы, так же, как и разъяснение рентгеновских снимков, велись большей частью В. М. Гольдшмидтом; в получении прекрасных результатов участвовал д-р Г. Лунде, ассистент Минералогического института, а в измерении и вычислении диаграмм—студент В. Захариасен. Обработка и теоретическая разработка результатов производилась В. М. Гольдшмидтом.

В дальнейшем мы даем лишь весьма краткий обзор полученных до сих пор результатов с окисями редких земель.

Редкими землями обозначают вообще окиси элементов иттрия и ряда лантан-кассиопий, так же как окись актиния. В большинстве случаев к редким землям причисляют и окись скандия, так же как и окись типичного четырехвалентного элемента тория, потому что окись тория и окись скандия весьма сходны в химическом отношении с собственно редкими землями. В следующей статье один из нас (В. М. Гольдшмидт) разберет более глубокие причины кристаллографической аналогии этих элементов. Хорошо было бы для ряда элементов лантан-кассиопей, редких земель в более узком смысле, дать особое обозначение; мы будем этот ряд называть лантанидами.

Полуторные окиси редких земель

Полуторные окиси редких земель образуют по крайней мере три принципиально различные рода кристаллов, которые будут в дальнейшем обозначаться А, В и С. Уже первые снимки Ф. Ульриха по способу Дебай-Шеррера показали, что окиси церитовых металлов обладают иным строением, чем окиси иттровых металлов и что у самария можно заметить по крайней мере два рода кристаллов, так что церитовые и иттровые окиси находятся в соотношении полиморфизма. Затем некоторые наблюдения Ф. Ульриха на диаграммах церитовых окисей указывают на существование нескольких видов кристаллов. Разобраться в материале было тем труднее, что имелись лишь микро- и криптокристаллические агрегаты. Продолжительные систематические исследования после окончания работы Ульриха подтвердили вполне вышеприведенную точку зрения, тем более, что одному из нас удалось получить макроскопические отдельные кристаллы каждой модификации (см. ниже). Таким образом сделалось возможным кристаллографическое объяснение рентгеновских снимков.

Три ряда кристаллов А, В, С имеют следующие термические соотношения: А—постоянны при наивысших температурах, В—при средних температурах и С—при самых низких температурах. Области постоянства закономерно передвигаются от элемента к элементу таким образом, что температуры перехода внутри ряда лантан-кассиопей возрастают с возрастанием атомного числа. Помещаем здесь

краткое описание условий образования и свойств отдельных кристаллических видов, а подробное описание последует в другом месте после окончания обобщающих вычислительных работ.

Кристаллический вид А

Этот кристаллический вид гексагонален. Кристаллы обладают великолепной спайностью по основной плоскости, они мягче любого другого вида кристаллов редких земель. Для полуторной окиси лантана этот кристаллический вид бесцветен, для церия—зеленовато-желтый, для празеодима—желтый, для неодима—синий с фиолетовым оттенком. Кристаллы во всех исследованных церитовых металлах оптически отрицательны, одноосны, со слабым двойным преломлением. У неодима заметен прекрасный плеохроизм: ϵ синий, ϵ сине-фиолетовый.

Для окиси лантана получен кристаллический вид А при 550° , 1100° , 1300° и при температуре плавления.

Полуторная окись церия Ce_2O_3 получалась (д-р Г. Лунде) прокаливанием двуокиси церия в токе водорода.

Окись празеодима образует кристаллический вид А, при плавлении перекиси в ацетиленовом пламени.

Неодим дает кристаллы А в точке плавления и С при 1755°C ; тот же кристаллический вид получается при 1—2 часовом нагревании гидрата окиси или нитрата до 1100° или 1300° . При непродолжительном нагревании (5 минут) гидрата окиси до 1300° диаграмма Дебай-Шеррера указывает на кристаллы В.

Вначале у самария нельзя было установить с уверенностью кристаллов А; но структура охлажденного вещества указывает, что А стабильно при температуре плавления и переходит в В лишь в твердой фазе.

Кристаллический вид В

В интервале, обозначенном В, получаются виды кристаллов, существенно отличающиеся от видов А и С. По имеющемуся у нас до сих пор материалу возможно, что в этом интервале появляются два различные вида кристаллов— В_1 и В_2 . В верхней части температурного интервала образуются кристаллы В_1 , при более низких температурах вместе с ними образуются и кристаллы В_2 , но в относительно чистом виде В_2 были до сих пор получены лишь у полуторной окиси гадолиния.

Обозначение обоих кристаллических видов В_1 и В_2 вовсе не указывает на их особенно близкое структурное сходство, но пока лишь относится к невыясненности условий образования внутри поля В (рис. на стр. 70).

Кристаллический вид B_1 по видимому псевдотригонален, двуосен; двойное преломление значительно больше, чем у А. Этот кристаллический вид особенно хорошо мог быть изучен на самарии, так как мы имели значительный запас этого элемента (а именно, кроме препарата Ауер-фон-Вельсбаха несколько граммов сульфата, приобретенного от фирмы Rouleux Frères). Из расплавленной окиси самария можно получить агрегаты сложных двойников, относительно больших (1 мм) индивидуумов, оказавшихся отрицательно двуосными и вероятно ромбической или моноклинической системы.

Кристаллический вид B_1 наблюдался у элементов: празеодима (?), неодима, самария, европия и гадолиния. У церия он еще не обнаружен, но вероятно его возможно получить многодневным нагреванием полуторной окиси в токе водорода примерно до 600° .

Кристаллический вид С

Кристаллический вид С принадлежит к кубической системе. Диаграмма Дебай-Шеррера необыкновенно богата линиями, соответственно очень большому элементарному телу. Длина стороны элементарного тела равна примерно 10×10^{-8} см и содержит 16 молекул R_2O_3 . В основе пространственной группы лежит центрированная в пространстве пространственная решетка, пространственная группа $O_i 10 \left(O \frac{h}{10} \right)$: самые яркие линии соответствуют пространственной решетке с центрированными плоскостями и с длиной ребра, равной $\frac{a}{2}$.

Кристаллический вид С характерен для окиси скандия, окиси иттрия и вообще для иттривого ряда. Макроскопические кристаллы были получены плавлением окиси скандия в ацетиленово-кислородном пламени, а также из препарата иттривых земель из минерала таленита; последний дал тоже кристаллический вид при быстром¹ плавлении в электрической трубчатой графитовой печи. Кристаллы этой модификации вполне изотропны и имеют ясную октаэдрическую спайность.²

Энантиотропия кристаллов А, В, С

Следующие наблюдения касаются специально явления превращения между различными видами кристаллов полуторных окисей. При нагревании С переходит в B_1 . Это видно из опытов над самарием, гадолинием, европием.

¹ Чтобы избежать образования карбида.

² А. Duboin уже описывал кристаллы окиси иттрия правильной системы: С. R 107, 99 (1888).

При нагревании, а также при плавлении V_1 может превратиться в А, что ясно из наблюдений над неодимом.

Превращения порядка $A \rightarrow B$ могут быть достигнуты продолжительным нагреванием при температурах ниже точки перехода. Так модификация А неодима после многочасового нагревания до 800° дает модификацию V_1 . Превращение $A \rightarrow V_1$ самария происходит даже при быстром охлаждении плавленной массы, очевидно благодаря относительно высокому положению точки перехода.

Превращение $V_1 \rightarrow C$ не могло быть достигнуто для самария даже многодневным нагреванием до 800° , 700° или 600° , для диспрозия же это превращение протекает как будто само собой. Явления превращений модификаций А, В соответствуют таким образом энантиотропии. Мы не можем сказать, энантиотропны ли V_1 и С потому, что мы располагаем лишь очень небольшим количеством диспрозия. Возможно, что у самария превращение $C \rightarrow V_1$ монотропно.

Двуокиси и промежуточные окиси редких земель

Несколько лет тому назад В. М. Гольдшmidt совместно с Л. Томассеном исследовали кристаллическую структуру некоторых двуокисей.¹ Окись церия, так же как и окись тория, оказалась принадлежащей к правильной системе; расположение атомов соответствует типу флюорита. Мы имели возможность подтвердить эти результаты на снимках большой камерой (диам. приблиз. 58 мм) и установить постоянные решетки с большей точностью.

Наши новые снимки с несомненностью подтвердили, что флюоритовый тип — единственно возможное расположение атомов двуокиси церия и двуокиси тория. На прекрасных диаграммах обнаруживаются только линии флюоритового типа с вычисленными для этого типа соотношениями интенсивностей.

Затем мы исследовали черную окись празеодима и бурю окись тербия. Несмотря на то, что обе эти окиси не соответствуют формуле RO_2 , а немного беднее кислородом, диаграммы Дебай-Шеррера весьма сходны со снимками CeO_2 и ThO_2 . Все линии флюоритового типа² вступают с теми же соотношениями интенсивностей, как у CeO_2 , и вместе с этим выступают очень слабые линии, которые могли бы соответствовать решетке с удвоенной длиной грани.

¹ V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen. Über die Krystalstruktur natürlicher u. synthetischer Oxyde von Uran, Thorium u. Cerium. Videnskapselskapskaps Skrifter I. M.-N. Kl. 2. (1923). Для постоянных решеток тогда были найдены следующие числа: CeO_2 $a = 5,41$, ThO_2 , $a = 5,61$.

² Самые сильные линии кристаллического вида С тоже такие же, как у флюоритового типа, если разделить пополам грань куба С.

Таким образом темные окиси тербия и празеодима кристалло-геометрически относятся как к двуокисям редких земель, так и к модификации С полупторных окисей.

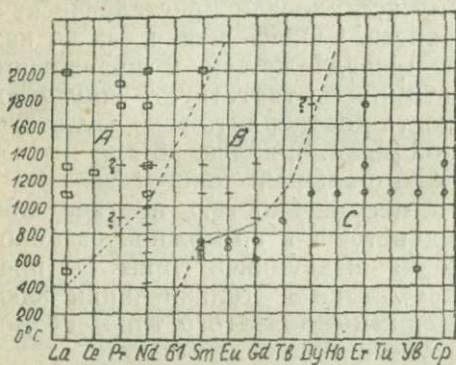
С полупторными окисями сходна длина грани темных окисей празеодима и тербия, а с двуокисью церия—строение одной восьмой элементарного куба.

Мы имеем либо смешанные кристаллы между RO_2 и модификацией С полупторных окислов R_2O_3 , либо двойные окиси $nRO_2 \cdot mR_2O_3$. Отношения интенсивностей не указывают на обыкновенные смешанные кристаллы, ибо интенсивности не соответствуют простому наложению RO_2 на $C-R_2O_3$.

Кристаллохимическое сходство окисей редких земель

Полиморфизм полупторных окислов, разница между церитовыми и иттровыми землями

Пусть следующий схематический рисунок (см. рис.) осветит соотношения полиморфизма полупторных окислов.



Соотношения трех модификаций окислов редких земель

Диagramма должна дать первый обзор полиморфных соотношений полупторных окислов лантанидов. Линии границ полей отдельных видов кристаллов изображены совсем схематично. При точной передаче эти пограничные линии состояли бы из отдельных прямых кусков линий.

Диagramма эта особенно интересна в кристалло-химическом отношении. Наши результаты приводят к выводу, что кристаллохимически нет абсолютно строгой границы

Температуры, ¹ при которых получались соответственные окиси, изображены на диаграмме точками. Окиси получались нагреванием до соответствующей температуры отчасти гидратов окисей, отчасти нитратов; ² при наивысших температурах (1100° и более) могли быть употреблены и сульфаты.

Диagramма должна

¹ При температурах ниже 1000°, чтобы получить стабильные состояния, обычно применялось очень длительное нагревание, большую часть 16—48 часов.

² За исключением полупторных окислов церия, празеодима и тербия, получение которых описано выше.

между церитовыми и иттриновыми окисями. Праздным был бы вопрос, куда причислить европий или гадолиний — к церитовому или к иттриновому металлу. По нашим данным, самарий, европий и гадолиний следовало бы при низких температурах отнести к иттриновым металлам, а при высоких температурах — к церитовым. Граница между обеими группами передвигается с температурой. Эти кристаллохимические соотношения между обеими главными группами конечно не ограничены одними полуторными окислями; абсолютное положение точек перехода, однако, будет зависеть от специального вида данного соединения.

Аналитические изыскания о составе земель большого числа минералов, произведенные год тому назад В. М. Гольдшмидтом совместно с Л. Томассеном¹, ясно показывают, что и в редкоземельных минералах существует кристаллохимическая граница между церитовыми и иттриновыми землями. По нынешнему состоянию наших знаний о кристаллохимических соотношениях внутри ряда редких элементов мы можем предсказать, что при высоких температурах граница передвигается в сторону возрастающих атомных номеров, при понижении температуры — в направлении убывающих атомных номеров.

Границу между церитовыми и иттриновыми землями нужно понимать, как границу между двумя состояниями данного соединения. Между какими элементами эта граница в данный момент проходит, зависит от вида данного соединения и от температуры. Для большинства растворимых солей редких элементов эта граница В—С лежит при обыкновенной температуре между европием и гадолинием. То, что граница А—В до сих пор повидимому не наблюдалась в препаративных работах с редкими землями, основано по всей вероятности на том, что состояние А не проявляется в обычных температурных условиях препаративных и аналитических работ (20°—100°C) с обычными солями редких земель. Было бы интересно исследовать, не легче ли отделяется лантан от празеодима при повышенной температуре, например, в интервале 300°—800°. Последнее возможно конечно лишь при (пока еще совершенно гипотетическом) предположении, что превращение А—В полуторных окисей редких земель основано на разнице двух состояний атомов, а, например, не на двух различных возможностях расположения того же вида атомов в полуторноокисных решетках. Замечательно, однако, что кристаллический вид В₁ обладает низкой степенью симметрии, требующей геометрической неравнозначности трех атомов кислорода формулы R₂O₃.

¹ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III. V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Röntgenospektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen, Videnskapsselskapets Skrifter, I, M.-N. Kl. 5 (1924); Vid-Akad. Skrifter I M.-N. Kl. 5 (1925).

(или любого кратного этой формулы). Эта геометрическая неравнозначность трех атомов кислорода существует конечно аналогичным образом для моноклинических и ромбических кристаллов других полуторных окислов (например, Sb_2O_3).

Размеры решетки окисей и химическое родство металлов редких земель

Имеющиеся до сих пор результаты наших рентгенографических исследований окисей редких земель позволяют не только сделать выводы о кристаллохимических соотношениях различных видов структур, но позволяют также признать важные закономерности в структурных размерах.

Проще всего соотношения правильных кристаллов С, длина стороны куба которых непосредственно сравнима для различных окисей.

В виду того, что окончательное вычисление снимков еще не закончено, мы приводим постоянные решетки лишь с двумя десятичными знаками.

Получены следующие числа:

Длина грани куба a , выраженная в 10^{-8} см 16 молекул R_2O_3 в элементарном кубе, кристаллический вид С, как функция атомного числа

Z	21	39	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Смешани. крист. из таленита
	Sc	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yl	Cr	
a	9,79	10,60	10,85	10,84	10,79	10,70	10,63	10,58	10,54	10,52	10,39	10,37	10,56

Из этих чисел мы можем заключить следующее. Внутри вертикальной колонны периодической системы постоянная решетка с возрастающим атомным числом растет соответственно внедрению каждый раз новой оболочки благородных газов. Однако, внутри горизонтального ряда лантанидов с возрастанием атомного числа постоянная решетка уменьшается. Это находится в согласии с закономерностями, выдвинутыми В. Л. Браггом, Г. Гриммом и Р. Ниггли об изменениях атомных объемов или соответственно ионных объемов, как функции атомного числа. Горизонтальный ряд редких элементов, ряд лантанидов дает нам единственную и исключительную возможность количественно проследить уменьшение объема с возрастанием атомного числа при постоянной валентности и у весьма большого числа элементов. Уменьшение размеров решетки с возрастанием атомного числа идет здесь настолько равномерно, что мы с большой степенью вероятности можем экстраполировать константу решетки модификации С окиси лантана, до сих пор еще не полученной и очевидно постоянной лишь при низких температурах, — до $11-12$ см. 10^{-8} .

В вертикальном столбце периодической системы получаются таким образом постоянные решетки окисей редких земель кристаллического вида С:

Sc	Y	La
9,79	10,60	11—12

Повидимому, степень химического сходства между отдельными элементами редких земель проходит параллельно изменению постоянной решетки (в аналогичных модификациях). За это говорят следующие факты:

1. Скандий в химическом отношении более сходен с иттрием, чем с лантаном. Это проявляется как в фракционировании земель в лаборатории, так и особенно ясно в ассоциации скандия в минералах с иттрием и иттриевыми землями, как результат естественного хода фракционирования.¹

2. Последовательность констант решетки внутри ряда лантанидов параллельна последовательности тех же элементов при химическом фракционировании, например, по методу фракционированного осаждения аммиаком. Мы можем это показать на постоянных решетках лантанидов модификации С самария до кассиопей, и, как будет показано ниже, на модификации В₁ от неодима до европия и на модификации А от лантана до неодима.

3. Среди лантанидов существует, как известно, несколько пар² элементов, выделяющихся особенно большим химическим сходством. Таковы: самарий-европий, эрбий-туллий, иттербий-кассиопей. Эти же пары необыкновенно сходны между собой в отношении постоянных решеток.

4. Как в отношении положения при фракционировании, так и в отношении постоянной решетки иттрий стоит ближе всего к гольмию. Как известно, отделение иттрия от лантанидного элемента гольмия принадлежит к наитруднейшим задачам редкоземельной химии, несмотря на большое различие их атомных весов.

5. В редкоземельных минералах постоянными спутниками иттрия является ряд элементов самарий-кассиопей или гадолиний-кассиопей и лишь в незначительной степени элементы лантан-неодим, более отдаленные от иттрия кристаллохимически. Поэтому и называют элементы гадолиний-кассиопей „иттриевыми землями“, ибо последние как химически, так и геохимически значительно более сходны с иттрием, чем с церием.

6. Скандий, как было указано, кристаллохимически стоит ближе к иттрию, чем к лантану. Рассматривая кристалло-

¹ Проф. Г. Эбергарт в Потсламе нам любезно сообщил, что и в вольфрамите скандий находится вместе с иттриевыми землями.

² См. R. J. Meyer. Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System. Naturwissenschaften 32 (1914).

химические отношения скандия к ряду лантанидов, мы находим, что постоянная решетки скандия лежит вне колебаний всего ряда лантанидов, но находится относительно ближе к концу иттербий-кассиопей. Это стоит в согласии как с химическим фракционированием редких земель в лаборатории, так и с данными геохимии. При фракционировании осаждении или кристаллизации редких земель место скандия находится еще по ту сторону кассиопея. Так, например, последовательность постепенного осаждения аммиаком такова: скандий, кассиопей, иттербий, туллий, эрбий и т. д. Соответственно нужно было бы в геохимическом отношении ожидать, что минералы, обогащенные скандием, содержат вместе с тем относительно много кассиопея и иттербия по сравнению с обычными составами лантанидов. Это на самом деле так и есть: В. М. Гольдшмидт—совместно с Л. Томассеном—показал,¹ что в скандиевом минерале тортвейтите находится необыкновенное относительно накопление иттербия и кассиопея. Именно этот тип состава редких земель, замечательный таким необыкновенным обогащением высшими лантанидами, мы выделили тогда в отдельный тип—тортвейтитовый, не зная кристаллохимической причины сообщества скандия с иттербием и кассиопеем. В то же время Г. Хевеши и В. Таль Янтцен² отметили ту же особенность на тортвейтите другого месторождения, не зная о наших выводах.

Обобщая, мы можем высказать следующее:

Химические (включая геохимические) свойства редких земель и величины решеток модификации С полуторных окисей изменяются в одном направлении, и такого рода изменение должно иметь в основе одну общую причину.

Это должно иметь значение для более глубокого понимания химии и геохимии редких земель.

В одной из следующих работ В. М. Гольдшмидт покажет, каким образом равномерные изменения точек перехода и размеров решетки являются решающими для кристаллохимического и геохимического поведения элементов.

¹ Geochemische Verteilungsgesetze III (1924).

² G. v. Hevesy u. Thal Jantzen. Über den Hafniumgehalt von Zirkon-Mineralien II. Zeitschr. f. anorganische Chemie 136, 387 (1924).

Обзор основных работ по кристаллохимии

От составителя

Кристаллохимия в настоящее время привлекает к себе все больше внимания со стороны отдельных специалистов. Литература по кристаллохимии растет.

Особый интерес к ней со стороны геохимиков вполне понятен, так как кристаллохимия тесно связана с основными вопросами геохимического распределения элементов в земной коре. Поэтому всем практическим работникам в этой области важно быть в курсе последних исследований по кристаллохимии.

Настоящая работа и ставит своей задачей дать сводку работ отдельных крупнейших исследователей по этим вопросам. Так как первый выпуск „Основных идей в геохимии“ целиком составлен из работ В. М. Гольдшмидта, в основу статьи взяты его монографии по „Геохимическим законам распределения элементов“ т. 7 и 8, посвященные вопросам кристаллохимии, вышедшие в 1926—27 гг. Однако в этих монографиях рассматриваются почти исключительно кристаллические структуры простого химического состава формул AX , AX_2 , ABX_3 .

Несомненно, что закономерные отношения между химическим составом и кристаллической структурой, полученные систематическим исследованием подобных соединений, представляют собой тот фундамент, на который опираются дальнейшие исследования в этой области.

За последние два года появился ряд работ, развивших и теоретически обосновавших полученные Гольдшмидтом закономерности. К таким работам можно отнести ряд монографий американского ученого Л. Паулинга. В его работах мы находим дальнейшее развитие и применение координационной теории к определению структур сложных ионных кристаллов (силикатов). Поэтому в конце настоящей статьи, в дополнение к работам Гольдшмидта приведены выводы этих работ и даны два перевода: „Определение структуры слюды и родственных ей минералов“ и „Определение структуры хлоритов“.

Для того, чтобы в дальнейшем изложении всякий раз не оговариваться, поясним основные термины и определения, встречающиеся в обзоре.

Термин „атомные или междуатомные расстояния“ наиболее часто встречается в тексте; он определяет, во-первых,

расстояния между центрами двух ближайших соседних ионов, во-вторых,—расстояния между центрами двух ближайших соседних атомов и, наконец, расстояния между центрами тяжестей радикалов и отдельных молекул. В тексте каждый раз отмечается, к какому из трех случаев следует отнести это определение.

Далее в рассмотренных монографиях отсутствует определение координационного числа. Поэтому позволим дать его определение. Для этого условимся рассматривать сферы действия ионов в виде несжимаемых шаров. Основные комплексы, составляющие кристалл, будем представлять образованными расположением отрицательных ионов вокруг положительного центрального атома. Тогда координационное число представляет собой число анионов, окружающих положительный центральный атом и находящихся от него на равных расстояниях (анионы помещаются в углах многогранников—тетраэдров, октаэдров и кубов,—центры которых заняты катионами). Из определения ясно, что координационное число зависит от валентности центрального атома и отношения между величинами радиусов катиона и аниона. Энергетические факторы, определяющие координацию, рассмотрены в заключении настоящего обзора.

Отношение катион-анионных радиусов, характерное для данного координационного числа, можно вычислить чисто геометрическим путем, исходя из возможных взаимных расположений атомов (ионов), впервые указанных Магнусом. Эти отношения приведены в следующей таблице:

Таблица расположения ионов X вокруг ионов A

Число окружающих ионов X	Расположение ионов X	Предельное отношение $R_A : R_X$
2	Друг против друга	—
3	Равносторонний треугольник	0,15
4	Диагонали куба (тетраэдрический)	0,22
4	Квадрат	0,41
6	Ребро куба (октаэдр)	0,41
8	Диагонали куба (октаэдр)	0,73

Считаю необходимым выразить глубокую благодарность редактору сборника, академику А. Е. Ферсману, за его помощь и руководство в составлении настоящего обзора.

Введение

Геохимия имеет задачей, с одной стороны, установить количественный химический состав земного шара, а с дру-

той — найти законы, определяющие способы распределения отдельных элементов.

Можно показать, что законы распределения элементов, имеющие силу при вступлении в кристаллические фазы, могут быть сведены к отношениям кристаллохимического родства.

Отсюда получилась естественная для геохимии классификация химических элементов.

Было показано, что для первого разделения вещества с образованием жидких фаз и одной газообразной фазы может быть приведено разделение (классификация) на сидерофильные, халкофильные, литофильные и атмофильные элементы. Важнейшим процессом во второй стадии разделения вещества является фракционированная кристаллизация литосферы, выделение кристаллизующихся минералов из силикатных расплавов и из их остатков — щелочей и выделяющихся газообразных продуктов. Для этой стадии наиболее естественной и целесообразной будет классификация элементов на три главные группы, именно: элементы первичной кристаллизации, элементы главной кристаллизации и элементы остаточной кристаллизации.

Изоморфические отношения играют большую роль при вступлении отдельных элементов в различные кристаллические фазы, а именно это имеет силу как для кристаллизации непосредственно из расплавленных масс, их щелочей и газообразных продуктов, так и для кристаллизации с любым растворителем.

Кристаллохимические свойства элементов определяют поэтому процесс тех геохимических явлений, в которых участвуют кристаллические фазы, а поэтому изучение кристаллохимии является одним из первых условий для объяснения геохимических законов распределения элементов.

Задачей кристаллохимии является установление отношений между кристаллической структурой и химическим составом вещества. Ее целью является понять и показать, что кристаллическая структура и свойства кристаллов какого-либо вещества есть причинное следствие химического состава.

Но законы кристаллохимии дают не только разрешение и понимание отношений между химическим составом и структурой — они приводят также к познанию строения и свойств молекул. Поэтому изучение кристаллохимии очень важно для понимания не только кристаллизованных фаз, но и комплексов фаз.

Систематическое изучение законов распределения элементов, и в особенности изучение соединений редкоземельных металлов выявляют близкие взаимоотношения между кристаллохимическими и геохимическими особенностями элементов. Между прочим можно сказать, что размеры

составляющих кристалл единиц, т. е. пространственные возможности отдельного атома, иона или радикала, чрезвычайно важны для геохимического способа распределения, и что в кристаллических решетках до известной степени происходит „сортировка“ этих единиц по „величине“.

С помощью кристаллохимических данных возможны прогнозы геохимического распределения ряда элементов. И наоборот, известные уже группы элементов могут быть объединены на основании кристаллохимических констант, например, галлий-алюминий или ниобий-титан и т. д.

Кристаллохимическое поведение элементов определяется исключительно свойствами электронных оболочек атомов.

Поэтому кристаллохимические отношения сродства какого-либо элемента зависят только от величины и поляризационных свойств атома или иона, и, наоборот, совершенно независимы от веса соответствующего атома. Это необходимо иметь в виду также и при геохимических применениях кристаллохимии. Атомный вес важен только для таких геохимических вопросов, в которых речь идет о центростремительных и центробежных перемещениях вещества под влиянием земного притяжения. Атомное число (порядковое число) имеет значение для первоначальных количественных отношений элементов.

Систематические исследования геохимических способов распределения отдельных элементов требуют обширных предварительных работ из области кристаллохимии, в особенности для получения возможно более полного материала относительно радиусов различных составляющих кристалл единиц.

Систематическое изучение величины и свойств составляющих кристалл единиц, приводимое ниже, позволяет формулировать следующим образом основной закон кристаллохимии:

Кристаллическая структура какого-либо вещества обуславливается числом, величиной и поляризационными свойствами его компонентов; такими компонентами являются атомы (или же ионы) и группы атомов.

Под размерами составляющих кристалл единиц понимается такое заполнение ими пространства, что кристалл рассматривается, как построенный из сфер действий, хотя и соприкасающихся друг с другом, но друг в друга не проникающих.

Поляризационные свойства составляющих единиц выражаются в их отношении к электромагнитным полям со стороны соседних составляющих, и именно здесь имеет место взаимное влияние.

К поляризационным свойствам принадлежит, с одной стороны, отношение к электростатическим полям низшей симметрии (например, образование диполей или дипольное ориентирование под влиянием одностороннего поля), с дру-

гой стороны — отношение к одновременному воздействию нескольких соседних компонентов. Поляризационные свойства проявляются частью в изменении самого соответствующего компонента, частью в том влиянии, которое он оказывает на соседние.

Поэтому вместо поляризационных свойств в этом случае нельзя употреблять выражение „деформируемость“, так как эти свойства относятся к „деформирующей“ способности по отношению к соседним составляющим единицам.

Если сформулировать закон не в отношении данного вещества, а данного кристалла, то будем иметь: структура кристалла обуславливается массой, числом, размерами и поляризационными свойствами его компонентов или составляющих единиц. Под последними следует понимать атомы (или же ионы) и группы атомов.

Но так как в конкретных случаях дело будет идти только о взаимных отношениях составляющих кристалл единиц, а не об их абсолютной массе и абсолютных размерах, то следующая формулировка еще острее передаст основной смысл закона: структура кристалла обуславливается отношениями массы, числа, размеров и поляризации его составляющих единиц. Под составляющими единицами следует понимать атомы (или же ионы) и группы атомов.

1. Законы определения размеров составляющих кристалл единиц

Будем измерять величину составляющей кристалл единицы ее радиусом, т. е. при наличии шаровой симметрии расстоянием от центра составляющей единицы до границы ближайшей.

Таким образом кристалл будем представлять построенным из несжимаемых, соприкасающихся друг с другом шаровых сфер действий. Подобное представление справедливо для кристаллов, имеющих высокую симметрию (кубические диагональные решетки). В них исключено влияние поляризации низшей симметрии, а поляризацией более высокого порядка можно пренебречь.

Ясно, что определяемый радиус есть эффективный или кажущийся, а не действительный, который меньше кажущегося (эффективный радиус равен действительному плюс поле, создаваемое им вне себя).

Определение величины кажущихся радиусов элементов, заполняющих пространство кристаллической решетки, и составляет предмет настоящей главы.

Необходимо заметить, что в результате рентгено анализа непосредственно получают лишь междуатомные расстояния. Эти последние представляют собой сумму двух радиусов. Отдельные радиусы получают непосредственно только для частного случая, когда одинакового типа атомы (ионы) граничат друг с другом.

В общем же случае для разделения суммы на два слагающих компонента приходится пользоваться косвенными методами. Например, как это делается ниже, используют известные значения радиусов отдельных ионов, полученных оптическими измерениями для одновалентного отрицательного иона фтора и двухвалентного отрицательного иона кислорода: $F^{1-} = 1,33 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$.

Ограничиваясь в начале лишь кристаллами кубического типа, можно формулировать ряд правил, относящихся к величинам кажущихся радиусов составляющих кристалл единиц.

Радиус составляющей кристалл единицы обуславливается атомным номером (порядковым числом) и состоянием соответствующего атома.

Состояние прежде всего определяется степенью ионизации атома. Один и тот же атом может иметь, в зависимости от состояния ионизации, совершенно различные эффективные радиусы. При чем с увеличением отрицательного заряда радиус составляющей единицы увеличивается, с увеличением положительного — уменьшается. Эти правила подтверждаются всем приводимым ниже фактическим материалом и наглядно изображены графиками № 1, 2, 3, 4.

Увеличение радиуса в случае увеличения отрицательного заряда компенсируется до известной степени увеличивающимся кулоновским притяжением между противоположно заряженными атомами (ионами).

Убывание радиуса при увеличении положительного заряда еще более усиливается благодаря большему кулоновскому притяжению.

В зависимости от состояния составляющих единиц в кристалле у простейших типов соединений можно различать несколько групп решеток. Примерами подобных групп являются ионные решетки типа хлористого натрия, хлористого цезия, флюорита и т. д., атомные решетки типа цинковой обманки, алмаза, куприта и т. д.

Кристаллы каждой из этих групп могут быть определены и непосредственно сравнимы друг с другом.

Мерилом, определяющим принадлежность кристалла к той или иной группе, будут служить атомные или ионные радиусы входящих компонентов.

Сравнивая между собой атомные радиусы кристаллов с высоко симметрическим расположением компонентов, можно различать следующие три случая:

1) Два типа структур с идентичными (практически неразличимыми) атомными расстояниями. (Например, структура типа цинковой обманки и вюрцита; см. ниже).

2) Два типа структур с очень близкими атомными расстояниями. Измерения дают систематическое и закономерное различие размеров радиусов. Различие в этом случае, как правило, не превышает нескольких процентов от атомных расстояний.

3) Два типа структур с совершенно различными атомными расстояниями. Различия эти—порядка самих атомных расстояний.

Тип первый и второй можно объединить в один. В них, как будет показано ниже, не наблюдается большого различия состояний составляющих кристалл единиц. Случаи первый и второй связаны взаимными переходами и весьма вероятно, что во втором случае лишь влияние расположения и вида специальных атомов изменяет атомные расстояния.

Случаи первый и второй назовем соизмеримостью структур.

В случае третьем речь будет идти о глубоком различии в состоянии составляющих единиц. В этом случае будем говорить о несоизмеримости структур.

Обобщая только что сказанное, можно сделать вывод, что существует конечное число взаимно несоизмеримых групп типов решеток, каждая группа характеризуется общим состоянием одной или нескольких составляющих кристалл единиц и близкими атомными радиусами.

Поэтому сравнение величины кажущихся радиусов необходимо проводить на соизмеримых группах кристаллов, чтобы избежать ошибки при выводе закономерностей, относящихся к отдельным видам составляющих кристалл единиц.

В дальнейшем при оценке результатов следует также обращать внимание на влияние поляризации, на влияние способа расположения зарядов, специального рода окружающих частиц и термодинамическое состояние.

В настоящей главе влияние этих факторов будет исключаться, во первых, выбором высоко симметричных кристаллов, во вторых, приведением полученных экспериментально величин атомных расстояний к абсолютному нулю¹, т. е. рассматривая атомы (ионы), находящиеся в покое.

Подробному изучению упомянутых факторов будут посвящены нижеследующие главы.

§ I. Атомное расстояние одновалентных элементов

Начнем определение атомных радиусов одновалентных элементов на кубических кристаллах ряда галоидных солей лития, натрия, калия, рубидия и цезия.

Числа расстояний показывают очень равномерный рост—начиная от фтористых соединений к иодистым.

¹ Подобные приведения к абсолютному нулю необходимо делать потому, что амплитуда колебания атома (иона) около положения равновесия, напр., для щелочноземельных металлов достигает величин 0,1—0,3 Å при t -ре 20° С.

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2,01	0,30	2,31	0,35	2,66	0,16	2,82	0,19	3,01
Δ	0,56		0,50		0,48		0,45		0,56
Cl	2,57	0,24	2,81	0,33	3,14	0,13	3,27	0,30	3,57
Δ	0,13		0,16		0,15		0,15		0,14
Br	2,75	0,22	2,97	0,32	3,29	0,13	3,42	0,29	3,71
Δ	0,27		0,26		0,24		0,24		0,24
J	3,02	0,21	3,23	0,31	3,53	0,13	3,66	0,29	3,95

Исключение составляют CsCl, CsJ, CsBr, которые дают значения, большие примерно на 0,1 Å.

Это происходит потому, что расстояния в этих трех соединениях измерены на решетках типа хлористого цезия, а не хлористого натрия. В решетках типа хлористого цезия ионные расстояния на 2—3% больше, чем у типа хлористого натрия.

(Аммониевое соединение галоидных солей дают разницу в ионных расстояниях между типом NaCl в 0,09 Å).

Далее приведем значение атомных расстояний для галлоидных соединений таллия:

$$\begin{aligned} \text{TlCl} &- 3,32 \text{ Å} \quad \Delta \\ \text{TlBr} &- 3,44 \quad \text{,} \quad 0,12 \\ \text{TlJ} &- 3,64 \quad \text{,} \quad 0,20 \end{aligned}$$

Взяв значение для радиуса одновалентного отрицательного фтора 1,33 Å из приведенной таблицы, получаем для четырех галоидов в состоянии одновалентных отрицательных ионов значение:

$$\text{F}^{1-} = 1,33 \text{ Å}, \quad \text{Cl}^{1-} = 1,81 \text{ Å}, \quad \text{Br}^{1-} = 1,96 \text{ Å}, \quad \text{J}^{1-} = 2,20 \text{ Å}$$

Сделав далее пересчет¹ от решетки типа хлористого цезия к типу хлористого натрия для трех вышеупомянутых соединений (CsCl, CsBr, CsJ), получаем:

$$\begin{aligned} \text{Li}^{1+} &= 0,78 \text{ Å}, \quad \text{Na}^{1+} = 0,98 \text{ Å}, \quad \text{K}^{1+} = 1,33 \text{ Å}, \quad \text{Rb}^{1+} = 1,49 \text{ Å}, \\ &\quad \text{Cs}^{1+} = 1,65 \text{ Å} \end{aligned}$$

Радиус таллия из приведенных трех соединений не может быть вычислен, так как трудная растворимость этих солей связана с значительным уменьшением его величины. В первом приближении в решетках типа хлористого натрия радиус таллия = 1,49 Å.

¹ Пересчет производится путем вычитания из непосредственно найденных атомных расстояний 3% от них.

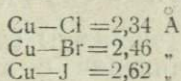
² Радиус Li, вычисленный из соединения LiF, дает меньшее значение, равное 0,68 Å. Это уменьшение и трудная растворимость соли имеют общую причину.

Из решетки LiH получаем значение для одновалентного отрицательного иона водорода. Расстояние Li—H = 2,05, откуда радиус H = 1,27 Å.

Интересное соотношение между трудной растворимостью и резко выраженным уменьшением атомных расстояний наблюдается у галоидных соединений серебра. (Для сравнения в таблице приведено соединение AgF, легко растворимое в воде). Такое уменьшение атомных расстояний соответствует правилу Фаянса о деформации электронных оболочек.

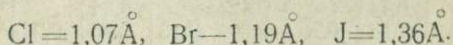
	Получено	Вычислено (по сумме радиусов компонентов)
Ag—F (Тип хлористого натрия, легко растворим)	2,46 Å	2,46 Å
Ag—Cl (Тип хлористого натрия, трудно растворим)	2,77 "	2,94 "
Ag—Br (Тип хлористого натрия, трудно растворим)	2,88 "	3,09 "
Ag—J ¹ (Тип хлористого натрия, трудно растворим)	2,99 "	3,33 "
Ag—J (Тип цинковой обманки, трудно растворим)	2,81 "	
Ag—J (Тип вюрцита, трудно растворим)	2,81 "	

Атомное расстояние галоидных соединений меди типа цинковой обманки имеет следующее значение:



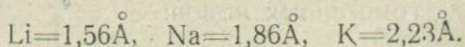
Галоидные соединения меди и серебра типа цинковой обманки соизмеримы с решетками металлов. Радиус нейтральных атомов серебра и меди получен из констант решеток этих металлов Cu = 1,27 Å; Ag = 1,44 Å.

Отсюда для нейтральных атомов галоидов:



Из межуатомных расстояний в решетках Cu₂O и Ag₂O, соизмеримых с типом цинковой обманки, получим радиус нейтрального атома кислорода Cu—O = 1,85 Å, Ag—O = 2,05 Å откуда O = 0,60 Å.

Радиусы нейтральных атомов лития, натрия и калия определяются непосредственно из констант решеток:



В заключение даем сводку данных для одновалентных элементов (см. рис. 1).

¹ Одновременно здесь показано, что переход к типу цинковой обманки-вюрцита ведет также к уменьшению атомного расстояния.

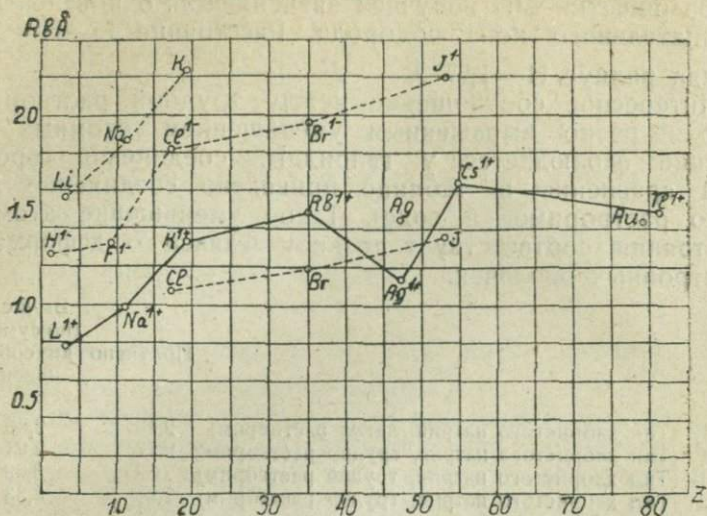


Рис. 1.

§ 2. Атомные расстояния двухвалентных элементов

Рассмотрим вначале элементы главного ряда периодической системы в соединении с двухвалентными металлами. Данные собраны в нижеследующей таблице.

	Mg	Δ	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba
O	2,10	0,28	2,38	0,21	2,59	0,16	2,75
Δ	0,44		0,42		0,34		0,42
S	2,54	0,26	2,80	0,13	2,93	0,24	3,17
Δ	0,18		0,16		0,19		0,14
Se	2,72	0,24	2,96	0,16	3,12	0,19	3,31
Δ					0,12		
Te			3,05		3,24		

Если теперь взять радиус двухвалентного отрицательного кислорода равным 1,32 Å, то получаются значения радиусов для всего ряда гомогенных ионов:

$$O^{2-} = 1,32 \text{ Å}, S^{2-} = 1,74 \text{ Å}, Se^{2-} = 1,91 \text{ Å}, Te^{2-} = 2,03 \text{ Å},$$

и далее для двухвалентных положительных ионов щелочноземельных металлов:

$$Mg^{2+} = 0,78 \text{ Å}, Ca^{2+} = 1,06 \text{ Å}, Sr^{2+} = 1,27 \text{ Å}, Ba^{2+} = 1,43 \text{ Å}.$$

Данные для нейтральных атомов кальция и магния определяются по константам решеток свободных элементов; для селена и теллура из решеток типа цинковой обманки:

$$\text{Se}=1,16 \text{ \AA}, \text{Te}=1,43 \text{ \AA}, \text{Mg}=1,62 \text{ \AA}, \text{Ca}=2,21 \text{ \AA}.$$

Данные для двухвалентных положительных ионов щелочноземельных металлов могут быть проверены на их дифтористых соединениях.

Далее рассмотрим значения ионных и атомных радиусов металлов вторичного ряда в соединении с элементами ряда O—Te (Решетка CdO несоизмерима с воспроизводимым ниже типом, поэтому рассматривается в другом месте).

Данные собраны в следующей таблице

	Be	Δ	Zn	Δ	Cd	Δ	Hg
O	1,65	0,28	1,93				
Δ	0,45		0,42				
S	2,10	0,25	2,35	0,17	2,52	0,00	2,52
Δ	0,10		0,08		0,11		0,11
Se	2,20	0,23	2,43	0,20	2,63	0,00	2,63
Δ	0,20		0,20		0,16		0,13
Te	2,40	0,23	2,63	0,16	2,79	0,03	2,76

Зная радиус неионизированного атома кислорода = 0,60 \AA , из приведенной таблицы определяем размеры составляющих единиц, соизмеримых с типом цинковой обманки-вюрцита.

$$\text{Be}=1,05 \text{ \AA}, \text{Zn}=1,33 \text{ \AA}, \text{S}=1,04 \text{ \AA} \text{ (ср.)}, \text{Se}=1,13 \text{ \AA} \text{ (ср.)}, \\ \text{Te}=1,33 \text{ \AA} \text{ (ср.)}.$$

Сопоставим данные для нейтральных атомов ряда Be—H и O—Te с половинными расстояниями ближайших атомов в свободных элементах.

	Be	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te
Вычислено из решеток оксидов, сульфидов и т. д. . .	1,05	1,33	1,49	1,79	0,60	1,04	1,13	1,33
По половине расстояний в свободных элементах . .	1,14	1,34	1,78				1,16	1,43

Приведенные данные подтверждают, что решетки типа цинковой обманки-вюрцита соизмеримы с решетками свободных элементов.

Для двухвалентных положительных ионов этого ряда металлов получается следующие значения: $\text{Be}^{2+} = 0,34 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ (из соединения ZnF_2 , где расстояния $\text{Zn}-\text{F} = 2,04$).

Из соединений CdF_2 ($\text{Cd}-\text{F} = 2,34 \text{ \AA}$) и HgF_2 ($\text{Hg}-\text{F} = 2,43 \text{ \AA}$) типа флюорита, соизмеримых с типом хлористого натрия, получаем

$$\text{Cd}^{2+} = 1,03 \text{ \AA}; \text{Hg}^{2+} = 1,12 \text{ \AA}.$$

Размеры двухвалентных положительных марганца, железа, кобальта и никкеля получим на фторидах этих металлов типа рутила и оксидах типа хлористого натрия.

Тип рутила	Тип хлористого натрия
$\text{Mg}-\text{F} \dots\dots\dots 1,99 \text{ \AA}$	$\text{Mg}-\text{O} \dots\dots\dots 2,10 \text{ \AA}$
$\text{Mn}-\text{F} \dots\dots\dots 2,12 \text{ ,,}$	$\text{Mn}-\text{O} \dots\dots\dots 2,22 \text{ ,,}$
$\text{Fe}-\text{F} \dots\dots\dots 2,11 \text{ ,,}$	$\text{Fe}-\text{O} \dots\dots\dots 2,14 \text{ ,,}$
$\text{Co}-\text{F} \dots\dots\dots 2,04 \text{ ,,}$	$\text{Co}-\text{O} \dots\dots\dots 2,14 \text{ ,,}$
$\text{Ni}-\text{F} \dots\dots\dots 2,00 \text{ ,,}$	$\text{Ni}-\text{O} \dots\dots\dots 2,09 \text{ ,,}$

Расстояния $\text{R}-\text{F}$ в решетках типа рутила в среднем на $0,08 \text{ \AA}$ меньше расстояния $\text{R}-\text{O}$ в решетках типа хлористого натрия.

Если вспомнить, что радиус $\text{F}^{1-} = 1,33 \text{ \AA}$, а $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$, то расстояние $\text{R}-\text{F}$ должно быть больше на $0,01 \text{ \AA}$ расстояния $\text{R}-\text{O}$.

Из этого можно вывести, что ионные радиусы в решетках типа рутила на 5% меньше, чем в решетках хлористого натрия. Имея это в виду, получаем значение для

$\text{Mn}^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$; $\text{Fe}^{2+} = 0,82 \text{ \AA}$; $\text{Co}^{2+} = 0,80 \text{ \AA}$; $\text{Ni}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$.
(Взяв радиус Mg равным $0,78 \text{ \AA}$; см. выше).

Радиус двухвалентного положительного свинца определяется из ионных соединений его $\text{Pb}-\text{F} = 2,57 \text{ \AA}$, $\text{Pb}-\text{S} = 2,97 \text{ \AA}$, откуда $\text{Pb}^{2+} = 1,32 \text{ \AA}$.

В заключение даем сводку данных для значения радиусов двухвалентных элементов (см. схему рис. 2).

§ 3. Атомные расстояния трехвалентных элементов

У большого числа соединений трехвалентных элементов сильно сказывается явление поляризации низшей симметрии, изменяющее размеры составляющих кристалл единиц. Это обстоятельство скажется на более детальном ходе изучения этих соединений.

По возможности, однако, будем стараться получить такие радиусы для составляющих кристалл единиц, которые не изменяются под влиянием поляризации.

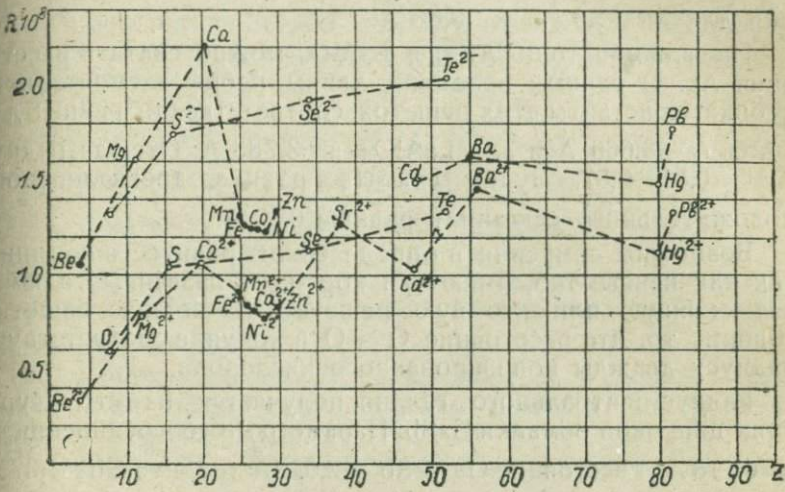


Рис. 2.

Прежде всего определим радиус нейтрального азота из сравнения с радиусом хорошо известного нейтрального углерода $C=0,77 \text{ \AA}$ (см. следующий §). Сравнение проведем на мононитридах и монокарбидах титана, ванадия, циркония и ниобия

	R-N	R-C	
Ti -X	2,11	2,15	0,73 $\overset{\circ}{\text{A}}$
		2,30	0,67 "
V -X	2,14	2,15	0,76 "
Zr -X	2,30	2,36	0,71 "
		2,32	0,73 "
Nb -X	2,21	2,20	0,78 "

Из этих значений возьмем среднее для соединений титана и циркония. Получаем $N=0,71 \text{ \AA}$ (это число соответствует найденному на органических соединениях; в них расстояния $C-N=1,48 \text{ \AA}$, т. е. $0,71+0,77$).

Для нейтрального атома алюминия из константа решетки металла, получаем значения $Al = 1,43 \text{ \AA}$.

Большинство соединений алюминия не удовлетворяет требованиям координационной решетки (см. ниже). Лучше всего отвечают этому требованию решетки корунда (у корунда, однако, поляризация не высоко симметрична), алюминатов иттрия и лантана. Эти соединения и будут использованы для определения радиуса трехвалентного положительного алюминия.

Расстояния в корунде $Al-O = 1,845$ и $1,99 \text{ \AA}$ дают значения для $Al^{3+} = 53 \cdot \text{\AA}$ и $0,66 \text{ \AA}$.

Из алюминатов $YAlO_3$ и $LaAlO_3$ можно считать расстояния $Al-O$ равным половине длины ребра элементарного кубика. Константы этих решеток соответственно равны: для $YAlO_3 \cdot a = 3,666 \text{ \AA}$ и для $LaAlO_3 \cdot a = 3,783 \text{ \AA}$. Отсюда радиус $Al^{3+} = 0,51-0,57$. Будем считать радиус трехвалентного положительного алюминия равным $0,57 \text{ \AA}$.

Возможны сомнения в определенном радиусе алюминия, так как неизвестно, имеют ли корунд и названные алюминаты ионную или атомную решетку. За ионную решетку говорит то, что расстояние $O-O$ в корунде соответствует радиусу дважды ионизированного кислорода.

Радиус нейтрального галлия получается из структуры типа цинковой обманки $GaSb$. Параметр этого соединения $= a = 6,118 \text{ \AA}$. Расстояние $Ga-Sb = 2,67 \text{ \AA}$ (радиус $Sb = 1,37 \text{ \AA}$ см. ниже), следовательно $Ga = 1,33 \text{ \AA}$.

Радиус трехвалентного положительного галлия получается из сравнения аналогичных соединений галлия (окиси галлия и галлатов) с корундом.

Галлат $LaGaO_3$ сходен по структуре с $LaAlO_3$. Константа решетки $a = 3,886 \text{ \AA}$. Расстояние $Ga-O = 1,94 \text{ \AA}$, откуда радиус $Ga^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$.

Основываясь на сказанном для соединений алюминия и галлия, рассмотрим ряд полупроцентных окислов трехвалентных элементов, имеющих структуру типа корунда. Эти элементы следующие: Ti , V , Cr , Fe и Rh .¹

Радиусы большинства этих элементов получаются из сравнения увеличения расстояния металл-кислород, начиная от $Al-O$ до $Rh-O$.

Увеличения эти имеют следующие величины: $Ga = 0,06 \text{ \AA}$; $Cr = 0,08 \text{ \AA}$; $Fe = 0,10 \text{ \AA}$; $Rh = 0,12 \text{ \AA}$ (по этим значениям для

¹ Подробно о полупроцентных окислах см. перевод VI выпуска „Геохимических Законов“, помещенный в настоящем сборнике.

радиуса трехвалентного положительного галлия получаем $Ga^{3+} = 0,63 \text{ \AA}$, что близко найденному выше значению):

$$Cr^{3+} = 0,65 \text{ \AA}; Fe^{3+} = 0,67 \text{ \AA}; Rh^{3+} = 0,69 \text{ \AA}.$$

Радиусы нейтральных атомов этого ряда элементов приведены в сводной таблице в конце настоящей главы.

Путем интерполяции ионных радиусов

$$K^{1+} = 1,33 \text{ \AA}; Ca^{2+} = 1,06 \text{ \AA}; Sc^{3+} ?; Ti^{4+} = 0,64 \text{ \AA}.$$

находим расстояния $Sc-O = 2,15 \text{ \AA}$, отсюда $Sc^{3+} = 0,83 \text{ \AA}$.

Путем аналогичных интерполяций найдем радиусы иттрия и лантана:

$$Rh^{1+} = 1,49 \text{ \AA}; Sr^{2+} = 1,27 \text{ \AA}; Y^{3+} ?; Zr^{4+} = 0,87 \text{ \AA};$$

$$Cs^{1+} = 1,65 \text{ \AA}; Ba^{2+} = 1,43 \text{ \AA}; La^{3+} ?; Ce^{4+} = 1,02 \text{ \AA};$$

отсюда получаем $Y^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$, $La^{3+} = 1,23 \text{ \AA}$.

Константа решетки Sc_2O_3 меньше, чем у Y_2O_3 на $0,81 \text{ \AA}$, увеличение ионного радиуса, соответствующее увеличению решетки, равно $0,23 \text{ \AA}$.

Таким образом оказывается возможным в первом приближении из увеличения константы решетки определить увеличение ионного радиуса.

Пользуясь этим, получаем радиусы следующих элементов.

$$Sm^{3+} = 1,13 \text{ \AA}; Eu^{3+} = 1,13 \text{ \AA}; Ga^{3+} = 1,11 \text{ \AA}; Tb^{3+} = 1,09 \text{ \AA};$$

$$Dy^{3+} = 1,07 \text{ \AA}; Ho^{3+} = 1,05 \text{ \AA}; Er^{3+} = 1,04 \text{ \AA}; Tm^{3+} = 1,04 \text{ \AA};$$

$$Yb^{3+} = 1,00 \text{ \AA}; Cr^{3+} = 0,99 \text{ \AA}; In^{3+} = 0,92 \text{ \AA}; Te^{3+} = 1,05 \text{ \AA};$$

Радиус нейтрального индия получается из решетки типа цинковой обманки из соединения $InSb$. Константы решетки $a = 6,458 \text{ \AA}$, расстояния $Sb-In = 2,79 \text{ \AA}$, отсюда получаем $In = 1,45 \text{ \AA}$. Аналогичным образом из соединения $TeSb$ $a = 3,84 \text{ \AA}$ и $TeSb-a = 3,98 \text{ \AA}$, находим радиус нейтрального теллура $= 1,99 \text{ \AA}$ (радиус $Sb = 1,34 \text{ \AA}$, $Bi = 1,46 \text{ \AA}$; см. ниже).

Подобно произведенной интерполяции между Se и Y , получим (в первом приближении) радиусы трехвалентных положительных Ce , Pr , Nd интерполяцией между самарием и лантаном.

$$Ce^{3+} = 1,18 \text{ \AA}; Pr^{3+} = 1,16 \text{ \AA}; Nd^{3+} = 1,15 \text{ \AA}.$$

Нам остается рассмотреть радиусы трехвалентных положительных мышьяка, сурьмы и висмута, в состоянии нейтральных атомов и ионов.

Решетки этих свободных элементов неудобны для определения радиусов нейтральных атомов, в виду их невысокосимметрического расположения. Удобнее получить радиусы этих элементов из соединений типа $AsSb$ (типа цинковой обманки, соизмеримого с решетками свободных элементов). Из $Al - Sb = 2,77 \text{ \AA}$, вычитая радиус $Al = 1,43 \text{ \AA}$, находим радиус $Sb = 1,34 \text{ \AA}$. Из тригональных решеток As , Sb и Bi берем разности кратчайших расстояний $Sb - As = 0,18 \text{ \AA}$; $Bi - Sb = 0,12 \text{ \AA}$, которые дают радиусы $As = 1,16 \text{ \AA}$; $Sb = 1,34 \text{ \AA}$; $Bi = 1,46 \text{ \AA}$.

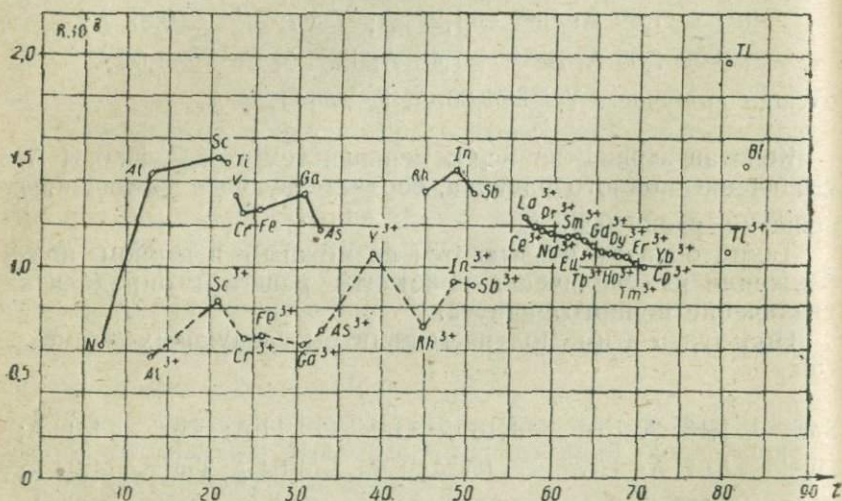


Рис. 3.

Из решеток кубического типа соединений As_2O_3 и Sb_2O_3 , с расстояниями $As - O = 2,01 \text{ \AA}$, $Sb - O = 2,22 \text{ \AA}$ получаем значения $As^{3+} = 0,69 \text{ \AA}$ и $Sb^{3+} = 0,90 \text{ \AA}$.

На основании имеющегося материала возможно рассматривать металлоподобные арсениды и антимониды тяжелых металлов, как решетки, состоящие из нейтральных атомов. Принципиально однако не исключена возможность, что в решетках имеются также отрицательные ионы этих элементов. Во всяком случае атомное расстояние соединений мышьяка с тяжелыми металлами соответствует радиусам нейтральных атомов.

На прилагаемой схеме (рис. 3) даем сводку данных для значения радиусов трехвалентных элементов.

§ 4. Атомное расстояние четырехвалентных элементов

Для определения атомных расстояний четырехвалентных элементов имеется богатый фактический материал.

Радиус нейтрального атома углерода с большой точностью определяется из размеров решетки алмаза $C = 0,77 \text{ \AA}$. Это же число получается из многочисленных органических соединений, а также у всех изученных монокарбидов электроположительных элементов.

Четырехвалентный положительный ион C^{4+} , являющийся центральным атомом радикала CO_3 , может иметь кажущийся радиус не больше $C^{4+} \sim 0,2 \text{ \AA}$.

Радиус нейтрального кремния, полученный из размеров решеток свободного кремния $= 1,18 \text{ \AA}$. Этот же размер получается из расстояния $Si - C = 1,9 \text{ \AA}$ в карбидах кремния. ($Si - C = 1,9 \text{ \AA}$; $C = 0,77$, откуда $Si = 1,13 \text{ \AA}$).

Четырехвалентный положительный ион кремния имеет значительно меньшие размеры. Из данных для α - и β -кварца получается $Si - O = 1,54 \text{ \AA}$, $Si - O = 1,62 \text{ \AA}$, откуда для $Si^{4+} = 0,22$ или $0,30 \text{ \AA}$.

Но тип решетки кварца нельзя отнести к типу хлористого натрия, из которого определяется ионный радиус. В кварце сильно сказывается поляризация ионов кислорода, благодаря сильному поляризующему действию ионов кремния (см. ниже).

В гранате расстояния $Si - O = 1,71 \text{ \AA}$ и в $(NH_4)_2SiF_6$, $Si - F = 1,72 \text{ \AA}$. Из этих последних данных получаем $Si^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$.

(Из других соединений для радиуса четырехвалентного положительного кремния получается как большее, так и меньшее значение: от $0,35 \text{ \AA}$ до $0,49 \text{ \AA}$, но, как показали дальнейшие исследования, значение $0,39 \text{ \AA}$ оказалось наиболее правильным).

В соединении $SiMg_2$ имеем расстояние $Si - Mg = 2,76 \text{ \AA}$. Если принять решетку ионной (что наиболее вероятно, так как $Si + Mg = 2,80 \text{ \AA}$), то получим для гипотетического четырехвалентного отрицательного иона кремния $Si^{4-} = 1,98 \text{ \AA}$.

Следующий родственник кремнию элемент — германий — имеет в нейтральном состоянии радиус $Ge = 1,22 \text{ \AA}$ (полученный из размеров решетки свободного металла).

Кристаллохимическое сродство германия с кремнием обнаруживается особенно ясно в размерах четырехвалент-

ного положительного германия. В первом приближении можно считать радиус $\text{Ge}^{4+} = 0,44 \text{ \AA}$.

Этот размер можно принять на основании объемных различий элементарных ячеек из аморфных окислов — α -кварца и GeO_2 . Это различие, на основании известных констант решеток, достигает 9,4%, при чем увеличение падает на соединения германия.

Из констант решеток и расстояний металл-кислород вычислим атомные радиусы большинства двуокисей, имеющих структуру типа рутила (подобный метод уже применялся для определения радиусов двухвалентных соединений типа рутила).

Имеем следующие числа:

Ti—O	V—O	Mn—O	Nb—O	Mo—O	Ru—O	Sn—O
1,96 \AA ,	1,93 \AA ,	1,84 \AA ,	2,01 \AA ,	2,00 \AA ,	1,97 \AA ,	2,06 \AA ,
	Te—O	W—O	Os—O	Ir—O	Pb—O	
	2,21 \AA ,	2,00 \AA ,	1,99 \AA ,	1,98 \AA ,	2,16 \AA .	

Для всех этих решеток примем радиус иона кислорода $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$. (Можно было бы вычислять для каждой решетки „свой“ радиус кислорода, но это не дало бы большой наглядности).

Итак имеем:

$\text{Ti}^{4+} = 0,64 \text{ \AA}$;	$\text{V}^{4+} = 0,61 \text{ \AA}$;	$\text{Mn}^{4+} = 0,52 \text{ \AA}$;	$\text{Nb}^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$;
$\text{Ir}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$;	$\text{Ru}^{4+} = 0,95 \text{ \AA}$;	$\text{Sn}^{4+} = 0,74 \text{ \AA}$;	$\text{Te}^{4+} = 0,89 \text{ \AA}$;
$\text{W}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$;	$\text{Os}^{4+} = 0,67 \text{ \AA}$;	$\text{Mo}^{4+} = 0,66 \text{ \AA}$;	$\text{Pb}^{4+} = 0,84 \text{ \AA}$;

Проверку этих данных можно провести на ряде титанатов щелочных земель типа перовскита. При чем титанат стронция является кубическим, в противоположность титанатам кальция и бария, являющихся псевдо-кубическими.

CaTiO ₃ дает Ti—O = 1,93 \AA
SrTiO ₃ „ „ = 1,96 \AA
BaTiO ₃ „ „ = 1,99 \AA

Отсюда получаем радиус четырехвалентного положительного титана $\text{Ti}^{4+} = 0,64 \text{ \AA}$. Значение это хорошо согласуется с ранее найденными из соединений типа рутила.

Следующий ряд двуокисей имеет структуру флуоритов: ZrO_2 ; CeO_2 ; PrO_2 ; ThO_2 ; UO_2 ; TbO_2 ; HfO_2 и TaO_2 . Из констант решеток этих соединений получаем $\text{Zr—O} = 2,19 \text{ \AA}$; $\text{Ce—O} = 2,34 \text{ \AA}$; $\text{Pr—O} = 2,32 \text{ \AA}$; $\text{Th—O} = 2,42 \text{ \AA}$; $\text{U—O} = 2,37 \text{ \AA}$. Принимая для этих данных радиус кислорода = 1,32 \AA и

считая двуокиси типа флуорита соизмеримыми с ионной решеткой хлористого натрия, получаем радиусы четырехвалентных положительных ионов:

$$\begin{aligned} \text{Zr}^{4+} &= 0,87 \text{ \AA}; & \text{Ce}^{4+} &= 1,02 \text{ \AA}; & \text{Pr}^{4+} &= 1,00 \text{ \AA}; & \text{Tb}^{4+} &= 0,89 \text{ \AA}; \\ \text{Th}^{4+} &= 1,10 \text{ \AA}; & \text{U}^{4+} &= 1,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Радиусы нейтральных атомов этих элементов получаются из констант решеток металлов (значение их см. ниже).

Так же, как и у кремния, соединения SnMg_2 и PbMg_2 ставят вопрос о гипотетических четырехвалентных отрицательных ионах Pb^{4-} и Sn^{4-} . Оба соединения имеют решетку типа флуоридов.

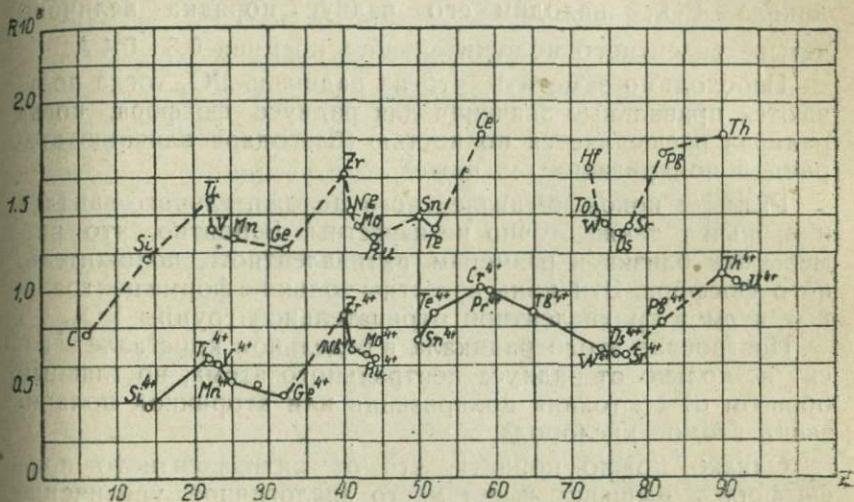


Рис. 4.

Найдено	Вычислено для нейтральных атомов
$\text{Sn}-\text{Mg} = 2,96-2,94 \text{ \AA}$	2,02
$\text{Pb}-\text{Hg} = 2,93 \text{ \AA}$	3,36

Отсюда гипотетические ионы этих соединений имеют следующие размеры: $\text{Sn}^{4-} = 2,15 \text{ \AA}$ и $\text{Pb}^{4-} = 2,15 \text{ \AA}$.

На прилагаемой таблице (рис. 4) даем сводку данных для значения радиусов четырехвалентных элементов.

§ 5. Атомное расстояние пяти-, шести- и семи-валентных элементов

Очень небольшой фактический материал имеется для определения ионных радиусов элементов, имеющих заряд больше четырех.

Большинство радиусов нейтральных атомов пяти-, шести- и семивалентных элементов определено в предыдущих параграфах.

Размеры пятивалентного положительного азота невозможно получить из расстояния N—O в радикале NO_3 , так как сильная поляризация этого радикала уменьшает расстояние до того, что оно становится меньше радиуса двухвалентного отрицательного иона кислорода. Можно только сказать, что радиус пятивалентного положительного азота имеет значение около $0,1 \text{ \AA}$.

Рассматривая пятивалентный положительный фосфор, как центральный атом трехвалентного положительного радикала PO_4 , находим его радиус порядка величины четырехвалентного положительного кремния $0,3 - 0,4 \text{ \AA}$.

Необходимо заметить, что из радикала PO_4 тогда получаются правильные значения для радиуса фосфора, когда радикал расщепляется полностью (благодаря влиянию вторичной поляризации см. ниже).

Размеры ионов пятивалентного положительного ванадия и мышьяка также точно не известны. Вероятно, что размеры эти близки к размерам пятивалентного положительного фосфора. Эти ионы известны только в форме центральных атомов трехвалентной отрицательной группы RO_4 .

Построение этого радикала в отдельном кристалле зависит не только от радиуса центрального атома, но главным образом от состояния поляризации или вторичной поляризации атомов кислорода.

Однако, можно принять, что от пятивалентного иона фосфора к мышьяку имеет место аналогичное увеличение относительных размеров,—как и от трехвалентного алюминия к галлию, так и от четырехвалентного кремния к германию.

Радиусы пятивалентного положительного мышьяка и ванадия имеют величину порядка $0,4 \text{ \AA}$. Пятивалентные положительные атомы Cl, Br, J рассматриваются как центральные в одновалентных отрицательных радикалах.

В виду большой разницы в определении радиусов пятивалентного хлора и брома, эти данные приведены не будут.

Радиус пятивалентного положительного иода получается из соединений KJO_3 и RbJO_3 , имеющих структуру перовскита, с ионными расстояниями Y—O = 2,23 и 2,26 \AA , откуда радиус $\text{J}^{5+} = 0,94 \text{ \AA}$.

Для пятивалентного положительного ниобия радиус получается из соединения типа перовскита NaNbO_3 и псевдо-кубического типа KNbO_3 . Расстояния Nb—O = 1,95 и 2,01 \AA , откуда $\text{Nb}^{5+} = 0,69 \text{ \AA}$.

Шестивалентные положительные ионы можно считать центральными атомами двухвалентных положительных радикалов SO_4 , SeO_4 , TeO_4 , CrO_4 , MoO_4 , VO_4 . Радикал SO_4 (в соединении CaSO_4) построен таким образом, что четыре атома кислорода находятся в углах правильного тетраэдра, ребро которого = $2,67 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{S}-\text{O} = 1,66 \text{ \AA}$, откуда $\text{S}^{6+} = 0,34 \text{ \AA}$.

По имеющимся материалам о изоморфии сульфатов, броматов и селенатов можно считать, что радиусы шестивалентных положительных хрома и селена имеют величину порядка радиуса шестивалентной положительной серы.

Из ряда структур шеелитов можно определить радиусы шестивалентных положительных молибдена и вольфрама.

В подобных кристаллах расстояния $\text{Mo}-\text{O} = 2,15 \text{ \AA}$, $\text{W}-\text{O} = 2,20 \text{ \AA}$. Откуда получаем $\text{Mo}^{6+} = 0,78 \text{ \AA}$, $\text{W}^{6+} = 0,83 \text{ \AA}$.

Размеры семивалентных положительных атомов можно получить на перманганатах, перхлоратах и периодатах.

Вероятно размеры их близки по порядку к размерам шестивалентного положительного молибдена и вольфрама.

Атомное расстояние и константы решеток соизмеримых кристаллов соединений с постоянной суммой атомных номеров

Для наглядного представления о существенных различиях в определении размеров атомных радиусов в ионных и неионных решетках рассмотрим ряд парных соединений с постоянной суммой атомных номеров.

(В дальнейшем изложении будем пользоваться результатами непосредственных измерений, без каких-либо пересчетов от структуры к структуре. Закономерности ясно проявляются на атомных расстояниях и без специальных поправок).

Сравнение групп с одинаковой суммой атомных номеров будем проводить следующим образом.

Рассматриваем, например, алмазоподобную структуру серого олова, как решетку $\text{Sn}-\text{Sn}$ типа цинковой обманки. Одну часть атомов олова заменяем кадмием, другую — теллуром. Получающийся эффект относим к размерам решетки. Произведем сравнения на соизмеримых группах структур цинковой обманки — вюрцита и алмаза.

Из данных таблицы (см. стр. 96) следует, что кристаллы соизмеримых групп цинковой обманки, в которых сумма атомных номеров постоянна и ионы которых содержат попарно одинаковое число электронов, имеют одинаковые атомные расстояния или же одинаковую константу решетки.

Формула	Атомные номера	Константа решетки	Атомные расстояния
Sn-Sn	50 + 50 = 100	5,46 Å	2,79 Å
In-Sb	49 + 51 = 100	6,45 Å	2,79 Å
Cd-Te	48 + 52 = 100	6,44 Å	2,79 Å
Ag-J	47 + 53 = 100	6,49 Å	2,81 Å
Ge-Ge	32 + 32 = 64	5,63 Å	2,44 Å
Ga-As	31 + 33 = 64	—	—
Cu-Br	29 + 35 = 64	5,68 Å	2,46 Å
C-C	6 + 6 = 12	3,55 Å	1,55 Å
Be-O	4 + 8 = 12	гексагон.	гексагон.
Ga-Sb	31 + 51 = 82	6,12 Å	2,67 Å
Zn-Te	30 + 52 = 82	6,07 Å	2,68 Å
Cu-J	29 + 53 = 82	6,05 Å	2,62 Å
Zn-S	30 + 16 = 46	5,42 Å	2,35 Å
Cu-Cl	29 + 17 = 46	5,41 Å	2,34 Å

Этот вывод неприменим для таких пар соединений, у которых сумма атомных номеров постоянна, но число электронов соответствующих ионов не равно между собой. Сделанный вывод важен для понимания состояния атомов в этих кристаллах. Он подтверждает то, что состояния атомов в структурах цинковой обманки и алмаза сравнимы между собой; далее, что у этих структур исключена возможность наличия ионных решеток.

Действительно, если бы мы имели ионную решетку, то вследствие увеличивающегося кулоновского притяжения от одновалентных ионов к трехвалентным, атомное расстояние равномерно уменьшалось бы. Данные таблицы однако показывают определенное постоянство атомных расстояний. Убывание атомных расстояний у групп соединений с постоянной суммой атомных номеров кристаллов ионного типа хлористого натрия видно из данных нижеследующей таблицы (см. стр. 97).

Из таблицы отчетливо видно равномерное уменьшение ионных расстояний при переходе от однозарядных к двузарядным ионам. Кулоновское притяжение уменьшает атомные расстояния от 9 до 13% с увеличением атомного номера компонентов.

Данные настоящей таблицы позволяют сделать следующий вывод.

„Кристаллы соизмеримых групп типа хлористого натрия с постоянной суммой атомных номеров, ионы которых содержат одинаковое число электронов, имеют неодинаковые атомные расстояния и константы решеток. Последние уменьшаются с увеличением ионных зарядов“. Этот вывод не имеет силы для таких соединений, в которых, при по-

стояннoй суммe атомных номеров, не постоянно число электронов соответствующих ионов.

Сумма атомных номеров	Формула	Атомные расстояния		Уменьшение атомн. расстояний в %
28	KF—CaO	2,66	2,38 Å	12
46	RbF—SrO	2,82	2,59 Å	9
64	CaF—BaO	3,01	2,75 Å	9
28	NaCl—MgS	2,81	2,54 Å	11
44	RbCl—SnS	3,27	2,93 Å	11
72	CsCl—BaS	3,57	3,17 Å	13
46	NaBr—MgSe	2,97	2,72 Å	9
90	CsBr—BaSe	3,71	3,31 Å	12
88	RbJ—SrTe	3,66	3,24 Å	13
54	KBr—CaSe	3,29	2,96 Å	11

Два только что сделанных вывода дают надежное средство для определения в сомнительных случаях состояния составляющих кристалл единиц.

В качестве примера рассмотрим состояние составляющих кристалл единиц в рядах соединений PbS—PbTe, TiCl—TiJ и мононитридах и карбидах Sc—Nb.

Данные приведены в нижеследующей таблице;

Сумма атомных номеров	Формула	Атомные расстояния		Уменьшение атомного расст. в %
98	TiCl—PbS	3,32	2,97	12
116	TiBr—PbSe	3,44	3,03	13
134	TiJ—PbTe	3,64	3,21	13
28	ScN—TiC	2,22	2,23	0,4
29	TiN—VC	2,16	2,15	0,5
47	ZrN—NbC	2,31	2,20	5

Из первого ряда чисел таблицы видно, что атомные расстояния убывают при увеличивающемся ионном заряде, т. е. обе группы соединений имеют ионную решетку. Следующий ряд чисел таблицы дает постоянное значение при увеличивающемся ионном заряде, т. е. эти соединения имеют атомную решетку.

Разобранные примеры указывают на то, что закономерность атомных ионных расстояний зависит главным образом не от геометрических отношений решетки, а от состояния атомов.

Выводы об атомных радиусах элементов в кристаллических соединениях

Данные о численном значении кажущихся атомных радиусах, полученные в предыдущих параграфах, изображены графически на прилагаемом рис. 5 (по оси абсцисс отложены атомные номера, по оси ординат—величина эффективных радиусов в ангстремах).

Как видно из чертежа, радиусы нейтральных атомов, полученные на структурных группах, соизмеримых с цинковой обманкой, обнаруживают закономерное изменение, связанное с изменением порядкового числа.

В начале каждого периода происходит равномерное убывание размеров атомных радиусов: например, в ряде нейтральных атомов—натрия, магния, алюминия и кремния.

В противоположность кривой атомных объемов Л. Мейера, атомные радиусы длинных периодов имеют не один, а два минимума, соответствующие двум ступеням процесса атомной перестройки (первый минимум—у элементов группы Fe, Pt, Pd, второй—у Se, Te и Th).

Большое и равномерное сокращение атомных и ионных радиусов, которое названо лантанидным сокращением, отчетливо выступает при графическом изображении. Это сокращение сводит размеры гафния, тантала и вольфрама к размерам циркония, ниобия и молибдена.

Второе сокращение этого типа начинается у тория и выражается в уменьшении размеров четырехвалентного положительного урана по отношению к четырехвалентному торию.

Дальнейший ход этого сокращения неизвестен, потому что невозможно определить кристалло-химические константы следующих за ураном неизвестных элементов.

Результатом предшествующих измерений является также обнаружение гемитропно построенных областей в системе кривых для радиусов нейтральных атомов.

Эти области охватывают по 3—1—3 элемента, имеющих свой центр симметрии в атомах германия и цинка.

Уже раньше различные авторы указывали на процесс равномерного убывания ионных радиусов с увеличением положительного заряда в начале отдельных периодов. Полученные выше данные для атомных (ионных) расстояний ясно показывают этот процесс.

Равномерность процесса в этих рядах можно проследить до одновалентных отрицательных ионов включительно, но не до двухвалентных, так как в этом случае усиливающееся притяжение действует компенсирующим образом на увеличение радиусов.

Аналогичный процесс равномерного убывания наблюдается также у элементов второстепенных рядов. Графически это изображено на рис. 6.

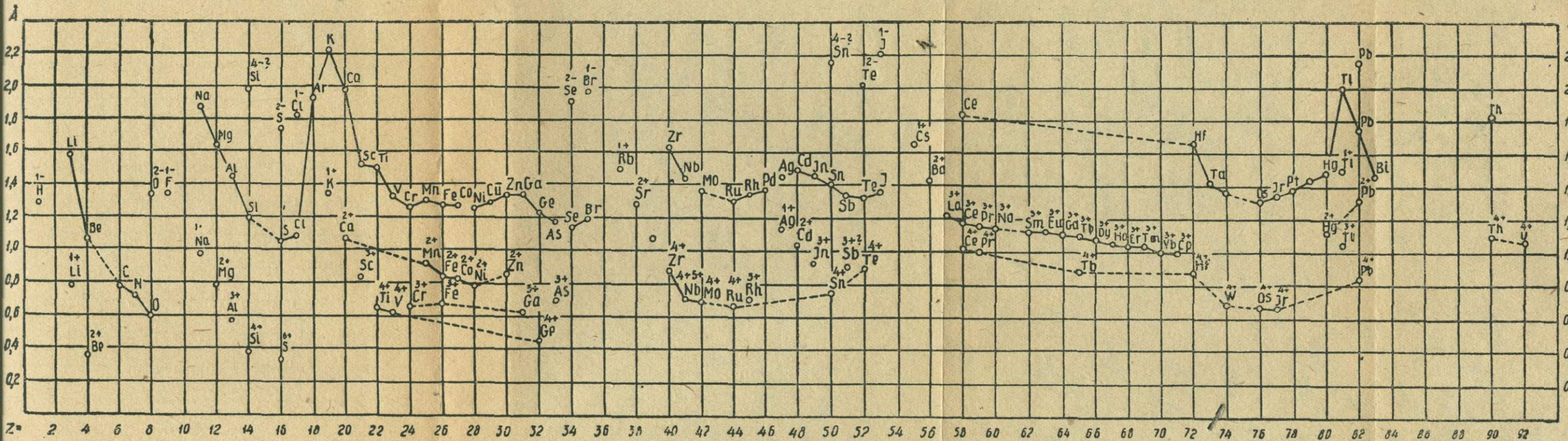
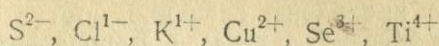


Рис. 5. Радиусы атомов и ионов как функции порядкового числа элементов.

Если далее в ряд



вписать атомный радиус нейтрального аргона, то получается следующая картина. От аргона до серы радиусы убывают с увеличением отрицательного заряда (главным образом

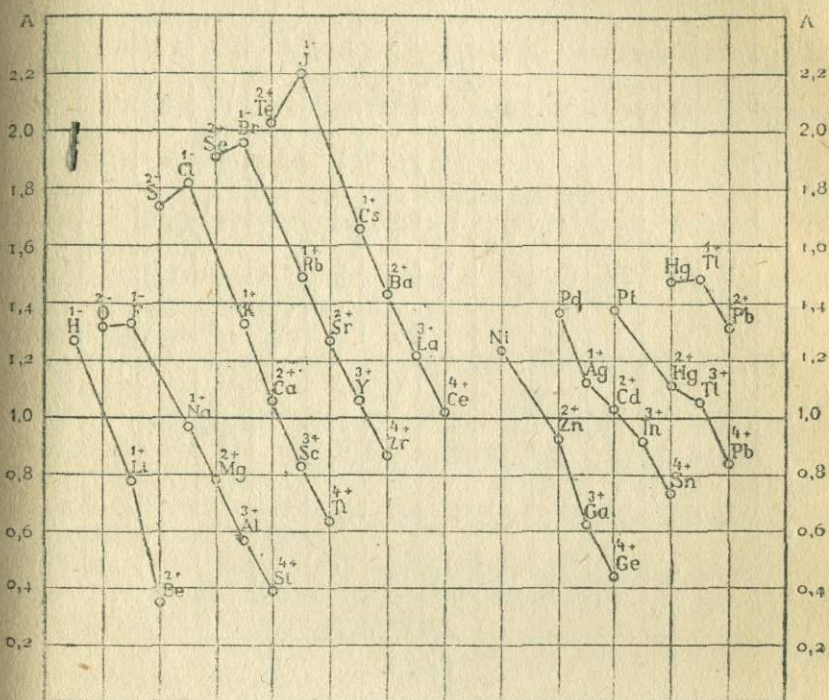


Рис. 6.

за счет увеличивающегося притяжения). От аргона до трехвалентного положительного титана радиусы быстро уменьшаются с увеличением положительного ионного заряда (здесь действие притяжения совпадает с фактическим уменьшением действительных ионных радиусов).

Взяв значение атомных радиусов для других благородных газов, получим аналогичную систему кривых, графически изображенных на рис. 7.

В заключение главы следует отметить, что вычисление ионных радиусов теоретическим путем было произведено Паулингом. Основные выводы этой работы, освещающие ряд вопросов с точки зрения квантовой механики, мы дадим

в одном из выпусков настоящей серии. На стр. 102 приводим окончательные результаты вычислений ионных радиусов.

В таблице приведены значения, соответствующие „эффективным радиусам“, а также— „одновалентным эффективным радиусам“, т. е. радиусам всех элементов, как если бы они были одновалентны и сохраняли свою электронную структуру.

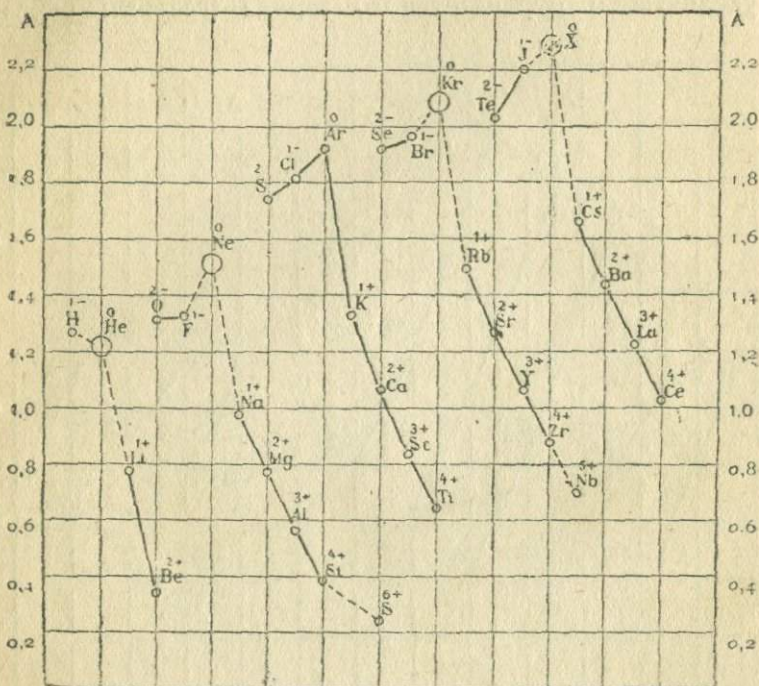


Рис. 7.

Наконец перечислим типы кристаллов, соизмеримых с двумя основными группами — цинковой обманкой и хлористым натрием, — а также коротко остановимся на точности соизмеримости структур между собой.

С типом цинковой обманки соизмеримы: типы вюрцита и куприта, алмазный тип и, вероятно, три следующих: правильно объемноцентрированные решетки, правильно гранецентрированные и наиболее плотный тип гексагональной шаровой упаковки (между собой последние три типа безусловно соизмеримы).

К типу, соизмеримому с цинковой обманкой, следует также отнести некоторые единичные вещества. Хотя они и относятся к типу хлористого натрия, но составляющие кристалл единицы суть не ионы, а нейтральные атомы: например, монокарбиды и моxonитриды титана, циркония и т. д., кубические CuS и TlSb, TlBi типа хлористого цезия.

Относительно точности в соизмеримости структур типа цинковой обманки можно сказать следующее.

У типа цинковой обманки и вюрцита различие меньше точности наших измерений (т. е. меньше 1% размеров атомных радиусов).

Так же точно соизмеримы типы решеток правильно гранецентрированных металлов и типы кристаллов наиболее плотной гексагональной упаковки.

Различие между правильно объемноцентрированными и правильно гранецентрированными решетками достигает 3% от атомных расстояний.

Группа кристаллических структур, соизмеримых с хлористым натрием, обнимает следующие типы: тип хлористого натрия, хлористого цезия, флюорита, рутила и перовскита.

Когда какой-либо из этих типов имеет атомную решетку (моxonитриды и монокарбиды циркония, титана и т. д.), атомное расстояние соизмеримо с решетками типа цинковой обманки.

Далее атомные расстояния в структурах типа хлористого цезия систематически превышают таковые у хлористого натрия на 3%.

Атомные расстояния типа рутила систематически меньше на 5—3%.

Расстояния типа флюорита очень близки к типу хлористого натрия, однако при систематическом различии—немного меньше, чем у хлористого натрия. Все эти группы имеют типическую ионную решетку и поэтому могут быть сравнимы друг с другом.¹

Таким образом для соизмеримости групп важен не геометрический характер самой структуры, а состояние составляющих кристалл единиц.

Но это состояние в свою очередь определяется геометрическим строением кристалла.

Поэтому необходимо считать, что разграничение между соизмеримыми состояниями в громаднейшем большинстве случаев идет параллельно разделению между геометрически различными типами структур.

2. Поляризационные свойства составляющих кристалл единиц

В предыдущей главе были рассмотрены кристаллические структуры, атомы и ионы которых рассматривались как жесткие, недеформируемые шары. Взаимное влияние составляющих единиц на атомные (ионные) расстояния было таким образом исключено. Для кристаллов с высоко симметрической (координационной) решеткой такое предста-

¹ Подробнее см. ниже.

Таблица эффективных и одновалентных ионных радиусов по Паулингу

			H ⁻ 2,08 (2,08)	He	Li ⁺ 0,60 (0,60)	Be ⁺⁺ 0,31 (0,44)	B ⁺³ 0,20 (0,35)	C ⁺⁴ 0,15 (0,29)	N ⁺⁵ 0,11 (0,25)	O ⁺⁶ 0,09 (0,22)	F ⁺⁷ 0,07 (0,19)
C ⁻⁴ 2,60 (4,14)	N ⁻³ 1,71 (2,47)	O ⁻ 1,40 (1,76)	F ⁻ 1,36 (1,36)	Ne	Na ⁺ 0,95 (0,95)	Mg ⁺⁺ 0,65 (0,82)	Al ⁺³ 0,50 (0,72)	Si ⁺⁴ 0,41 (0,65)	P ⁺⁵ 0,34 (0,59)	S ⁺⁶ 0,29 (0,53)	Cl ⁺⁷ 0,26 (0,49)
Si ⁻⁴ 2,71 (3,84)	P ⁻³ 2,12 (2,79)	S ⁻ 1,84 (2,19)	Cl ⁻ 1,84 (1,18)	Ar	N ⁺ 1,33 (1,33)	Ca ⁺⁺ 0,99 (1,18)	Sc ⁺³ 0,81 (1,06)	Ti ⁺⁴ 0,68 (0,96)	V ⁺⁵ 0,59 (0,88)	Cr ⁺⁶ 0,52 (0,81)	Mn ⁺⁷ 0,46 (0,75)
					Cu ⁺ 0,96 (0,96)	Zn ⁺⁺ 0,74 (0,88)	Ga ⁺³ 0,62 (0,81)	Ge ⁺⁴ 0,53 (0,76)	As ⁺⁵ 0,47 (0,71)	Se ⁺⁶ 0,42 (0,66)	Br ⁺⁷ 0,39 (0,62)
Ge ⁻⁴ 2,72 (3,71)	As ⁻³ 2,22 (2,85)	Se ⁻ 1,98 (2,32)	Br ⁻ 1,95 (1,95)	Kr	Rb ⁺ 1,48 (1,48)	Sr ⁺⁺ 1,13 (1,32)	Y ⁺³ 0,93 (1,20)	Zr ⁺⁴ 0,80 (1,09)	Nb ⁺⁵ 0,70 (1,00)	Mo ⁺⁶ 0,62 (0,93)	
					Ag ⁺ 1,26 (1,26)	Cd ⁺⁺ 0,97 (1,14)	In ⁺³ 0,81 (1,04)	Sn ⁺⁴ 0,71 (0,96)	Sb ⁺⁵ 0,62 (0,89)	Te ⁺⁶ 0,56 (0,82)	I ⁺⁷ 0,50 (0,77)
Sn ⁻⁴ 2,94 (3,70)	Sb ⁻³ 2,45 (2,95)	Te ⁻ 2,21 (2,50)	I ⁻ 2,16 (2,16)	Xe	Cs ⁺ 1,69 (1,69)	Ba ⁺⁺ 1,35 (1,53)	La ⁺³ 1,15 (1,39)	Ce ⁺⁴ 1,01 (1,27)			
					Au ⁺ 1,37 (1,37)	Hg ⁺⁺ 1,10 (1,25)	Tl ⁺³ 0,95 (1,15)	Pb ⁺⁴ 0,84 (1,06)	Bi ⁺⁵ 0,74 (0,98)		

вление дает достаточно хорошее приближение к истинным размерам кажущихся радиусов. В общем же случае ионы деформируются под взаимным электрическим влиянием.

М. Борн и Хайзенберг в качестве меры способности к деформированию употребляли поляризуемость соответствующего иона. Поляризуемость понимается как свойственная соответствующему иону константа α , численно определяемая отношением созданного гомогенным электрическим полем \vec{E} момента \vec{P} к самому полю, т. е.: $\vec{P} = \alpha \vec{E}$. Очевидно, что поляризация данного иона определяется напряженностью поля и коэффициентом α .

Имеющиеся числовые значения коэффициента α показывают, что величина его обусловлена порядковым числом и величиной заряда.

Данные представлены в нижеследующей таблице:

Одновалентные положительные ионы					
	Li	Na	K	Rb	Cs
$\alpha 10^{24}$	0,067	0,197	0,91	1,90	2,85
Двухвалентные положительные ионы					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\alpha 10^{24}$	0,028	0,114	0,57	1,38	2,08
Одновалентные отрицательные ионы					
		F	Cl	Br	J
$\alpha 10^{24}$	—	0,91	3,06	4,04	6,05

Данные этой таблицы подтверждают известное положение о том, что поляризуемость убывает с увеличением положительного ионного заряда и увеличивается с увеличением отрицательного. Поляризуемость повышается (при постоянном заряде) с увеличением ионного радиуса и убывает с его уменьшением.

Если электрическое поле возбуждается соседним ионом, то сила поля обуславливается зарядом и расстоянием от этого иона. (Сила поля прямо пропорциональна заряду соседнего иона и обратно пропорциональна квадрату расстояния от него). Поляризующее действие такого иона усиливается с повышением заряда и уменьшается с увеличением радиуса соседнего иона. Но радиус иона зависит от величины собственного заряда (см. выше). Следовательно, положительные ионы (с малыми радиусами) в общем действуют сильнее в смысле поляризации, чем отрицательные ионы с большими радиусами. Таким образом поляризующее действие иона повышается с увеличением ионного заряда и (при постоянном ионном заряде) с уменьшением ионного радиуса.

Поляризующее действие (в первом приближении) можно считать пропорциональным частному—ионный заряд: квадрат ионного радиуса (см. выше). Полученные по этому выражению числа приведены в нижеследующей таблице и графически представлены на рис. 8.

Одновалентные положительные ионы				
Li	Na	K	Rb	Cs
1,7	1,0	0,6	0,5	0,4
Двухвалентные положительные ионы				
Be	Mg	Ca	Sr	Ba
16	3,3	1,8	1,2	1,0
Трехвалентные положительные ионы				
Al	Sc	Y	La	
9,2	4,4	2,7	2,0	—
Четырехвалентные положительные ионы				
Si	Ti	Zr	Ce	Th
26	9,8	5,3	3,8	3,3
Одновалентные отрицательные ионы				
F	Cl	Br	I	
0,6	0,3	0,3	0,2	—
Двухвалентные отрицательные ионы				
O	S	Se	Te	
1,1	0,7	0,5	0,5	—

Числа этой таблицы непосредственно сравнимы между собой только для ионов с одинаковым строением (с одинаково построенными электронными оболочками), например: Cl^{-1} , K^{1+} и Ca^{2+} .

В общем о поляризующих свойствах ионов можно только сказать, что ионы второстепенных рядов периодической системы, например, Ag^{1+} , Zn^{2+} и т. д., действуют в поляризационном отношении сильнее, чем аналогичные ионы главного ряда с приблизительно такими же атомными радиусами, например: Na^{1+} , Mg^{2+} .

Очевидно, что наиболее сильное поляризующее действие имеет место тогда, когда сильно поляризующие высоко заряженные ионы малого радиуса действуют на сильно поляризующиеся отрицательные ионы (например: Ag^{1+} , Zn^{2+} и т. д.).

При изучении явления поляризации следует различать три случая.

1) Когда оба иона действуют друг на друга в газообразном состоянии. При этом поляризация сближает ионы. Это сближение вызывает усиление поляризации и большее сближение. Таким путем может возникнуть молекула с расстоянием между атомами, меньшим суммы радиусов обоих компонентов: например, газообразный HCl.

2) Взаимодействие между ионами происходит в координационной решетке, т. е. в такой, в которой каждый анион окружен равноудаленными катионами, а каждый катион—анионами.

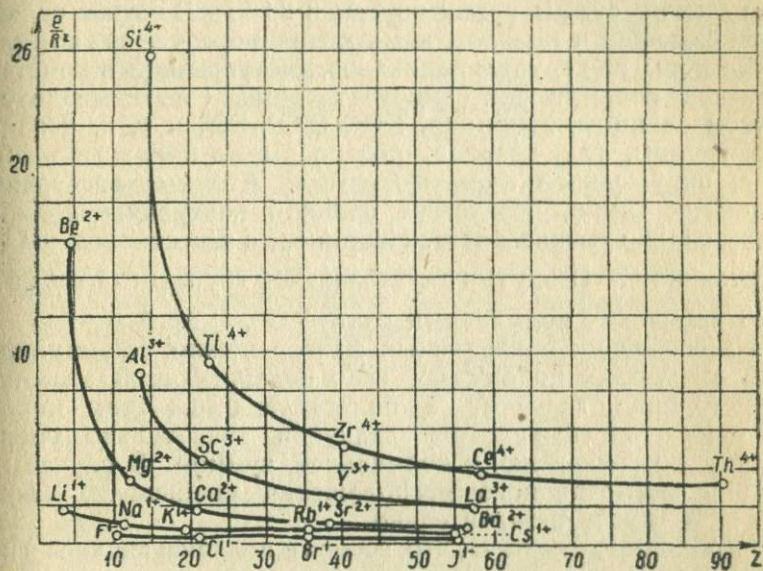


Рис. 8.

В этом случае невозможно большое уменьшение расстояния между ионами. Благодаря взаимному окружению образуются не диполи, а индуктированные заряды высших порядков, поле действия которых быстро уменьшается с увеличением расстояния.

Поэтому в этом случае действие поляризации весьма незначительно уменьшает расстояние между атомами. Уменьшение достигает немногих процентов нормального расстояния. Отклонение от аддитивного поведения атомных расстояний становится значительным у сильно поляризующихся галоидных соединений, например, у серебра.

Ионные расстояния (тип хлористого натрия)
Получено Вычислено

AgF	2,46	2,46
AgCl	2,77	2,94
AgBr	2,88	3,09
AgJ	2,99	3,33

Выше уже указывалось, что подобное уменьшение атомных расстояний часто связано с трудной растворимостью соответствующих соединений.

3) Поляризация имеет место в кристаллической решетке, в которой ионы различных знаков не занимают высоко симметрического положения относительно друг друга (промежуточный случай). Влияние сильно поляризующих ионов на сильно поляризуемые можно проследить на гексагональных и тетрагональных слоистых решетках CdJ_2 и PbO_2 , в которых расстояния $\text{Cd}-\text{J} = 2,98 \text{ \AA}$, $\text{Pb}-\text{O} = 2,33 \text{ \AA}$, вместо нормальной суммы радиусов $3,23$ и $2,56 \text{ \AA}$. В случае сильно поляризующих и поляризуемых ионов образуются комплексные ионы или группы радикалов, выступающие в кристаллической решетке как самостоятельные, связанные друг с другом единицы, например, NO_3 , ClO_4 , SO_4 и т. д. Подобные группы, как правило, построены из положительного иона, окруженного отрицательными. Атомные расстояния подобных групп, вследствие сильной внутренней поляризации, сильно уменьшаются. Например, в известковом шпате расстояния $\text{C}-\text{O}$ внутри двухвалентной группы $\text{CO}_3 = 1,25 \text{ \AA}$, в то время как нормальный радиус $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$.

На основании приведенных фактов можно сформулировать следующее положение: если поляризующий атом-ион односторонне граничит с поляризуемым атом-ионом, то сумма их кажущихся радиусов значительно уменьшается по сравнению с нормальной суммой. В случае же высоко симметричного расположения уменьшение кажущихся радиусов незначительно.

Необходимо отметить, что, говоря о поляризующихся и поляризуемых ионах, как о двух различных типах, следует иметь в виду, что сами поляризующие ионы обладают известной степенью поляризуемости, точно так же, как сильно поляризующиеся производят некоторое поляризационное действие.

Явление поляризации не может быть односторонне отнесено к одному типу ионов, так как здесь имеет место взаимное воздействие. В тексте разделением на поляризующие и поляризуемые составляющие кристалл единицы пользуемся лишь как средством более наглядно нарисовать картину поляризационных явлений.

Вторичная поляризация (контрполяризация)

Как было только что указано, благодаря внутренней поляризации в кристаллической решетке образуются более или менее самостоятельные группы атомов—радикалы или комплексные ионы типа CO_3 , NO_3 , SO_4 , ClO_4 и т. д. Рассмотрим, например, отрицательный радикал типа BX_4 , построенный тетраэдрически (в центре положительный атом В, на периферии атомы Х).

Расстояние между центральным атомом В и четырьмя периферическими В—Х, уменьшается до соответствующего равновесия сил при взаимодействии между всеми пятью единицами.

Если теперь подобный радикал, заряженный отрицательно, поместить в ионную решетку, где он будет окружен положительными ионами А, то под влиянием поляризации ионов Х ионами А при соответствующем соотношении сил между ионами А и В расстояние В—Х будет увеличиваться. Это явление назовем вторичной или обратной поляризацией. Как будет показано ниже, под влиянием вторичной поляризации изменяется не только геометрическое расположение атомов, но в предельном случае могут образовываться совершенно новые радикалы.

Числовые значения получающихся увеличений расстояний В—Х зависят прежде всего от отношения поляризующих сил ионов А и В и, во вторых,—от типа геометрического расположения А, В и Х в кристаллической структуре. Очевидно, чем сильнее поляризующее действие иона А, тем значительнее изменение, вызываемое им в радикале.

Значение геометрического способа расположения ясно из заключительных выводов предыдущего параграфа. В большинстве случаев расположение ионов А относительно радикала способствует явлению вторичной поляризации. Действительно, если радикал ион, например, ВХ, участвует в построении кристалла высокой симметрии, то, как правило, симметрия структуры требует высоко симметричного положения центрального атома радикала (при случае положения без геометрической степени свободы).

В большинстве случаев из этого следует, что атомы Х должны занимать менее симметрическое положение, т. е. начинает проявляться действие поляризации низшей симметрии. Если же кристалл не высоко симметричен,—тем вероятнее несимметричное окружение атома Х неоднородными соседями.

За редким исключением, вторичную поляризацию комплексного аниона (радикала) производят положительные ионы вследствие их малого радиуса. Поляризующее действие анионов незначительно в виду их большого радиуса. При очень сильной вторичной поляризации радикал может быть окончательно расщеплен, т. е. расстояния между составляющими компонентами достигнут нормальных размеров ионных радиусов. Этот случай полного расщепления назовем предельным.

При дальнейшем увеличении действия вторичной поляризации может наступить не только расщепление радикала на свои компоненты, но и образование нового радикала, состоящего из вторично поляризующего иона и отщепленных компонентов.

Суммируя описанные явления, получаем следующий вывод:

Сложные составные группы (радикалы с внутренней поляризацией) благодаря соседним сильно поляризующим единицам расширяются в пространственном отношении. В предельном случае действие вторичной поляризации приводит к полному расщеплению радикала. В крайнем случае образовывается новый радикал, состоящий из вторично поляризующего иона и отщепленной части первоначального радикала.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих действие вторичной поляризации. При этом проследим ее влияние, начиная с пространственных изменений в радикалах и кончая химическим действием ее.

1) Ромбоэдрически расщепляющиеся нитриды щелочных металлов LiNO_3 и NaNO_3 имеют в качестве составляющих кристалл единицы, с одной стороны, одновалентный положительный ион лития или натрия, с другой — отрицательный радикал NO_3 .

Вторичная поляризация катионом лития радикала NO_3 сильнее, чем катионом натрия, так как кажущийся радиус $\text{Li}^{1+} = 0,78\text{\AA}$, а $\text{Na}^{1+} = 0,98\text{\AA}$. Поэтому расстояние N—O в нитрате лития должно быть больше, чем в нитрате натрия. Следующие числа подтверждают сказанное:

$$\text{N—O} = 1,40 \text{ для } \text{LiNO}_3$$

$$\text{N—O} = 1,15 \text{ для } \text{NaNO}_3$$

Числа ясно указывают на начинающееся расщепление радикала NO_3 , благодаря действию вторичной поляризации.

2) Рассмотрим соединения из ряда метатитанатов кальция и магния. Соединение CaTiO_3 имеет составляющие кристалл единицы Ca и TiO_3 . Расстояние Ti—O расщеплено почти до нормальной суммы радиусов. Расстояние же Ca—O больше этой суммы.

Если теперь заменить кальций магнием, имеющим меньший радиус ($1,06$ — у Ca , $0,78$ — у Mg), то действие вторичной поляризации на радикал TiO_3 усилится.

Благодаря этому возникает новая структура, близкая к структуре корунда.

В этом последнем соединении ионы магния и титана почти равноценны, аналогично положению ионов кислорода между ионами алюминия в корунде.

Благодаря расщеплению радикала BX_3 , соединение ABX_3 приобретает сходство со структурным типом A_2X_3 .

3) Образование нового радикала, благодаря сильному действию вторичной поляризации, можно проследить на структурном типе шпинеля. В шпинеле, благодаря вторичной поляризации двухвалентного отрицательного радикала алюмината Al_2O_4 , образуется новый шестивалентный отрицательный радикал MgO_4 . Заменяя магний бериллием, более

сильно поляризующим, получим структуру хризоберилла Al_2BeO_4 , соответствующую типическим солям A_2BO_4 с твердо связанным радикал-ионом BX_4 .

4) Химическое действие вторичной поляризации (типичное для самого явления) иллюстрирует кристаллизующийся гексагонально флюорид аммония.

Четыре положительных иона водорода в структурном отношении должны быть разделены на две группы, $3+1$ или $6+2$, так как элементарная ячейка содержит две молекулы $(NH_4)F$. (Из четырех водородных ядер три находятся в шестичисловом положении „С“, одно—между соседними атомами N и F вдоль оси „с“).

Строение радикал-иона (NH_4) под влиянием вторичной поляризации ионом фтора изменяется следующим образом: одно водородное ядро, расположенное вдоль оси „с“, сдвигается в направлении фтора. При этом кристаллический флюорид аммония расщепляется на NH_3+HF . Уже при сравнительно низкой температуре этот процесс развивается настолько, что кристалл испаряется, образуя газообразные молекулы NH_3 и HF .

Общие замечания о действии поляризации

Действие поляризации, как было показано выше, ведет к уменьшению расстояний между составляющими кристалл единицами. Расстояния становятся меньше, чем между неполяризованными атомами и ионами. В предыдущем параграфе были рассмотрены примеры образования новых радикалов под влиянием расщепляющего действия вторичной поляризации, а также образование нейтрального соединения типа цинковой обманки у типичного соединения ионного типа (галогенид аммония).

Рассмотрим, нельзя ли считать действие усиленной взаимной поляризации причиной перехода электронов от анионов к катионам и образования, благодаря этому переходу, нейтральных атомов из ионов).

Полученный выше материал об атомных расстояниях элементов указывает на то, что кристаллические структуры, соизмеримые с типом цинковой обманки, построены из чрезвычайно сильно поляризующих и поляризуемых ионов. Для примера назовем ряд соединений, в которых объяснение принадлежности их к структуре цинковой обманки можно произвести, допустив переход электронов от анионов к катионам. Структуры эти следующие: CdS , $CdSe$, $CdTe$, HgS , $HgSe$, $HgTe$, $CuCl$, $CuBr$, CuI и AgI . Исключение из этого правила у соединений подобного типа представляет CdO и ряд соединений кальция и магния.

У CdO поляризуемость иона кислорода незначительна по сравнению с поляризующим действием кадмия. Поэтому

CdO кристаллизуется как ионное соединение типа хлористого натрия.

Ряд соединений магния (MgO , MgS и MgSe) также кристаллизуется в структуре типа хлористого натрия. Существенным обстоятельством этого факта следует считать совершенную конфигурацию катиона магния (неонова оболочка магния). Большая стабильность этой конфигурации препятствует приему новых электронов. Эта же причина лежит в основе того, что у оксидов и сульфидов кальция и его высших гомологов встречаются структуры только ионного типа хлористого натрия.

Кроме перезаряжения ионов в кристаллической решетке, укажем на другой существенный результат сильной поляризации — образование слоистых решеток. Поляризация проявляется в этом случае в беспрепятственном уменьшении расстояний между противоположно заряженными ионами. Выше рассматривались примеры таких решеток SnO , PbO и т. д.

Для количественных определений поляризационного состояния кристаллов необходимо прежде всего знать фактические атомные расстояния.

Для получения непосредственных данных об атомных расстояниях, кроме анализа рентгеновыми лучами, применяется ряд других вспомогательных методов. Из них укажем на определение отношений между кристаллической структурой и оптической анизотропией. Далее для понимания состояния комплексных образований в кристаллах помогают измерения частоты остаточных лучей. Для определения поляризационного состояния катионов в кристаллах может применяться метод измерения длин волн, линий поглощения окрашенных ионов лантанидов в соответствующих решетках. Этот последний метод применим для соединений, в которых лантаниды являются существенной составной частью, или к кристаллам, металлические ионы которых можно изоморфно заменить ионами лантанидов соответствующих размеров.

3. Координационное число, как принцип классификации структурных типов

В предыдущих главах был рассмотрен значительный материал, относящийся к определению размеров составляющих кристалл единиц и поляризационных свойств различных атомов и ионов.

В настоящей главе будет рассмотрен вопрос о границах вариаций от кристалла к кристаллу наиболее важных в геохимическом отношении радиусов элементов.

В начале, как и прежде, будем рассматривать решетки гетерополярного типа соединений вида AX и AX_2 , состоящих из несжимаемых шарообразных ионов.

Радиус сферы действия соответствующего иона является расстоянием, на котором силы отталкивания некулоновского типа находятся в равновесии с кулоновскими силами притяжения между противоположно заряженными ионами. Как показывает опыт, существует некоторое предельное значение расстояния между ионами, изменению которого противодействуют значительные силы. Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами действует таким образом, что каждый катион стремится окружить себя возможно большим числом анионов и наоборот.

Гетерополярное тело соединений типа AH и AH_2 примет поэтому кристаллическую структуру, соответствующую компактной шаровой упаковке шариков двух видов. Такая шаровая упаковка характеризуется следующими условиями, для соединения указанного типа: количественное отношение между шариками A и X выражается химической формулой такого типа соединений. Соединение AH имеет одинаковое количество шариков A и X , соединение AH_2 — шариков A в два раза меньше, чем X . Отношение по величине шариков A и X соответствует отношению кажущихся радиусов.

Расположим теперь различные структурные типы соединений AH и AH_2 по числу атомов X , окружающих атом A , и по числу атомов A , окружающих атомы X , т. е. расположим структуры по их координационным числам.

В типах хлористого натрия способ расположения составляющих единиц соответствует координационному числу 6, хлористого цезия 8 и т. д. При этом в геометрическом расположении составляющих кристалл единиц обнаруживается строение отдельной молекулы.

Учение о координации дает таким образом возможность рассматривать и классифицировать с одной точки зрения как структуру отдельной молекулы, так и структуру кристаллической решетки.

При дальнейшем изложении будем применять понятие координационного числа в кристаллической решетке в том смысле, который соответствует координации первой сферы, т. е. будем рассматривать только ближайших соседей. Наряду с координационным числом в качестве принципа разделения будем пользоваться способом координации.

Константы решеток и атомное расстояние соединений формулы AH

Как выше было указано, координационное число X вокруг A должно соответствовать A вокруг X . При этом координационное число может принимать следующие значения.

- | | |
|-----------------------|---|
| Координационное число | 1. Единичные молекулы и молекулярные решетки из единичных молекул. |
| " | 2. Двойные молекулы, молекулярные цепи и решетки из подобных же комплексов. |
| " | 3. Структуры борнитрида-графита. |
| " | 4. Структуры типа вюрцита, цинковой обманки, алмаза, тетрагональные слоистые решетки. |
| " | 6. Структуры типа хлористого натрия и мышьяковистого никкеля. |
| " | 8. Структуры типа хлористого цезия. |

Координационное число единиц наиболее ясно осуществлено в единичной молекуле вещества формулы $AХ$, например, в молекуле $НСl$. При этом рассматриваем координацию между H и $НСl$, как координацию в первой сфере.

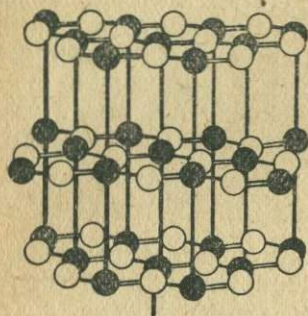


Рис. 9. Графит.
Белые 000 и $00\frac{1}{2}$.
Черные: $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ 0 и $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$.

Числовые данные для расстояния A и X в отдельных молекулах заимствуем из спектральных данных. Так атомные расстояния CO и $НСl$ соответственно равны $0,25 \text{ \AA}$ и $0,25 \text{ \AA}$.

Для структур с координационным числом 2 до сих пор нет экспериментальных данных об атомных расстояниях в соединениях подобного типа с общей формулой $AХ$.

Образование с координационным числом 3 формулы $AХ$ до сих пор известно только в двух случаях, именно в графите и борнитриде (рис. 9). Как известно, структура графита содержит два неравноценных в геометрическом отношении вида атомов углерода по одному атому одного рода на одинаковом расстоянии от трех атомов другого рода. Борнитрид в кристаллохимическом отношении очень близок к графиту.

Расстояние между двумя атомами углерода в графите равняется $1,42 \text{ \AA}$, расстояние между азотом и бором в борнитриде лежит между $1,45 \text{ \AA}$ и $1,8 \text{ \AA}$. Размеры решеток: графит $a = 2,26 \text{ \AA}$, $c = 6,28 \text{ \AA}$. Борнитрид: $a = 4,35 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \text{ \AA}$.

Структуры с координационным числом 4

В типических координационных структурах с координационным числом 4 каждый атом окружен в тетраэдрическом или псевдо-тетраэдрическом расположении четырьмя соседями. К решеткам с координационным числом 4 могут быть причислены также тетрагональные слоистые решетки соединения $AХ$.

В дальнейшем как примеры координации с числом 4 будут приводиться только структуры цинковой обманки-вюрцита-алмаза.

Из соединений, состоящих из одновалентных элементов, можно назвать следующие, относящиеся к упомянутому типу цинковой обманки-вюрцита:

CuCl a = 5,407 Å	Cu — Cl 2,341 Å
CuBr a = 5,681 „	Cu — Br 2,470 „
CuJ a = 6,047 „	Cu — J 2,618 „
AgJ a = 6,491 „	Ag — J 2,811 „
AgJ a = 4,593 „	c = 7,50 Å; Ag — J . 2,81 „

Для соединений, состоящих из двухвалентных элементов, будут рассмотрены соединения бериллия, магния, цинка и ртути, представленные в большинстве в виде окисей, сульфидов, теллуридов и селенистых соединений.

Соединения бериллия. У бериллия все вышеупомянутые четыре соединения имеют структуру цинковой обманки. Константы решеток и величины межуатомных расстояний даны в нижеследующих таблицах. Определение этих величин для сульфида, селенида и теллурида бериллия производилось на препаратах, приготовляемых прокаливанием металла бериллия в парах серы, селена и теллура в струе водорода.

BeO a = 2,693 Å	c = 4,37 Å	Be — O 1,645 Å
BeS a = 4,857 „		Be — S 2,104 „
BeSe a = 5,129 „		Be — Se 2,221 „
BeTe a = 5,615 „		Be — Te 2,431 „

Соединения магния: теллурид магния является единственным соединением, относящимся к группе цинковой обманки-вюрцита. Приготовление препарата производится простым соединением расплавленного магния и расплавленного теллура в атмосфере водорода.

Измерения дают следующие данные для этой решетки:

MgTe a = 4,52 Å;	c = 7,33 Å	c : a — 1,622; Mg — Te = 2,76 Å
		параметр — 0,377

Соединения цинка. Данные для окиси цинка и его двух сульфидных модификаций (цинковая обманка-вюрцит) получены на естественных кристаллах. Селенид и теллурид цинка получены прямым соединением цинка-селена и цинка-теллура в атмосфере азота. Результаты измерения следующие.

ZnO a = 3,242 Å	c = 5,176 Å	Zn — O 1,972 Å
ZnS a = 5,418 „		Zn — S 2,346 „
ZnS a = 3,84 „	c = 6,28 „	Zn — S 2,35 „
ZnSe a = 5,661 „		Zn — Se 2,452 „
ZnTe a = 6,089 „		Zn — Te 2,639 „

Соединения кадмия. Окись кадмия, как указывалось выше, имеет структуру хлористого натрия. Сульфид и селенид кадмия имеет две модификации (структура цинко-

вой обманки и гексагональная структура вюрцита). Теллурид кадмия получен аналогично теллуриду цинка. Результаты измерения следующие:

CdS a = 5,823 Å		Cd — S 2,521 Å
CdS a = 4,14 „	c = 6,72 Å	Cd — S 2,53 „
CdSe a = 6,04 „		Cd — Se 2,62 „
CdSe a = 4,30 „	c = 7,01 „	Cd — Se 2,625 „
CdTe a = 6,463 „		Cd — Te 2,799 „

Соединения ртути. Сульфид ртути имеет по крайней мере не меньше двух различных видов кристаллической модификации. Тригонально-трапецеэдрический вид, киноварь, здесь не рассматривается. Селенид ртути получен

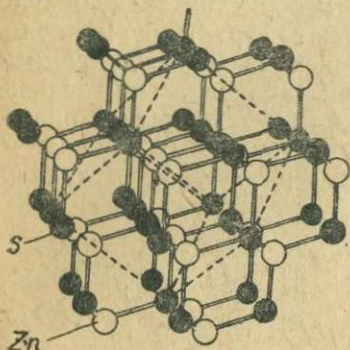


Рис. 10. Цинковая обманка.

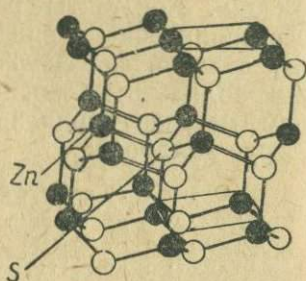


Рис. 11. Вюрцит.

соединением ртути и селена в индифферентной атмосфере азота. Теллурид ртути получен аналогично теллуриду цинка и кадмия. Итоги измерения:

HgS a = 5,832 Å	Hg — S 2,525 Å
HgSe a = 6,068 „	Hg — Se 2,627 „
HgTe a = 6,434 „	Hg — Te 2,787 „

Трехвалентные элементы

Соединения алюминия. Нитрид алюминия, AlN, кристаллизуется в структуре вюрцита. Фосфат алюминия получался посредством пропускания паров фосфора в атмосфере водорода над тонким порошком алюминия при температуре около 500°. Арсенид алюминия был получен способом, аналогичным получению фосфора. Арсенид имеет структуру цинковой обманки. Висмутит алюминия AlBi до сих пор не был получен, потому что алюминий и висмут образуют две отдельные друг от друга жидкие фазы.

Результаты измерений:

AlN a = 3,11 Å	c = 4,98 Å	Al — N 1,87 Å
AlP a = 5,451 „		Al — P 2,360 „
AlAs a = 5,628 „		Al — As 2,437 „
AlSb a = 6,091 „		Al — Sb 2,638 „

Соединения галлия. Нитрид галлия, GaN, еще не получен. Фосфид галлия получен нагреванием гидроокиси галлия в водородной струе, насыщенной фосфорными парами при температуре 500°. Арсенид галлия получен пропусканьем паров мышьяка в атмосфере водорода над окисью галлия при температуре около 600°. Антимонид галлия, GaSb, получается сплавлением эквивалентных количеств галлия и сурьмы. Получающееся хрупкое металлическое тело, раскалывающееся параллельно ромбоэдрическим плоскостям, очень сходно с антимонидом алюминия. Висмутид галлия до сих пор не получен. При рассмотрении соединений галлия следует обратить внимание на близкое кристалло-химическое сродство с соответствующими соединениями алюминия. Результаты измерения следующие:

GaP	a = 6,436 Å	Ga — P	2,354 Å
GaAs	a = 5,635 "	Ga — As	2,440 "
GaSb	a = 6,093 "	Ga — Sb	2,638 "

Соединения индия. Нитрид, фосфид и арсенид индия до сих пор не получены. Индий-антимонид может быть легко получен непосредственным сплавлением эквивалентных количеств индия и сурьмы. Так же, как и антимонид галлия,—это металлоподобное, хрупкое тело, легко раскалывающееся. Данные этой решетки типа цинковой обманки следующие: a=6,452 Å. In—Sb—2,793 Å. До сих пор неизвестно соединение галлия, принадлежащее к типу цинковой обманки-ворцита.

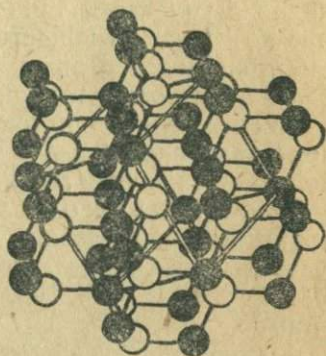


Рис. 12. Алмаз. Черные и белые шарики образуют гранецентрированные решетки, вставленные одна в другую.

Четырехвалентные элементы

Ряд четырехвалентных элементов имеет структуру с координационным числом четыре. Это структуры типа алмаза, представителями которого являются углерод, кремний, германий и олово, и кроме того вид кристаллов корунда SiC. В следующей таблице приведены константы решеток, установленные для четырехвалентных элементов:

C	a = 3,5597 Å	C — C	1,541 Å
Si	a = 5,421 "	Si — Si	2,348 "
SiC	a = 4,30 "	Si — C	1,89 "
Ge	a = 5,647 "	Ge — Ge	2,445 "
Sn	a = 6,46 "	Sn — Sn	2,798 "

Соединения с координационным числом шесть

Значительное число соединений формулы AX имеют координационное число 6; каждый атом А в этих соединениях окружен 6 атомами Х, и каждый атом Х—шестью атомами А. Из опытных данных известно, что существуют два вида соединений AX с координационным числом 6, это структурный тип мышьяковистого никкеля NiAs и хлористого натрия.

Мышьяковистый никкель имеет гексагональную структуру, соответствующую пространственным группам C_{6v}^4 , D_{3n}^4 и D_{6n}^4 . Элементарная ячейка содержит две молекулы AX. Координаты катионов $000, 00\frac{1}{2}$, координаты анионов $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$.

Расположение атомов Х относительно атомов А очень сходно с узловыми точками правильного октаэдра, в середине которого помещается атом А; каждый анион окружен 6 катионами на равных расстояниях, и катионы А расположены в узловых точках тригональной призмы.

Тип хлористого натрия отличается тем, что каждый катион в направлении ребер куба окружен 6 анионами на равном расстоянии; каждый анион подобным же образом катионами.

Тип мышьяковистого никкеля (рис. 13). К этой структуре принадлежит ряд соединений двухвалентных и трехвалентных элементов. Соединения эти следующие: NiAs, FeS, FeSe, CoS, NiS, NiSb, CoSe, CoTe, NiTe, CrSb, CoSb и Mn_xSb_y и Fe_xSb_y .

Соединения CoTe и NiTe были получены соединением эквивалентных количеств металла и теллура в струе водорода.

Соединение Mn_xSb_y , известное по своему сильному ферромагнетизму, было получено внесением марганцевого порошка в расплавленную сурьму; аналогичным образом получены соединения железа. Константы решеток и межуатомные расстояния этих соединений даны в следующей таблице.

FeS	a = 3,43 Å	c = 5,79 Å	Fe — S	2,45 Å
FeSe	a = 3,61 "	c = 5,87 "	Fe — Se	2,55 "
CoS	a = 3,37 "	c = 5,14 "	Co — S	2,33 "
CoSe	a = 3,59 "	c = 5,27 "	Co — Se	2,45 "
CoTe	a = 3,89 "	c = 5,36 "	Co — Te	2,61 "
NiS	a = 3,42 "	c = 5,30 "	Ni — S	2,38 "
NiSe	a = 3,66 "	c = 5,33 "	Ni — Se	2,50 "
NiTe	a = 3,95 "	c = 5,36 "	Ni — Te	2,65 "
NiAs	a = 3,61 "	c = 5,03 "	Ni — As	2,43 "
NiSb	a = 3,92 "	c = 5,11 "	Ni — Sb	2,59 "
CrSb	a = 4,11 "	c = 5,46 "	Cr — Sb	2,74 "
CoSb	a = 3,87 "	c = 5,19 "	Co — Sb	2,58 "
Mn_xSb_y	a = 4,12 "	c = 5,78 "	Mn — Sb	2,78 "
Fe_xSb_y	a = 4,06 "	= 5,13 "	Fe — Sb	2,67 "

Тип хлористого натрия (рис. 14). Тип хлористого натрия встречается наиболее часто у соединений типа AX. Одновалентные элементы, имеющие структуру хлористого натрия, флюориды, хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов рассматривались раньше. Константы решеток и межуатомные расстояния для большинства соединений одновалентных элементов приведены в первых параграфах главы I.

Двувалентные элементы

Большое число окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов двувалентных металлов имеют структуру типа хлористого натрия.

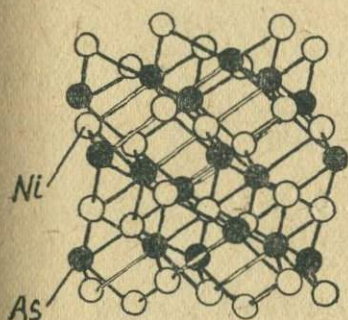


Рис. 13. Мышьяковистый никкель.

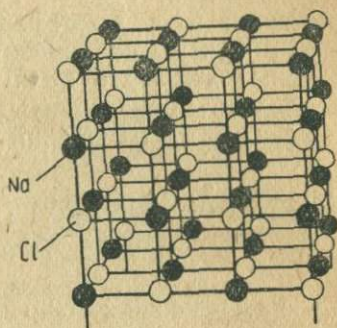


Рис. 14. Хлористый натрий.

Соединения магния. Из соединений магния окись его была получена плавлением металлического магния в ацетиленово-кислородном пламени. Сульфид и селенид магния получались пропусканием паров серы или селена над нагретым металлом в струе водорода при температуре около 600°. Результаты измерений приведены ниже:

MgO . . . 4,2008 Å; MgS . . . 5,189 Å; MgSe . . . 5,452 Å

Соединения кальция. Окись кальция была получена в ацетиленово-кислородном пламени; сульфид, селенид и теллурид были получены путем пропускания паров металлоида над металлическим кальцием в струе водорода при температуре около 500°. Результаты измерений приведены ниже:

CaO	Ca	CaSe	CaTe
4,802 Å	5,686 Å	5,912 Å	6,345 Å

Соединения стронция и бария. Чистые окислы стронция и бария были получены плавлением их в ацетиленово-кислородном пламени. Сернистый стронций и сер-

нистый барий получались нагреванием чистого сульфата с углем в струе водорода при температуре около 1200°. Теллурид бария получался из чистого теллура и металлического бария (амальгама) нагреванием эквивалентных количеств в атмосфере водорода. Результаты измерений приведены ниже:

SrO . 5,146 Å; SrS . . 6,008 Å; SrSe . . 6,226 Å; SrTe . 6,647 Å
BaO . 5,531 „; BaS . . 6,368 „; BaSe . . 6,576 „; BaTe . 6,986 „

Соединения кадмия, свинца и олова. Следующий ряд соединений имеет структуру типа хлористого натрия: CdO, PbS, PbSe, PbTe, SnTe, SnSb.

Соединения PbSe и PbTe были получены сплавлением компонентов в атмосфере азота. Аналогичным образом были получены соединения SnSe и SnTe. Имеющиеся литературные данные о полиморфности окиси кадмия не подтвердились произведенными исследованиями.

Результаты измерений приведены ниже:

CdO .. 4,96 Å; PbS .. 5,91 Å TbSe .. 6,135 Å; TbTe ., 6,439 Å
SnTe .. 6,285 Å, SnSb .. 6,130 Å

Соединения марганца, железа, кобальта и никкеля. Окиси марганца, железа, кобальта и никкеля имеют тип хлористого натрия. Результаты измерений дают следующие константы решеток:

MnO—4,435 Å; FeO—4,27 Å; CoO—4,254 Å; NiO—4,170 Å.

Сульфид и селенид марганца также принадлежат к типу хлористого натрия. Селенид марганца получался пропусканьем паров селена над раскаленным порошком марганца в атмосфере водорода

MnS—5,18 Å; MgSe—5,453 Å.

Соединения трехвалентных и четырехвалентных элементов. Большое число нитридов и карбидов принадлежит к структурному типу хлористого натрия. Константы решеток исследованных до сих пор соединений имеют следующие значения:

ScN . . . 4,44 Å	TiC . . . 4,60 Å
TiN . . . 4,37 „	CV . . . 4,30 „
VN . . . 4,28 „	ZrC . . . 4,76 „
ZrN . . . 4,62 „	NbC . . . 4,40 „
NbN . . . 4,41 „	TaC . . . 4,49 „

Структуры с координационным числом 8, типа хлористого цезия

У соединений AX известен только единственный тип структуры с координационным числом 8, — тип хлористого цезия (рис. 15). В кристаллах этого типа каждый катион окружен 8 анионами и каждый анион 8 катионами. Этот тип наблюдается у ряда одновалентных металлов и радикалов галоидных солей, а также у ряда соединений двойных металлов. Константы решеток и межуатомные расстояния даны в нижеследующей таблице:

$$\begin{aligned} \text{CsCl} - a &= 4,110 \text{ \AA}; \text{CsBr} \dots a = 4,287 \text{ \AA}; \text{CsJ} \dots a = 4,558 \text{ \AA} \\ \text{Cs} - \text{Cl} \dots &3,560 \text{ \AA}; \text{Cs} - \text{Br} \dots 3,713 \text{ \AA}; \text{Cs} - \text{J} \dots 3,947 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Константы решеток и межуатомные расстояния соответствующих модификаций галоидных соединений аммония приведены ниже:

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4) \dots a &= 3,866 \text{ \AA}; (\text{NH}_4)\text{Br} \dots a = 4,047 \text{ \AA}; (\text{NH}_4)\text{J} \dots a = 4,37 \text{ \AA} \\ \text{NH}_4 - \text{Cl} \dots &3,348 \text{ \AA}; \text{NH}_4 - \text{Br} \dots 3,506 \text{ \AA}; \text{NH}_4 - \text{J} \dots 3,79 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Металлические кристаллы. Структура хлористого цезия наблюдается также у некоторых двойных соединений металлов:

$$\begin{aligned} \text{CuZn} \ a &= 2,945 \text{ \AA}; \text{AuZn} \ a = 3,146 \text{ \AA}; \text{AgZn} \dots a = 3,156 \text{ \AA}; \text{CuPb} \ a = 2,953 \text{ \AA} \\ \text{Cu} - \text{Zn} \dots &2,551 \text{ \AA}; \text{Au} - \text{Zn} \dots 2,725 \text{ \AA}; \text{Ag} - \text{Zn} \dots 2,733 \text{ \AA}; \text{Cu} - \text{Pb} \dots 2,558 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Структуры соединений AX₂ и A₂X

Рассмотрим различные типы координаций для соединений этого вида. При геометрическом рассмотрении ограничимся случаем AX₂, так как случай A₂X в геометрическом отношении не представляет ничего нового.

Для вида координаций веществ AX₂ имеет место правило, что каждый атом А должен быть окружен двойным числом атомов Х. Поэтому для каждого вида координаций получается два числа, соответствующие количеству соседних составляющих единиц в первой сфере; эти числа находятся в отношении 2 : 1.

У соединений AX₂ и A₂X наблюдаются следующие координационные числа:

2 и 1 единичные молекулы и молекулярные решетки из единичных молекул:

4 и 2 в типах структур α и β кварца, β кристобалита и куприта;

6 и 3 у типов структур иодистого кадмия, молибденового блеска, рутила и анатаза;

8 и 4 у типов структуры флюорита.

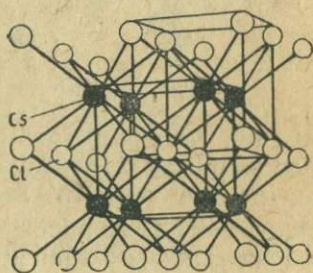


Рис. 15. Хлористый цезий.

Структуры скоординационными числами 2 и 1

Примерами подобных соединений являются молекулы газа CO_2 . Молекулярные решетки, состоящие из единичных молекул типа AX_2 , известны также у CO_2 и N_2O . Тип структуры CO_2 и N_2O в геометрическом отношении родственен с типом структуры пирита. Специальные величины параметров атомов X обуславливают различие между молекулярной решеткой из единичных молекул AX_2 и ионной решеткой с ионами AX_2 .

Структуры скоординационными числами 4 и 2

Координационные числа 4 и 2 наблюдаются во многих структурах.

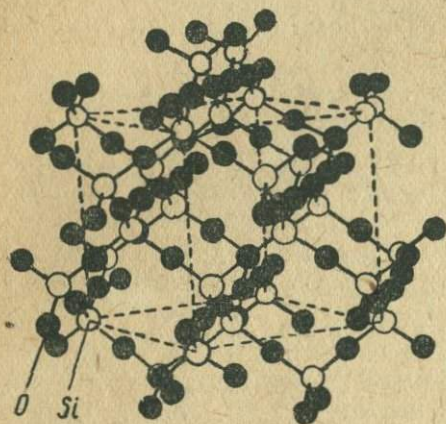


Рис. 16. β -Кристобалит.

Рассмотрим сначала структуру β -кристобалита, исследованного подробно В и к о ф о м (рис. 16). Элементарная ячейка содержит 8 молекул SiO_2 , атомы кремния занимают положение, аналогичное положению атомов углерода в алмазе; атомы кислорода занимают середины линий, соединяющих соседние атомы кремния. Таким образом каждый атом кремния окружен в тетраэдрическом рас-

положении четырьмя атомами кислорода; каждый атом кислорода окружен 2 атомами кремния таким образом, что все три центра тяжести лежат на одной прямой. Константа решетки = 7,12 Å; расстояния $\text{Si} - \text{O} = 1,541 \text{ \AA}$ (при 290°).

Гексагонально-трапецедрический вид кристалла β -кварца имеет почти аналогичное только что описанному расположение атомов. Но расположение 4 атомов кислорода относительно кремния не совсем тетраэдрическое и 2 атома кремния не лежат на одной прямой с лежащими между ними атомами кислорода. Расстояния $\text{Si} - \text{O} = 1,62 \text{ \AA}$ при 600° . Структура β -кварца устойчива при высоких температурах. Структура (устойчивого при обыкновенной температуре) тригонально-трапецедрического α -кварца родственна структуре β -кварца. Расположение атомов кислорода вокруг атомов кремния совершенно аналогично расположению у β -кварца. Расстояния $\text{Si} - \text{O} = 1,59 \text{ \AA}$.

Обычно выделяющий воду тип кристалла двуокиси германия изоморфен с α -кварцем. Константы решетки и между атомные расстояния также подобны размерам двуокиси кремния.

Ранее не было известно ни одного вещества, изоморфного с типом кристаллов двуокиси кремния. Проверенные исследования отношений между составом и строением кристаллов привели к открытию, что двуокись германия изоморфна с α -кварцем, в то время как раньше двуокись германия считали ромбической или тетрагональной. Последним видом кристаллов с координационными числами 4 и 2 является структура куприта (рис. 17). Эта структура относится к правильной системе. Элементарный куб содержит две молекулы A_2X . Атомы X занимают углы и середину элементарного куба, атомы A находятся на диагоналях, на равном расстоянии от середины и от угловых точек. Вид координаций вокруг единственного атома кислорода тот же, что у кристобалита вокруг кремния. Четыре атома меди окружают в тетраэдрическом расположении кислород. Расположение кислорода вокруг меди также соответствует группировке кремния вокруг кислорода в кристобалите.

Разница между структурами кристобалита и куприта заключается в том, что координационные группы в куприте имеют вдвойне более плотную пространственную упаковку, чем в кристобалите. До сих пор известно только два представителя структуры куприта Cu_2O и Ag_2O .

Константы решеток и межуатомные расстояния составляют:

Cu_2O $a = 4,257 \text{ \AA}$; $Cu-O = 1,844 \text{ \AA}$; Ag_2O $a = 4,718 \text{ \AA}$; $Ag-O = 2,044 \text{ \AA}$

Структуры с координационным числом 3 и 6

Два очень распространенных типа соединений AX_2 имеют координационные числа 6 и 3. Это типы иодидов кадмия и рутила, а также молибденового блеска и анатаза.

Несмотря на равенство координационных чисел, две наиболее часто встречающиеся структуры чрезвычайно различны в геометрическом и кристаллофизическом отношении. В то время как у типа иодида кадмия каждый ион X односторонне граничит с тремя ионами A, у типа рутила последний лежит в центре тяжести трех окружающих ионов A. Поэтому у типа иодистого кадмия ион X подвергается сильному одностороннему поляризующему действию, в то время

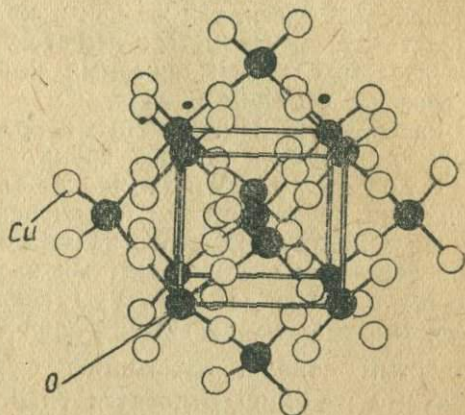


Рис. 17. Куприт.

как относительно симметричное окружение в структуре рутила не дает возможности образованию диполя. Ион А в обеих структурах окружен относительно симметрично ионами X: в структуре иодистого кадмия в расположении ромбоэдрической симметрии, в структуре рутила, в расположении, очень схожем в геометрическом отношении с узловыми точками правильного октаэдра.

Иодид кадмия является представителем целого класса так называемых слоистых решеток; рутил есть типичный представитель немного искаженных нормальных координационных решеток (близко стоящий к кристобалиту и хлористому натрию).

Кроме этих двух наиболее важных структур с координационными числами 6 и 3 имеется еще два других вида, для которых до сих пор известны только немногие представители; это типы молибденового блеска и анатаза. Молибденовый блеск, так же как и иодистый кадмий, является представителем слоистых решеток. Анатаз является представителем слабо искаженных координационных решеток и сравним с типом рутила.

Рассмотрим в отдельности представителей каждой из вышеупомянутых четырех групп.

Структуры типа иодистого кадмия. Из соединений двухвалентных и одновалентных элементов и радикалов к типу иодистого кадмия относятся многие галоидные соединения двухвалентных элементов. Типичным примером этого вида структуры является иодистый кадмий. (рис. 18); расстояния $Cd-J = 2,98 \text{ \AA}$. Далее следует указать иодистый свинец, расстояние в котором $Pb-J = 3,18 \text{ \AA}$. К этому же типу относятся гидроксиды магния, кальция, марганца, кобальта, никкеля и кадмия.

Из соединений четырехвалентных элементов к типу иодистого кадмия относятся соединения ZrS_2 и $ZrSe_2$, а также дисульфиды олова и титана и $TiSe_2$, $TiTe_2$. Размеры решеток и междуатомные расстояния упомянутых соединений.

ZrS_2	$a = 3,68 \text{ \AA}$	$c = 5,85 \text{ \AA}$	$Zr - S$	$2,58 \text{ \AA}$
$ZrSe_2$	$a = 3,79 \text{ \AA}$	$c = 6,18 \text{ \AA}$	$Zr - Se$	$2,68 \text{ \AA}$
SnS_2	$a = 3,62 \text{ \AA}$	$c = 5,85 \text{ \AA}$	$Sn - S$	$2,55 \text{ \AA}$
TiS_2	$a = 3,40 \text{ \AA}$	$c = 5,69 \text{ \AA}$	$Ti - S$	$2,42 \text{ \AA}$
$TiSe_2$	$a = 3,53 \text{ \AA}$	$c = 6,00 \text{ \AA}$	$Ti - Se$	$2,54 \text{ \AA}$
$TiTe_2$	$a = 3,79 \text{ \AA}$	$c = 6,45 \text{ \AA}$	$Ti - Te$	$2,72 \text{ \AA}$

Структуры типа молибденового блеска. Структуры типа молибденового блеска представляют тип гексагональных слоистых решеток (рис. 19). Атомы X находятся в положении $000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$, атомы X в положении $00 \text{ п}, 00 \text{ п}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + \text{п} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \text{ п}$; параметр п имеет значение около $\frac{3}{8}$.

Каждый атом А окружен равноотстоящими шестью атомами Х таким образом, что атом А занимает середину тригональной призмы, в углах которой помещаются атомы Х. Каждый атом Х имеет ближайшими соседями 3 атома А,

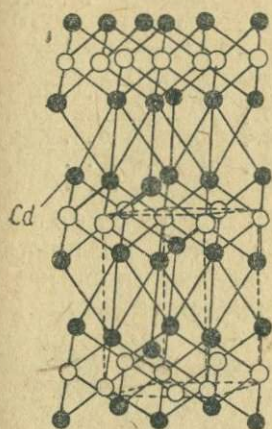


Рис. 18. Иодистый кадмий.

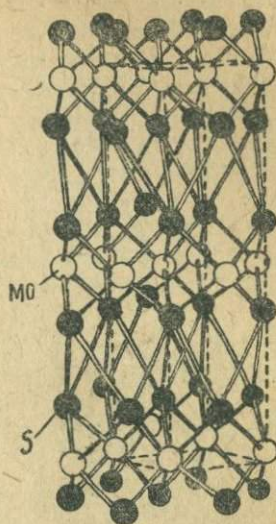


Рис. 19. Молибденовый блеск.

которые, как и у иодида кадмия, расположены односторонне. Таким образом координационные числа этого вида структур—6 и 3. Размеры и межуатомные расстояния этого типа решеток следующие:

MoS_2 $a = 3,14 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$; $\text{Mo} - \text{S} = 2,38 \text{ \AA}$; $\text{WSa} = 3,18 \text{ \AA}$
 $c = 12,5 \text{ \AA}$; $\text{W} - \text{S} = 2,41 \text{ \AA}$.

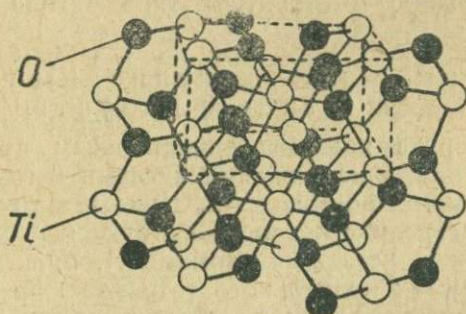


Рис. 20. Рутил.

Структуры типа рутила (рис. 20). Расположение атомов в структурном типе рутила было рассмотрено выше, поэтому дадим лишь обзор размеров решеток и межуатомных расстояний в кристаллах этого типа.

MgF ₂	a = 4,64 Å	c = 3,06 Å	Mg — F	1,99 Å
MnF ₂	a = 4,87 "	c = 3,31 "	Mn — F	2,12 "
FeF ₂	a = 4,67 "	c = 3,30 "	Fe — F	2,11 "
CoF ₂	a = 4,70 "	c = 3,18 "	Co — F	2,04 "
NiF ₂	a = 4,65 "	c = 3,12 "	Ni — F	2,00 "
ZnF ₂	a = 4,72 "	c = 3,14 "	Zn — F	2,04 "
TiO ₂	a = 4,58 Å	c = 2,95 Å	Ti — O	1,96 Å
VO ₂	a = 4,54 "	c = 2,88 "	V — O	1,93 "
MnO ₂	a = 4,41 "	c = 2,88 "	Mn — O	1,84 "
NbO ₂	a = 4,77 "	c = 2,96 "	Nb — O	2,01 "
MoO ₂	a = 4,86 "	c = 2,79 "	Mo — O	2,00 "
RuO ₂	a = 4,51 "	c = 3,11 "	Ru — O	1,97 "
SnO ₂	a = 4,75 "	c = 3,19 "	Sn — O	2,06 "
TeO ₂	a = 4,79 "	c = 3,77 "	Te — O	2,21 "
WO ₂	a = 4,86 "	c = 2,77 "	W — O	2,00 "
OsO ₂	a = 4,51 "	c = 3,19 "	Os — O	1,99 "
DO ₂	a = 4,49 "	c = 3,14 "	Ir — O	1,98 "
PbO ₂	a = 4,97 "	c = 3,40 "	Pb — O	2,16 "

Структура типа титана. Единственным до сих пор известным представителем этой

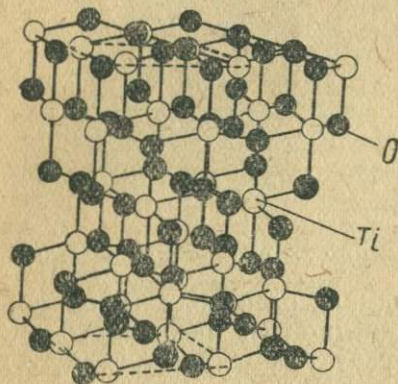


Рис. 21. Анатаз

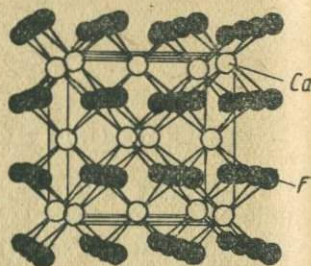


Рис. 22. Флюорит.

структуры является двуокись титана. Расстояние Ti—O равно расстоянию в структуре типа рутила, где Ti—O составляет 1,95 Å.

Структуры с координационным числом 8 и 4 типа флюорита.

Тип флюорита является единственным представителем структуры с координационными числами 8 и 4.

В соединениях формулы AX₂ каждый атом X занимает угол куба, в середине которого находится атом A. Каждый атом X окружен четырьмя атомами A, при чем атомы A находятся в углах правильного тетраэдра, по середине которого помещается атом X. В нижеследующей таблице приведены константы решеток и междуатомные расстояния для двухвалентных элементов типа флюорита, а также вещества со структурой антифлюорита¹ и некоторые соединения металлических элементов.

¹ См. ниже.

CaF ₂ . a — 5,451 Å	Ca — F . 2,361 Å	3PbF ₂ . a — 5,93 Å	Pb — F . 2,57 Å
SrF ₂ . a — 5,784 "	Sr — F . 2,504 "	HgF ₂ . a — 5,60 "	Hg — F . 2,43 "
BaF ₂ . a — 6,187 "	Ba — F . 2,679 "	CrCl ₂ . a — 6,965 "	Cr — Cl . 3,016 "
CdF ₂ . a — 5,40 "	Cd — F . 2,34 "		

В связи с только что рассмотренным принципом классификации структур по координационным числам рассмотрим следующие три вида влияний, связанных с координацией:

- 1) влияние расположения окружающих частиц,
- 2) влияние особого вида окружающих частиц,
- 3) термодинамическое состояние (температура и давление).

В нижеследующих параграфах будут рассмотрены влияния двух вышеупомянутых факторов на соединения формулы AX и AX₂. Термодинамическое влияние здесь рассматриваться не будет.

Влияние координационного числа и вида координаций на междоатомное расстояние.

В настоящем параграфе будет рассмотрено, каким образом координационное число (т. е. количество соседних атомов) и их расположение (т. е. вид координации) влияет на абсолютное расстояние между составляющими кристалл единицами. Изучение этого влияния будет проводиться на сообщенном выше фактическом материале путем сопоставления различного вида структурных типов с высокосимметричной координационной структурой хлористого натрия.

Начнем сравнение со структур соединения типа AX с высоким координационным числом.

Структурный тип хлористого цезия. Рассмотрим группу галоидных соединений щелочных металлов. Для сопоставления с найденными расстояниями для соединений этих групп экстраполируем атомные расстояния хлористого, бромистого и иодистого цезия для типа хлористого натрия при обыкновенной температуре. Нижеследующие данные дают эти расстояния, в последнем же столбце дан процент увеличения расстояния (в процентах от меньшего расстояния):

	Атомное расстояние		Δ
	Экстрапол. для типа	Найдено для типа	
CsCl .	3,47 Å	3,56 Å	2,6%
CsBr .	3,60 "	3,71 "	3,1 "
CsI . .	3,82 "	3,95 "	3,4 .

Для галоидных соединений аммония проведем аналогичную экстраполяцию (здесь, правда, атомное расстояние, соответствующее типу хлористого натрия, имеет место при повышенных температурах по сравнению с типом хлористого цезия, поэтому экстраполяция проводилась на смеси кристаллов.

	Атомное расстояние			Δ
	Тип хлористого натрия		Тип хлористого цезия	
	Экстрап. из смеси кристал.	Найденные непосредственно		
NH ₄ Cl .	3,26	3,27 (250° C)	3,35	2,8%
NH ₄ Br .	3,41	3,45 (250° C)	3,51	2,9%
NH ₄ I .		3,62	3,79 (-17° C)	5,0%

Среднее увеличение расстояний у типа хлористого цезия по сравнению с хлористым натрием составляет 3%. Увеличение при этом идет параллельно с увеличением поляризуемости анионов.

Структурный тип мышьяковистого никкеля. Следующая таблица дает возможность проследить систематические различия междуатомных расстояний структур типа мышьяковистого никкеля сравнительно с типом хлористого натрия:

MgO —2,10	CaO —2,40	MnO —2,22	FeO —2,14	CoO —2,13	NiO —2,09
MgS —2,59	CaS —2,84	MnS —2,59	FeS —2,45	CoS —2,33	NiS —2,38
MgSe —2,73	CaSe —2,96	MnSe —2,72	FeSe —2,55	CoSe —2,45	NiSe —2,50
	CaTe —3,17			CoTe —2,61	NiTe —2,65

Оказывается, что эти расстояния у типа мышьяковистого никкеля на 5—10% меньше таковых у типа хлористого натрия. В среднем разница составляет 7%.

Столь значительное уменьшение расстояний должно быть отмечено особо, так как обе структуры имеют одно и то же координационное число. Различен только вид координаций. Поэтому возможно, что здесь имеет место случай несоизмеримости.

Сравнение структур вюрцита и цинковой обманки.

В структуре вюрцита и цинковой обманки междуатомные расстояния совершенно одинаковы (поскольку позволяют установить это точность измерения).

Сравнение структур хлористого натрия и структур вюрцита и цинковой обманки.

Междуатомные расстояния в структурах вюрцита, цинковой обманки значительно меньше, чем в структурах типа хлористого натрия.

Непосредственное сравнение иодида серебра типа цинковой обманки с расстоянием $\text{Ag—J } 2,81 \text{ \AA}$ с видом кристаллов типа хлористого натрия с расстоянием $3,05 \text{ \AA}$ дает разницу в 7%.

Если экстраполировать константы решеток типа хлористого натрия сульфида и теллурида кадмия из размеров окиси, то получается разница около 10%. Сравнение теллурида магния с теллуридом кальция дает уменьшение расстояния на 6%, сравнение флюорида аммония и флюорида калия—уменьшение расстояния на 5%.

Сравнение структуры хлористого натрия и флюорита

Сравнение для типа флюорита проводим на монооксидах и дифлюоридах кальция, стронция, бария и кадмия.

Так как радиус ионов фтора на $0,01 \text{ \AA}$ больше радиуса иона кислорода, то получающаяся разница может быть отнесена за счет влияния координационного числа.

Ca—F . . . 2,36 \AA	Ca—O . . . 2,40 \AA
Sr—F . . . 2,50 "	Sr—O . . . 2,57 "
Ba—F . . . 2,68 "	Ba—O . . . 2,77 "
Cd—F . . . 2,34 "	Cd—O . . . 2,35 "

Получающаяся разница при переходе от структуры хлористого натрия к структуре флюорида соответствует уменьшению расстояния в среднем на 5%. Таким образом переход от координации 6—6 к координации 8—4 вызывает уменьшение межуатомных расстояний.

Сравнение структур хлористого натрия и рутила

Сравниваем, как в предыдущем случае, монооксиды и дифлюориды двухвалентных металлов. Опять получается, что межуатомное расстояние в дифлюоридах больше, чем разница в радиусах иона фтора и кислорода.

Mg—F . . . 1,99 \AA	Mg—O . . . 2,10 \AA
Mn—F . . . 2,12 "	Mn—O . . . 2,22 "
Fe—F . . . 2,06 "	Fe—O . . . 2,14 "
Co—F . . . 2,04 "	Co—O . . . 2,13 "
Ni—F . . . 2,00 "	Ni—O . . . 2,09 "

Из приведенных сопоставлений видно, что в решетках типа рутила межуатомные расстояния на 4—6% меньше, чем в структуре типа хлористого натрия. Наименьшие величины межуатомных расстояний соответствуют сильно окрашенным монооксидам и поэтому могут быть рассматриваемы состоящими из единиц с отклонениями от нормального ионного состояния. Следовательно переход от координаций 6—6 хлористого натрия к координации 6—3 рутила связано с уменьшением межуатомных расстояний на 6%.

Сравнение структур иодистого кадмия и хлористого натрия

Сравнение этого вида структур представляет значительные трудности, потому что параметр атомов X иодистого кадмия не может быть определен с большой точностью.

Атомное расстояние в CdJ_2 $2,98 \text{ \AA}$ значительно меньше суммы радиусов ионов кадмия и иода в структурах хлористого натрия ($3,23 \text{ \AA}$) и соответствует уменьшению межатомных расстояний на 8%.

Таковы же для иодистого свинца расстояния $\text{Pb—J}=3,20 \text{ \AA}$ против суммы $\text{Pb} + \text{J}=3,52 \text{ \AA}$, вычисляемой из структуры иодистого натрия, что соответствует уменьшению на 9%.

Данные о сульфидах, селенидах и теллуридах титана, циркония и олова недостаточно точны, чтобы численно выразить изменения расстояния, но во всяком случае расстояния эти меньше аналогичных в структурах хлористого натрия.

Сравнение структур хлористого натрия со структурами, координационные числа которых = 4 и 2

Сравним прежде всего структуру хлористого натрия со структурой куприта.

Для этого рассмотрим атомные расстояния у флюорита и окиси серебра.

Расстояния $\text{Ag—F}=2,46$, $\text{Ag—O}=2,04$, что соответствует уменьшению расстояний на 17%. Очевидно, здесь дело идет о несоизмеримости структур.

До сих пор неизвестны структуры, которые дали бы возможность непосредственно сравнивать различные структуры диоксидов кремния с типом хлористого натрия. Если сравнивать расстояния кислорода-кремния с расстоянием фтор-кремний в $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SiF}_6$, в котором 6 атомов фтора окружают атом кремния, то получается $\text{Si—F}=1,72 \text{ \AA}$.

$\text{Si—O}=1,54—1,62$, т. е. сокращение для структур с координационными числами 4—2 на 6—10%.

Сравнение структур низшего координационного числа. Межатомные расстояния в структурах с низким координационным числом значительно меньше таковых в структурах кристаллов с высоким координационным числом. Для сравнения можно взять расстояние между кислородом и углеродом в радикале CO_2 с координационным числом 3, с суммой атомных радиусов углерода и кислорода в соединениях с координационным числом 4. Расстояние C—O в радикале CO_2 полевого шпата равно $1,25 \text{ \AA}$ [радиус кислорода 0,60, радиус углерода 0,77].

Сравним далее эти величины с соответствующими расстояниями в молекулярной решетке двуокиси углерода и в свободной молекуле.

C—O в решетке CO₂, координационное число 2 и 1,05—1,15 Å. C—O в молекуле CO₂, координационное число 2 и 1,02 Å.

Итак, исходя из координационного числа 4, можно констатировать уменьшение расстояний на 25%.

Междуатомные расстояния в различных типах решеток-металлов.

В важнейших типах структур металлов находим следующие координационные числа.

В правильной гранецентрированной решетке и в гексагональной структуре (плотная упаковка) координационное число равно 12, т. е. каждый атом окружен 12 соседями.

В правильной центрированной решетке и в металлических соединениях со структурой хлористого цезия, координационное число равно 8.

Если соображения относительно зависимости междуатомных расстояний от вида координаций действительно также для решеток металлов, то следует ожидать, что между правильно гране-центрированной и плотной гексагональной структурами нет значительной разницы в атомных расстояниях.

Это подтверждается опытом в тех случаях, когда в обоих структурных типах представлен один и тот же металл. Именно у обоих видов кристаллов кобальта и цезия никакой разницы в расстояниях не было обнаружено. Обратное, при переходе от этих структур к правильно-центрированной решетке или к структуре хлористого цезия должно наблюдаться уменьшение междуатомных расстояний. Следующие примеры подтверждают это:

Междуатомные расстояния в структурах с координационным числом 12		Междуатомные расстояния в структурах с координационным числом 8		Δ
Feγ (1425° C)	2,60	FeV (1425° C)	2,542	3,5%
Cu + Pb	2,642	CuPb	2,558	3,5%
Cu + Zn	2,601	CuZn	2,551	2,3%

Уменьшение расстояний при переходе от структур с координационным числом 12 к структурам с координационным числом 8, составляет 2,3 и 3,5%.

Выводы

Сделаем сводку полученных результатов о влиянии координационного числа и вида координаций на междуатомные расстояния.

Прежде всего необходимо констатировать, что как у ионной решетки, так и у атомной, в решетках металлов:

даже у отдельного радикала изолированной молекулы, увеличение координационного числа влечет за собой увеличение межуатомных расстояний, а уменьшение координационного числа к уменьшению их. Этот результат находится в полном соответствии с итогами работ Борна и Хейзенберга о сближении частиц под действием поляризационных явлений в поле соседей, а также с выводами Фаянса о деформации электронных оболочек. Далее можно установить, что наикратчайшее расстояние между частицами увеличивается с ростом симметрии координационного вида и уменьшается с понижением ее. Понижения симметрии координационного вида можно считать за переход к расположению с более низким координационным числом.

Эмпирические данные об отношении между видом координаций и расстоянием между атомами помогает решению вопроса о не кулоновских сил:

Необходимо, однако, выяснить еще, является ли влияние особого кристаллического строения на расстояние частиц единственным, или к нему присоединяется влияние особого вида частиц и их состояние. Относительно первого вопроса можно сообщить следующее. При переходе от структуры хлористого натрия к структуре мышьяковистого никкеля на уменьшение межуатомных расстояний безусловно влияет химическое замещение. Это видно по сильному уменьшению расстояний, которое имеет место в ряду $MnO \rightarrow MnS \rightarrow MnSe$ и в ряду $GaO \rightarrow CaS \rightarrow CaSe$. Очень сильное влияние состояния частиц оказывается при переходе от структуры хлористого натрия к кристаллам вюрцита-цинковой обманки. При рассуждениях подобного рода не следует забывать, что уменьшение расстояния при влиянии вида расположения и состояния составляющих кристалл единиц протекает параллельно и совместно, т. е. здесь идет дело о двух тесно связанных друг с другом явлениях.

На следующих примерах можно наблюдать чистый эффект координаций на межуатомные расстояния:

Переход от	CsCl	типа к типу	NaCl,	уменьшение расстояний	— 3%
	8,8		6,6		
"	NaCl	" " "	ZnS	"	— 5—7%
	6,6		4,4		
"	NaCl	" " "	CaF ₂	"	— 3%
	6,6		8,4		
"	CaF ₂	" " "	TiO ₂	"	— 3%
	8,4		6,3		
"	Ni	" " "	Cr	"	— 3%
	12		8		

Влияние специального вида соседних частиц на межуатомные расстояния в кристаллических структурах. Рассмотрим, также на основании сообщенного эмпирического материала, какое влияние оказывает действие специального вида соседних атомов.

В предыдущих случаях было установлено, что отклонение от строго аддитивного поведения междуатомных расстояний наступает всякий раз, когда изменяется геометрическое расположение составляющих кристалл единиц, т. е. когда мы переходим от одного типа структуры к другому.

Ближайшей задачей будет исследование отклонения от строго аддитивного поведения междуатомных расстояний, которое наступает, когда производится химическое замещение вещества в решетке при сохранении геометрического типа структуры. При сравнительном сопоставлении, которое должно выяснить влияние только химического замещения на аддитивность междуатомных расстояний, необходимо ограничиваться кристаллами одной и той же структуры, чтобы вместе с исследуемым влиянием химического замещения не смешивать влияния изменения структуры. Поэтому исследования химического замещения будут проводиться на структурах одного типа и на различных типах в отдельности.

Рассмотрим структуры типа хлористого натрия—галогидные соединения щелочных металлов.

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb
F . . .	2,020	0,290	2,310	0,354	2,664	0,151	2,815
Δ . . .	0,546		0,504		0,475		0,471
Cl . . .	2,566	0,248	2,814	0,325	3,139	0,147	3,286
Δ . . .	0,179		0,167		0,154		0,148
Br . . .	2,745	0,236	2,981	0,312	3,293	0,141	3,434
Δ . . .	0,280		0,250		0,232		0,229
I . . .	3,025	0,206	3,231	0,294	3,525	0,138	3,666

Уменьшение разности в междуатомных (ионных) расстояниях, по данным таблицы, идет направо и вниз. Расстояние частиц изменяется аддитивно, уменьшаясь с увеличивающейся поляризуемостью соседних составляющих кристалл единиц. Ряд окисей, сульфидов, селенидов и теллуридов щелочно-земельных металлов дают такие же отношения. Эти отклонения имеют тот же знак и сходную величину с таковыми у галогидных соединений щелочных земель.

Значительно более сильное отклонение от аддитивности наблюдается в тех рядах, где катионы не принадлежат к типу благородных газов и где следует предполагать особенно сильные взаимные действия поляризации.

Например, поляризационное влияние катионов серебра на галоиды значительно сильнее, чем влияние натрия на те же самые катионы.

Если, наконец, рассмотреть отклонения от аддитивного поведения междуатомных расстояний на структурах типа

цинковой обманки-вюрцита, то и здесь наблюдается ступенчатый ход разностей, идущий совершенно аналогично ступенчатому переходу в структурах типа хлористого натрия.

	Be	Δ	Zn	Δ	Cd	Δ	Hg
O . . .	1,645	0,327	1,972				
Δ . . .	0,459		0,374				
S . . .	2,104	0,242	2,346	0,175	2,521	0,004	2,525
Δ . . .	0,117		0,106		0,10		0,102
Se . . .	2,221	0,231	2,452	0,17	2,62	0,00	2,627
As . . .	0,210		0,185		0,18		0,160
Te . . .	2,431	0,206	2,637	0,162	2,799	0,012	2,787

Что такой переход связан с поляризационными свойствами соответствующих частиц, видно из заметной разницы ступенчатого перехода между аналогичными соединениями кадмия и ртути. Кадмий и ртуть имеют почти одинаковый кажущийся ионный радиус (благодаря действию сокращения лантанидов), но ион ртути оказывает более сильное поляризационное действие, по сравнению с ионом кадмия.

Обращает на себя внимание поведение и размеры ионов никкеля и кобальта в аналогичных соединениях.

В металлическом состоянии у никкеля расстояние между составляющими единицами меньше, чем у металлического кобальта. В других же соединениях наоборот.

Co > Ni

Co — Co . .	2,513	Ni — Ni . .	2,486	а также Co(OH) ₂ > Ni(OH) ₂
Co — O . .	2,127	Ni — O . .	2,085	
Co — F . .	2,04	Ni — F . .	2,00	

Co < Ni

Co — S . .	2,23	Ni — S . .	2,38	а также CoAs ₃ < NiAs ₃
Co — Se . .	2,45	Ni — Se . .	2,50	
Co — Te . .	2,61	Ni — Te . .	2,65	

Из приведенной таблицы видно, что все соединения кобальта и никкеля, которые имеют ионную решетку, а именно окиси, флюориды и гидроксиды, дают ступенчатый переход Co > Ni; наоборот, металлоподобные сульфиды,

селениды, теллуриды и триарсениды—обратный переход, т. е. $Co < Ni$.

По этим данным можно было бы вывести заключение, что последовательность $Co > Ni$ соответствует истинным величинам сфер действия ионов, а что последовательность $Co < Ni$ осуществляется благодаря влиянию поляризационных явлений. В всяком случае это можно предположить потому, что окись флюорида и гидроокиси обоих металлов соизмеримы между собой (принимая во внимание влияние координации).

Пример кобальт-никкеля имеет большое значение, так как наглядно показывает, что последовательность междуатомных расстояний в изоморфных веществах не всегда постоянна.

Резюмируя сообщенный материал о влиянии химического замещения на междуатомные расстояния, можно сказать следующее: при химическом замещении междуатомные расстояния изменяются не строго аддитивно. Отклонение от аддитивного поведения наступает большей частью в тех случаях, когда между отдельными составляющими единицами наблюдается значительное действие взаимной поляризации.

Особенно важное значение для определения кажущихся радиусов, как определенного фактора вида структур, имеет следующий вывод приведенного сопоставления. У частиц со слабой поляризуемостью отклонения от аддитивного поведения междуатомных (ионных) расстояний могут считаться малыми по сравнению с самими расстояниями: таким образом в подобных случаях можно при химических замещениях считаться лишь с одним практически постоянным радиусом сферы действия данной частицы.

О состоянии составляющих кристалл единиц в несоизмеримых типах кристаллических структур

Выше было показано (см. страницу 97), что междуатомные расстояния в решетках типа цинковой обманки вюрцита не могут быть непосредственно сравнимы с расстояниями в ионных решетках типа хлористого натрия, т. е. решетки этих двух типов несоизмеримы. При этом оказалось, что не столько геометрическое расположение, а скорее физическое состояние единиц, составляющих кристалл, обуславливает основные различия и соизмеримость структур. В настоящем параграфе будет рассматриваться типичный случай несоизмеримости структур ионного типа хлористого натрия и структуры цинковой обманки-вюрцита — типа атомной решетки.

При чем этот случай будет рассматриваться с точки зрения разницы в состоянии составляющих кристалл единиц.

Действительно ли составляющие единицы для одной группы кристаллов можно считать ионами, для другой — нейтральными атомами?

Для этого перечислим прежде всего положения, которые говорят за и против подобного различия.

За подобное различие говорят следующие основания:

1) Правила ступенчатого перехода, действующие при химическом замещении гомологичными элементами, не имеют места при переходе от типа хлористого натрия к типам вюрцита-цинковой обманки.

2) Межуатомные расстояния в структурах вюрцита-цинковой обманки независимы от величины возможного ионного заряда. Расстояния в ионных решетках сильно падают с увеличивающимся ионным зарядом.

3) Межуатомные расстояния в структурах типа вюрцита-цинковой обманки непосредственно сравнимы с расстояниями в решетках типа алмаза.

Перечислим теперь ряд аргументов, говорящих против разделения на ионные и атомные решетки:

1) Ряд явлений (частота остаточных лучей, пьезоэлектричество) повидимому непосредственно указывают на присутствие у решеток типа вюрцита-цинковой обманки электрически заряженных частиц.

2) Влияние специального вида соседних атомов в решетке вюрцита-цинковой обманки на межуатомные расстояния аналогично влиянию в ионных решетках типа хлористого натрия.

3) Рассматривая твердость соответствующих кристаллов в зависимости от связующих сил между соседними частицами, взяв эти последние функции валентности, получаем аналогичный ход как для структур вюрцита-цинковой обманки, алмаза, так и для структур типа хлористого натрия.

Рассмотрим теперь подробнее выставленные аргументы.

Нарушение правил ступенчатого перехода при переходе от одного типа структур к другому (разница в размерах межуатомных расстояний обоих структурных типов, которая в большинстве случаев очень велика) указывает на то, что здесь налицо не только разница в координационных числах, но в различном состоянии составляющих кристалл единиц.

В ниже приводимой таблице собраны данные, показывающие изменения межуатомных (ионных) расстояний, в зависимости от величины ионного заряда. Оказывается, что увеличение валентного числа в таких рядах как $\text{CuBr} - \text{ZnSe} - \text{GaAs}$ не ведет к уменьшению межуатомных расстояний, а значительное уменьшение наблюдается в таких парах соединений как $\text{NaF} - \text{MgO}$. Единственным исключением из этой закономерности являются соединения $\text{MgTe} - \text{AlSb}$. Большое сходство межуатомных расстояний в парах $\text{InSb} - \text{SnSn}$; $\text{AlP} - \text{SiSi}$, $\text{GaAs} - \text{GeGe}$ говорит также за то,

что состояние части в арсениде галлия такое же, как в германии.

Междуатомн. расстояния в структуре хлористого натрия		Междуатомн. расстояния в структ. цинк. обм.-вюр- цита-алмаза	
NaF	2,310 Å	AgJ	2,811
MgO	2,104 "	CdTe	2,799
KF	2,669 "	InSb	2,793
CaO	2,401 "	SnSn	2,79
RbF	2,815 "	CuBr	2,460
SrO	2,573 "	ZnSe	2,252
NaCl	2,814 "	GaAs	2,425
MgS	2,595 "	GeGe	2,43
KCl	3,139 "	CuJ	2,618
CaS	2,843 "	ZnTe	2,637
RbCl	3,286 "	GaSb	2,638
SrS	3,004 "	SeCd	2,62
NaBr	2,981 "	CuCl	2,341
MgSe	2,726 "	ZnS	2,346
K,Br	3,293 "	GaP	2,354
CaSe	2,956 "	AsAl	2,437
RbBr	3,434 "	MgTe	2,760
CrSe	3,113 "	AlSb	2,638
KJ	3,525 "	SCd	2,521
CaTe	3,172 "	AlP	2,360
RbJ	3,663 "	SiSi	2,347
SrTe	3,324 "	AlN	1,87
		SiC	1,89
		BeO	1,645
		CC	1,541

Эти данные показывают определенную несоизмеримость структур хлористого натрия и вюрцита-цинковой обманки. Далее эти данные говорят за то, что в структурах цинковой обманки-вюрцита мы имеем атомную решетку.

Если рассмотреть, какое влияние оказывает на междуатомное расстояние химическое замещение в структурах хлористого натрия и вюрцита цинковой обманки, то оказывается (как было указано выше), что влияние это аналогично для обеих групп решеток. Так как это влияние на междуатомные расстояния несомненно связано с видом распределения электрических зарядов, то странно, что ионная и атомная решетки одинаково реагируют на него.

Ход оптических констант в решетках типа вюрцита-цинковой обманки-алмаза при химических замещениях обнаруживает близкую аналогию с отношением оптических констант ионных решеток.

Наконец, последним и самым веским аргументом против общего предположения атомных решеток в структурах вюрцита-цинковой обманки и ионных в структурах хлористого натрия, является то, что связующие силы в кри-

сталле, которые выражаются в твердости, большей частью аналогичны в обоих видах кристаллов (см. гл. 5).

Таким образом приходим к тому предположению, что всякая постановка вопроса о наличии атомных или ионных решеток в определенных кристаллах не целесообразна и что различие между двумя состояниями составляющих кристалл единиц должно интерпретироваться по другому. По данным настоящей работы о различии обеих групп кристаллов, могут быть установлены следующие положения:

Кристаллы со структурой хлористого натрия в геометрическом отношении не соизмеримы с кристаллами типов вюрцита-цинковой обманки-алмаза. Несоизмеримость в геометрическом отношении, при этом, подразумевает абсолютную величину междуатомных расстояний и отношения этих расстояний.

Геометрическое отношение обеих кристаллических групп указывает на то, что состояние составляющих кристалл единиц различно. Типичными примерами состояния составляющих единиц в первой группе могут быть названы ионы хлора и натрия в хлористом натрии, типичным примером состояния во второй группе — атомы углерода в алмазе ¹.

В обеих группах кристаллов, если проводить разделение исключительно по геометрическому виду решеток, имеются некоторые исключения. Хотя кристаллы карбида титана и карбида циркония имеют структуру хлористого натрия, междуатомные расстояния следуют закономерностям группы вюрцита-цинковой обманки-алмаза. Аналогично, хотя флюорид аммония и теллурид магния имеют геометрический тип вюрцита, междуатомные расстояния их следуют закономерностям группы хлористого натрия.

Поэтому следует считать, что состояние составляющих единиц в карбидах титана и циркония сходно с состоянием частиц в алмазе, и наоборот, частицы в флюориде аммония и теллуриде магния сравнимы с состоянием в хлористом натрии.

Из этого вытекает то, что различие не может быть основано на одной геометрии структуры, но и на состоянии составляющих кристалл единиц (что указывалось выше).

В предыдущих главах разницу состояния частиц обозначали словами ионы и атомы. Такое обозначение должно быть уточнено; различие обоих видов составляющих кристалл единиц, по видимому другого рода, чем различие между ионами и атомами.

Дополнительные данные о границе и различиях атомных и ионных соединений можно получить систематическим

¹ Вопрос о возможности образования атомных соединений был рассмотрен и решен в положительную сторону с помощью основных положений квантовой механики.

проведением работ по исследованию теплот образования различных соединений, при чем для расчета теплот образования даже весьма сложных соединений (как показал Schiebold) можно воспользоваться круговым процессом, данным впервые Born'ом и Haber'ом для простых галогидных соединений.

В аналитической форме этот процесс выражается так:
 V (тверд. соль) = $U - S$ (мет.) - J (мет.) - n ($1/2D$) (гал.) + nE (гал.)
 здесь v — энергия решетки, S — теплота сублимации, J — энергия ионизации, D — энергия диссоциации и E — электронное сродство (отрицательная энергия ионизации).

Критерием в подобных исследованиях пока является знак теплоты образования.

В случае положительного значения (по Rabinowich'у и Thilo) мы будем иметь ионную решетку, в случае отрицательного — атомную.

В заключение главы приведем теоретическое рассмотрение влияния координации на междуатомные (ионные) расстояния, при чем рассмотрим три наиболее важных фактора:

1. Влияние координационного числа (к. ч.). 2. Влияние кулоновских сил. 3. Отношения радиусов.

(Это было впервые произведено Паулингом в цитированной в гл. 1 работе и недавно уточнено Захариазном).

Исходным пунктом является выражение для энергии кристалла в форме

$$\Phi = -\frac{Az_1 \cdot z_2}{R} e^2 + \frac{B}{R^n} \dots \dots \dots (1)$$

(где A константа Маделунга, определяемая экспериментально, так же как показатель n). Из условий равновесий

$$\frac{d\Phi}{dR} = 0 \text{ имеем}$$

$$R = n \sqrt{\frac{B}{Az_1 \cdot z_2 e^2}} \dots \dots \dots (2)$$

Из этого выражения, зная все константы, можно определить отношения междуатомных (ионных) расстояний у различных типов структур. Паулинг (в цитированной выше работе) дает след. значения показателей степени:

Для ионов с конфигурацией	He — $n = 5$
" " " "	Ne — $n = 7$
" " " "	Ar — $n = 9$
" " " "	Kr — $n = 10$
" " " "	Xe — $n = 12$
" " " "	? — $n = 14$

Константы Маделунга A для различных типов структур имеют следующие значения: CsCl — 1,762; NaCl — 1,748; ZnS — 1,640; CaF₂ — 5,04; TiO₂ — 4,80; SiO₂ — 4,40.

Константу В Захариазен полагает пропорциональной координационному числу (К).

Таким образом можно написать:

$$R_{AX} = R_{A'X'} \sqrt{\frac{K A'}{K' A}} \dots \dots \dots (3)$$

Величина поправки на координационное число, вычисленная по этой формуле, совпадает с приводимыми выше на стр. 132.

Взяв далее за стандарт координационное число 6, можно вычислить таблицу изменений междуатомных (ионных) расстояний при различных значениях координационного числа и показателя степени.

Например, взяв значение междуатомного расстояния для координационного числа 6 за 1, для к. ч. 12 при $n = 5$, получаем междуатомное расстояние 1,160, для к. ч. 2 при $n = 5 - 0,793$ и т. д.

Следующая часть эффекта зависит от величины валентностей координации в первой сфере (так как эффективный радиус катиона будет больше, если он окружен одновалентными анионами, чем когда он окружен двухвалентными).

Из полученного соотношения (2), полагая $z_1 = z_2 = 1$, находим

$$R_{11} = \sqrt[n-1]{\frac{B}{Ac^2}} \dots \dots \dots (4)$$

Полагая В независимым от заряда иона (на самом деле В зависит от z_1 и z_2 , но величиной поправки можно пренебречь), получаем

$$R_{11} = R_{z_1 z_2} \sqrt[n-1]{z_1 z_2} \dots \dots \dots (5)$$

Это отношение учитывает эффект валентности, т. е. позволяет приводить все наблюдения к тождественным, стандартным кулоновским силам.

Численная величина $\sqrt[n-1]{z_1 z_2}$ довольно значительна.

Так, для $z_1 z_2 = 16$, $n = 5$ получаем $\sqrt[n-1]{z_1 z_2} = 2$, $z_1 z_2 = 9$,

$n = 12$ получаем $\sqrt[n-1]{z_1 z_2} = 1,234$ и т. д.

Поправка на отношение радиусов, выведенная теоретически Паулингом, имеет смысл и необходима в ряде специальных случаев. А именно, когда анионы находятся в контакте друг с другом или близки к нему (напр. у LiCl, LiBr, MgS, MgSe и т. д.).

В конце приводим таблицу, в которой сравнивается ряд значений ионных радиусов (с конфигурацией, подобной благородным газам), полученных Гольдшмидтом (G), Паулингом (P) и Захариазеном (Z). Они исправлены согласно полученным выражениям (3) и (5).

		H ⁻¹	Li ⁺¹	Be ⁺²	B ⁺³	C ⁺⁴
Z		1,36	0,68	0,39	0,24	0,19
G		1,27	0,78	0,34	—	0,20
P		2,08	0,60	0,31	0,20	0,15
	C ⁻²	F ⁻¹	Na ⁺¹	Mg ⁺²	Al ⁺³	Si ⁺⁴
Z	1,40	1,33	0,98	0,71	0,55	0,44
G	1,32	1,33	0,98	0,78	0,57	0,39
P	1,40	1,36	0,95	0,65	0,50	0,41
	S ⁻²	Cl ⁻¹	K ⁺¹	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti ⁺⁴
Z	1,85	1,81	1,33	0,98	0,78	0,62
G	1,74	1,81	1,33	1,06	0,83	0,64
P	1,84	1,81	1,33	0,99	0,81	0,68
	Se ⁻²	Br ⁻¹	Rb ⁺¹	Sr ⁺²	V ⁺³	Zr ⁺⁴
Z	1,96	1,96	1,48	1,15	0,93	0,79
G	1,91	1,96	1,49	1,27	1,06	0,87
P	1,98	1,95	1,48	1,13	1,93	0,80
	Te ⁻²	J ⁻¹	Cs ⁺¹	Ba ⁺²	La ⁺³	Ce ⁺⁴
Z	2,18	2,19	1,67	1,31	1,06	0,89
G	2,11	2,20	1,65	1,43	1,22	1,02
P	2,21	2,16	1,69	1,35	1,15	1,01

4. Законы изоморфии

В настоящей главе будут рассмотрены основные законы так называемой простой изоморфии, антизоморфии и полимерной изоморфии, законы, установленные на большом количестве кристаллов простого состава.

Под изоморфией будем понимать следующие явления: „вещества, аналогичные по химическому составу, имеют аналогичную кристаллическую структуру“. Понятие аналогичного химического состава применяется к таким двум веществам, которые аналогичны по своей общей формуле в отношении:

- а) числа всех атомов,
- в) числа положительных и отрицательных составляющих единиц, которые могут быть атомами и радикалами. Атомы при этом могут быть заменены радикалами.

Аналогия по кристаллической структуре имеет место у двух вещества тогда, когда каждое имеет одинаковый в геометрическом отношении элементарный параллелепипед, в котором одинаковое число атомов геометрически одинаково расположено, при чем таким образом, что знаки зарядов отдельных составляющих кристалл единиц соответствуют друг другу. Здесь также, сохраняя изоморфию, можно заменять отдельные атомы радикалами.

Таким образом, на основании ранее сообщенного материала и данного определения для изоморфии, можно вывести следующее: изоморфия имеет место тогда, когда относительные размеры составляющих кристалл единиц и относительная величина их поляризуемости для двух тел в пределах известных границ равны или соответствуют друг другу. При этом предполагается, что общая химическая формула и знаки зарядов этих тел аналогичны.

Примером, поясняющим это положение, может служить образование простых кристаллических структур, соизмеримых с типом цинковой обманки.

Как указывалось выше, образование этого типа структуры наступает всякий раз, когда сильно поляризующийся ион (большого радиуса) связывается с сильно поляризующим ионом (малого радиуса).

Благодаря действию поляризации происходит переход электронов от анионов к катионам и образуются не ионизированные структуры (структуры типа вюрцита-цинковой обманки).

Отсюда понятна изоморфия, например, таких соединений как CuCl , CuBr , CuJ , BeO , BeS , CdS , HgTe и т. д. При небольших различиях в поляризующих свойствах ионов у соединений типа AX образуются структуры типа хлористого натрия. Повидимому необходимыми условиями образования структур типа хлористого цезия является весьма небольшое различие между поляризационными свойствами компонентов, а также их размерами (см. ниже).

Рассмотрим далее три основных типа структур соединений AX_2 : тип флюорита, рутила и слоистых решеток. Оказывается, что выбор между этими тремя структурами у ряда AX_2 определяется величиной отношения радиусов ионов A и X (за исключением случаев сильно поляризующихся ионов X).

При отношении $\text{Ra} : \text{Rx} = 0,67$ возникают структуры типа флюорита; в интервале отношений $\text{Ra} : \text{Rx}$ от $0,67$ — $0,45$ образуются структуры типа рутила. При меньших отношениях образуются или типы структур слоистых решеток, или молекулярные решетки типа структуры кварца.

В случае сильно поляризующихся ионов X у соединений типа AX_2 могут образовываться слоистые решетки при отношении радиусов, большем $0,40$ — $0,45$.¹

¹ Необходимо, отметить, что рассматривая отношения между радиусами, всегда имеем в виду кажущиеся, а не действительные.

Упомянутые отношения изоморфных рядов остаются справедливыми, если у соединений AX_2 отдельные атомы заменить радикалами. Например, в соединении $Ni(NH_3)_6Cl_2$, принадлежащем к изоморфному ряду флюорит. Сравним его с соединением $NiCl_2$, кристаллизующимся в структуре молибденового блеска, соответствующему типу слоистых решеток.

Отношение $Ni: Cl = 0,43$. При увеличении ионного радиуса никкеля оболочкой из диполей (NH_3) следует ожидать появления структуры, характерной для нового, большего отношения ионных радиусов. И действительно, возникает структура типа флюорита из соединения с комплексным ионом: $Ni(NH_3)_6$.

Следовательно, атомы можно заменять радикалами соответствующих размеров, не нарушая при этом правил о предельных значениях определенных структурных типов. Так, на примере простых соединений AX_2 , состоящих из атомов-ионов, не известно ни одного случая двуиодистого соединения типа флюорита, так как радиус $J = 2,20 \text{ \AA}$ слишком велик для отношения $Ra: R_x > 0,67$. Нет иодного достаточно большого двухвалентного положительного иона A , для того чтобы осуществить это неравенство. Однако, можно получить подобный двухвалентный положительный ион, окружив двухвалентный положительный ион никкеля шестью диполями NH_3 . Этот комплексный ион имеет радиус— $2,56 \text{ \AA}$, т. е. комбинация ионов никкельгексамина и иода удовлетворяет условию флюорита; опыт подтверждает существование структуры флюорита $Ni(NH_3)_6J_2$.

Дальнейшими примерами, подтверждающими положение о предварительных условиях изоморфии, являются изученные ранее типы структур полупроцентных окисей. Следует напомнить о том, что сходные размеры трехвалентных положительных ионов Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} и т. д. обуславливают тот факт, что полупроцентные окислы этих элементов кристаллизуются в структуре типа корунда. Тип корунда соединений A_2X_3 обусловлен числовым отношением кажущихся радиусов $A: X$, меньшим 0,60. Если отношение радиусов $A: X$ больше 0,60, но меньше 0,87, то соединение A_2X_3 принадлежит к типу кристаллов редких земель и окиси индия и галлия.

Рассмотрим далее ряд структур типа перовскитов, соединений формулы ABX_3 , изученных на минералах перовскита, дизаналита и ниобата натрия. Эту структуру имеет целый ряд тел аналогичного состава. $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, KJO_3 , $RbJO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$, $FeMnO_3$, $KMgF_3$, $NaAlO_3$, $LaGaO_3$. (Соединения эти как правило псевдо-симметричны).

(У соединений $BaTiO_3$, $KNbO_3$, а также $CaZrO_3$ и $CuSnO_3$ эти отклонения от действительной правильной симметрии

настолько значительны, что проявляются даже в виде расщепленных линий на диаграммах Дебай-Шеррера).

SrTiO_3 является единственным соединением типа перовскита, остающимся изотропным при обыкновенной температуре.

У всех этих соединений формулы ABX_3 общим является то обстоятельство, что ионные радиусы компонентов находятся в определенном взаимном отношении по величине, являющимся необходимым условием структуры перовскитов. Эта структура характеризуется тем, что атомы титана занимают середину элементарного параллелепипеда, атомы кальция—углы и атомы кислорода—середины боковых граней. Расстояния между титаном и кислородом равно половине ребра кубика, т. е. $\frac{a}{2}$; между кальцием и кислородом расстояние равно $\frac{a}{2}\sqrt{2}$. Следовательно, для кристаллов соединений ABX_3 структуры типа перовскита действительно следующее отношение:

$$(\text{Расстояние } A-X) = \sqrt{2} \cdot (\text{Расстояние } B-X) \dots (1)$$

Если рассматривать перовскит как ионную решетку, то расстояние $A-X$ должно относиться к сумме ионных радиусов A и X , как расстояние $B-X$ к сумме B и X (если считать, что структура состоит из несжимаемых шаров плотной упаковки, отношение примет следующий вид

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X) \dots (2)$$

или, преобразовав отношение для предельного значения,

$$R_A + R_B < (\sqrt{3})(R_B + R_X) \dots (3)$$

Если структура перовскитов будет иметь ионную решетку, то отношение (2) будет всегда удовлетворено в виду малого радиуса положительных ионов A и B ; при атомной решетке это отношение не соблюдается, так как $R_A + R_B$ значительно больше, чем $\frac{a}{2}\sqrt{3}$.

Если бы отношение (1) было верно абсолютно, то структура перовскитов могла бы возникнуть при случайном отношении радиусов соответствующей тройки ионов. В действительности же при возникновении этой структуры допускается известное колебание размеров радиусов. Эти колебания и объясняют то, что большое число веществ ABX_3 имеют структуру перовскита. Видоизменим поэтому отношение (1) следующим образом

$$R_A + R_X = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$$

Здесь t является как бы допуском для структуры перовскита. Подобный коэффициент допущения является необходимым, потому что расстояние В—Х не соответствует сумме идеальных ионных радиусов, а расстояние А—Х у многих перовскитов больше суммы идеальных ионных радиусов. Поэтому следует ожидать, что коэффициент t должен быть меньше единицы, если при расчетах исходить из ионных радиусов идеальной координационной решетки. Ниже даны полученные результаты.

Соединения	R_A	R_X	R_B	$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)}$	Постоянная решетки а
CaTiO_3	1,06	0,64	1,32	0,86	3,85
SrTiO_3	1,27	0,64	1,32	0,91	3,92
BaTiO_3	1,43	0,64	1,32	0,99	3,97
KJO_3	1,33	0,94	1,32	0,83	4,46
RbJO_3	1,49	0,94	1,32	0,88	4,52
NaNbO_3	0,98	0,69	1,32	0,81	3,89
KNbO_3	1,33	0,69	1,32	0,93	4,01
CaZrO_3	1,06	0,87	1,32	0,77	3,99
CaSnO_3	1,06	0,74	1,32	0,82	3,92
FeMnO_3	0,83	0,52	1,33	0,83	3,76
KMgF_3	1,33	0,78	1,33	0,89	4,00
YAlO_3	1,06	0,57	1,32	0,89	3,67
LaAlO_3	1,22	0,57	1,32	0,95	3,78
LaGaO_3	1,22	0,62	1,32	0,93	3,89

Как видно, коэффициент t меньше единицы и почти всегда лежит в интервале 0,8 и 1,00. Соединение CaZrO_3 с наименьшим коэффициентом 0,77 обнаруживает сильное отклонение от кубической симметрии.

Так как при вычислениях не было принято во внимание сближение между В и Х идеальных структура перовскита должна соответствовать коэффициенту несколько меньше единицы.

Наиболее идеальную структуру перовскита, повидимому, имеет SrTiO_3 . При коэффициенте t меньшем 0,8 будем иметь структуру типа корунда; больше единицы—структуру известкового шпата.

На типе перовскитов наглядно видно, что соединения с одинаковой общей формулой ABX_3 , но с атомами различной валентности как KJO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , можно считать изоморфными в смысле данного определения.

Предварительным условием изоморфии, наряду с аналогичной общей формулой, является еще соответствующее количество положительных и отрицательных составляющих единиц. При исполнении этого условия достаточно соответствия ионных радиусов и поляризационных свойств для того, чтобы иметь изоморфию, что доказывает разнообразие семейства перовскитов.

Этот вывод может показаться странным, так как обычно существенным условием образования данной кристаллической структуры считали не столько величину составляющих кристалл единиц, сколько силы, сохраняющие решетку в равновесии (силы эти непосредственно зависят от силы заряда соответствующих ионов, следовательно от валентности соответствующих составных частей решетки).

Но будет неправильным считать, что различие валентности не находит своего выражения в формулированном законе изоморфии; это различие уже включено в числовые значения кажущихся радиусов, так как эти радиусы не являются действительными, а так сказать суммой действительного радиуса плюс электрическое поле действия.

Если в качестве условия изоморфии требуется равенство радиусов частиц, то в них включено уже различие зарядов. Таким образом кажущиеся радиусы служат мерой кристаллохимического сродства двух частиц, знание которого чрезвычайно важно при решении геохимических вопросов.

Гримм указывал, что соединения с однородной стехиометрической формулой, но с различным распределением валентностей могут быть изоморфными.

В настоящее время можно считать установленным, что изоморфию—закономерную аналогию в строении кристаллов—обуславливает не близкое химическое сродство двух тел, а изоморфия является скорее следствием строения молекулы, чем ее химического состава.

Независимость изоморфии от специфического распределения валентности в кристалле проявляется и в таких случаях, как $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, в которых подтверждается также и существенное условие из определения изоморфии, что в обоих кристаллах число положительных и отрицательных составляющих единиц должно соответствовать друг другу.

Остановимся еще на кристалле типа шпинели ортотитанате магния Mg_2TiO_4 . Это соединение, легко получающееся при сплавлении системы MgO—TiO_2 , кристаллизуется в структуре типа шпинели.

Соединение Mg_2TiO_4 с MgAl_2O_4 в смешанных кристаллах особенно интересно, благодаря аналогии со смешанными кристаллами титаномагнетита, который является типом смешанного кристалла TiFe_2O_4 с неизвестным, содержащим титан, компонентом типа шпинели.

Проблема образования смешанных кристаллов тесно связана с вопросами о сущности, предпосылках и границах изоморфии. Определение изоморфии, по которому она связана с одинаковыми относительными размерами составляющих кристалл единиц и одинаковыми поляризационными свойствами, касается строения гомогенных однородных кристаллов.

Присоединяя к этим предпосылкам общей изоморфии требования, что одинаковыми должны быть не только относительные, но и абсолютные размеры составляющих кристалл единиц, приходим к частной изоморфии, связанной с изоморфными смесями.

Изоморфная смесь получается благодаря способности кристаллов к замещению искусственно выделенных составляющих единиц или групп составляющих единиц химически различными составляющими.

Необходимо отметить, что способность к образованию смешанных кристаллов возможна тогда, когда замещающие друг друга частицы производят в кристаллах одинаковое физическое действие, так как только при этом условии возможна устойчивость всего кристалла. Это равенство действий обуславливается не тем, что замещающая и замещаемая частицы имеют при одинаковых радиусах одинаковые электрические поля, но различие радиусов может быть компенсировано различием полей.

Вопросы изоморфных смесей чрезвычайно важны для решения геохимических задач.

Изучение обширного материала изоморфных рядов приводит к выводу, что образование смесей находится в тесной зависимости от величины кажущихся радиусов частиц.

Оказалось, что для простейших типов соединений формулы $AХ$ или $AХ_2$ существует довольно резкая граница для образования смесей, если сравнивать вещества при температурах, лежащих не слишком близко от точки плавления. Из сравнения подобных простейших соединений, ограничившись сравнением только прозрачных ионных решеток и сравнивая только ионы аналогичного строения, можно вывести эмпирическое правило: изоморфные смеси образуются в значительных количествах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если радиусы соответствующих составляющих единиц отличаются друг от друга не более, чем на 15%.

Особенно интересным с точки зрения геохимии является вопрос образования изоморфных смесей простейших соединений, если замещающие друг друга ионы совершенно различны по своему строению, но имеют одинаковый радиус и сферу действия. Имеющийся материал безусловно указывает на возможность подобных замещений. В качестве примеров возьмем пары кальций-кадмий и стронций-свинец в виде кубических дифлюоридов.

Из того, что в результате сплавления получают совершенно изоморфные кристаллы, можно заключить, что ионы кадмия в состоянии без заметных нарушений кристаллической структуры заменить ионы кальция в решетке типа флюорита, так же, как и ионы стронция могут быть заменены свинцом.

В случае, если бы взаимное замещение неоднородных ионов привело к нарушениям равновесия сил решетки, необходимо было бы ожидать отклонения от правильного лучепреломления. Произведенные опыты для кристаллов обоих рядов показывают нормальное изменение преломления (см. рис. 23).

Таким образом можно сказать, что ионы совершенно различного строения, как, например, двухвалентные кадмий и кальций, двухвалентные свинец и стронций, могут изоморфно замещать друг друга в простейших типах решетки.

Перейдем далее к рассмотрению антизоморфии кристаллов.

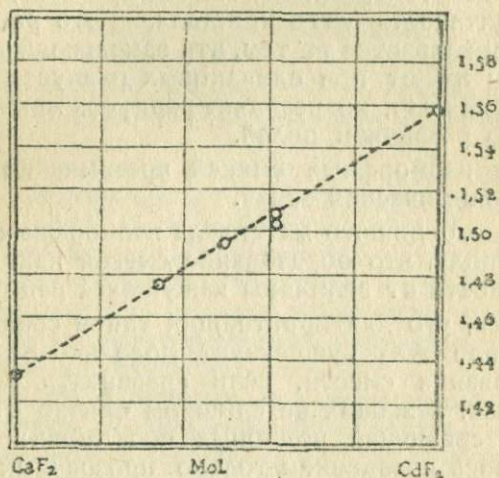


Рис. 23.

Антизоморфия отличается от обыкновенной изоморфии тем, что при одинаковом геометрическом строении систем двух различных тел в аналогичных местах решетки имеются не одинаково, а противоположно заряженные ионы.

Примеры: ThO_2 и Li_2O —изофлюориты и антифлюориты. Оба соединения имеют структуру типа флюорита и отличаются тем, что у ThO_2 кислород находится в шестичисловом положении ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), в Li_2O , же литий находится в четырехчисловом положении. Углы куба и центры граней в одном случае заняты Th, в другом O.

На типических ионных решетках легко отличить изоморфию от антизоморфии.

На разобранном выше случае состояние атомов аналогично состоянию в структурах типа цинковой обманки. В подобных случаях также можно применять понятие антизоморфии, относя различия за счет обмена соответствующих составляющих единиц металлов и металлоидов, согласно

их ионным свойствам в растворах, не указывая этим ничего определенного о виде возможного ионного состояния кристалла.

Кристаллические вещества, могущие помочь объяснить антизоморфию у структур группы цинковой обманки, суть $\text{NH}_4\text{F}-\text{AgJ}$; оба кристаллизуются дигексагонально-пирамидально, со структурой, соответствующей вюрциту. Не раз указывалось, что структуры типа цинковой обманки-вюрцита получают путем соединения сильно поляризующих с сильно поляризуемыми ионами; при чем именно это условие ведет к тому, что сама решетка не имеет типических ионов. Не может быть никакого сомнения в том, что в этих соединениях (NH_4F , AgJ) переменялись роли анионов и катионов в отношении поляризующей силы и поляризуемости; поэтому AgJ должно считать изовюрцитом, а NH_4F — антивюрцитом. Сильная поляризуемость иона NH_4 , проявляющаяся здесь, есть собственно явление вторичной поляризации; эта вторичная поляризация NH_4 ионом F обуславливает то, что NH_4F не принадлежит ни структуре NaCl , ни хлористого цезия; расщепление группировок водорода на 1+3 вызывает вместо правильного типа анти-цинковой обманки гексагональный тип анти-вюрцита. В этом смысле можно структуру типа алмаза отнести к „нейтральному типу цинковой обманки“.

Рассмотрим далее возможность изоморфных смесей антизоморфных тел.

В типических ионных решетках (типа флюорита), насколько известно, повидимому невозможно заменить в решетке смешанного кристалла положительный ион отрицательным, как это делается в смешанных кристаллах ThO_2 и Li_2O . Во всяком случае для типической ионной решетки правильно следующее положение:

для антизоморфных кристаллов совершенно исключены взаимные изоморфные смеси.

Смешиваемость Mg_2TiO_4 и Al_2MgO_4 не противоречит этому положению, так как эти кристаллы не антизоморфны: благодаря вторичной поляризации в решетках, Mg , Al и Ti являются самостоятельными положительными ионами.

При случаях антизоморфии ($\text{NH}_4\text{F}-\text{AgJ}$), где имеем не типические ионные решетки, а решетки неионизированных атомов, наперед можно сомневаться в невозможности смешиваемости. Но так как при возникновении этой решетки каждая из составляющих единиц выполняет специальную функцию (поляризуемость и поляризующая сила), изоморфное замещение будет невозможным, если не принять, что в гипотетической смешанной решетке $\text{NH}_4\text{F}-\text{AgJ}$ имеет место взаимное замещение Ag на F и J на NH_4 .

Ранее уже указывалось, что антизоморфия проявляется также и у слоистых решеток. Слоистые решетки отличаются тем, что с обеих сторон густо усеянной плоской

сетки относительно не поляризующихся ионов проходят параллельные плоские сетки поляризующихся ионов. Таким образом можно говорить о существовании двух принципиально различных подгрупп слоистых решеток, представители которых попарно находятся между собою в отношении антизоморфии. Изослоистыми решетками называем подгруппу, в которой поляризующиеся анионы расположены по обеим сторонам плоской сетки катионов (CdJ_2 и MoS_2 ; NiCl_2 и IrCl_2). Антислоистые решетки принадлежат к подгруппе с расположением поляризующихся катионов по обеим сторонам плоской сетки анионов (PbO , SnO).

Далее рассмотрим так называемую полимерную изоморфию.

Полимерной изоморфией называется известного рода кристаллическое сродство, отличающееся тем, что два типа кристаллов имеют не по одному эквивалентному элементарному параллелепипеду, как при обыкновенной изоморфии, а что количества элементарных ячеек, выраженные в целых числах, соответствуют друг другу.

Типичные случаи полимерной изоморфии описаны в работе о рутиловых типах.

Напомним о различии монорутилов (TiO_2 , MgF_2) и трирутилов (FeNb_2O_6 и FeTa_2O_6). Последние кристаллы называются трирутилитами потому, что каждому элементарному параллелепипеду соответствуют три поставленных друг на друга ячейки рутила.

Упомянем также полирутил ZrSiO_4 . С ним близко-родственно первичное кристаллическое вещество ThSiO_4 . У этих соединений четырехвалентный отрицательный ион-радикал SiO_4 благодаря вторичной поляризации расщепляется четырехвалентным положительным ионом Zr или Th . В ксенотиме (YPO_4) соответствующую вторичную поляризацию производит трехвалентный положительный ион иттрия.

В общем теоретически можно превратить в полирутил любое соединение формулы $\text{A}(\text{BX}_4)$, вводя ион А, поляризующая сила которого приводит к нужной степени вторичной поляризации. При условии, что отношения по величине между положительными составляющими единицами А и В, с одной стороны, и отрицательным X, с другой, не будет противоречить требованиям структуры полирутилов.

Во многих случаях наблюдалось образование смешанных кристаллов между полимерными изоморфными телами; типическими примерами являются минералы ильменорутил-стриюверита, изоморфные смеси между рутилом и мооссит-тапиолитом. В других случаях структурного сродства явно недостаточно для нормального образования смешанных кристаллов, — образуются только сращения по определенным направлениям обоих видов кристаллов (циркон и ксенотим). Формулируем это следующим образом:

Образование смешанных кристаллов не исключено у полимерно-изоморфных пар кристаллов; иногда степень структурного сродства является недостаточной и приводит только к образованию параллельных срощений“.

Возможно, что целесообразно было бы различать еще дальнейшие частные виды структурного сродства.

Особенно интересную группу случаев, важную для понимания геохимического способа распределения некоторых элементов, представляет из себя изоморфия (с образованием смешанных кристаллов) между веществами с разными химическими формулами. С подобным случаем уже познакомились, рассматривая рутил-мооссит (см. выше); в данном случае кристаллохимическое сродство может быть выражено получением полимерной изоморфии. Вторым примером, представляющим целый ряд случаев, является пара CaF_2 — YF_3 . Открытие Vogt'ом минерала иттрофлюорита, а также опыты со сплавлением, наглядно показали существование обширного изоморфного ряда смесей между CaF_2 — YF_3 . Хотя этот ряд и не полон, однако он охватывает интервал 0—50 мол. % YF_3 .

Вопрос относительно места „излишних“ атомов F в твердых растворах YF_3 в CaF_2 разрабатывается.

Оказывается, что изоморфия между CaF_2 и YF_3 аналогична отношению между $\text{SiF}_6(\text{NH}_4)_2$ и $\text{AlF}_6(\text{NH}_4)_3$. Излишние атомы фтора находятся вероятно в положениях: $00\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}00$; весьма возможно также $\frac{111}{222}$. Но являются ли эти, с точки зрения валентности иттрия, „нормальные“ атомы F в решетке нейтральными атомами или ионами, еще не известно. Во всяком случае перед нами своеобразный вид изоморфии, назовем ее „изоморфией с заполнением свободных мест решетки“. Замечательно, что замена в флюоритовой решетке CaF_2 — YF_3 вызывает чрезвычайно незначительные изменения объема. Даже смешанный кристалл, насыщенный YF_3 , имеющий по весу YF_3 гораздо больше, чем CaF_2 , обнаруживает увеличение констант решетки приблизительно на $\frac{1}{2}\%$ по сравнению с чистым CaF_2 . Этот факт имеет большое значение для изоморфного вступления ионов иттрия в кристаллические решетки соединений Ca; он вполне соответствует большому сходству ионных радиусов (трехвалентный положительный иттрий 1,06 Å, двухвалентный положительный Ca^{2+} тоже 1,06 Å), следствием этого сходства является большая как бы „маскировка“ иттрия в кальциевых минералах.

Случай близкого кристаллического сродства между двумя элементами разных валентностей, затронутый при рассмотрении пары CaF_2 — YF_3 , явление весьма распространенное. Закономерности, связанные с ним, представляют большой интерес и значение.

Раньше указывалось, что для многих электроположительных элементов главного ряда имеет силу следующее правило: „существует кристаллохимическое сродство между металлом главного ряда и каждым вторым металлом, следующим непосредственно за высшим гомологом первого металла“.

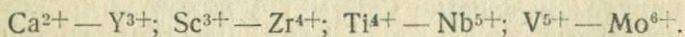
Обоснование этого правила, приведенное уже тогда и непосредственно вытекающее из рассмотрения величин ионных радиусов (сравни рис. 5), состоит в том, что увеличение кажущихся ионных радиусов данного металла и его ближайшего гомолога почти компенсируется сжатием между этим высшим гомологом и следующим за ним металлом (ионный заряд которого при этом увеличивается на 1 положительную единицу).

Из этого видно, что правило не имеет силы для всех электроположительных элементов главного ряда, а только для уже имеющих предпосылки этой компенсации. Оно совершенно не действительно для пар иттрий-галлий, цирконий-тантал.

Сокращение лантанидов, происходящее в той же области, компенсирует ожидаемое расширение между двумя гомологами, так что не нужно вторичного сокращения при переходе от элемента порядкового числа Z и положительной валентности n к элементу порядкового числа $Z + 1$ и положительной валентности $n + 1$.

Вот почему в кристаллохимическом отношении весьма родственны между собою элементы: цирконий-гафний, ниобий-тантал и молибден-вольфрам.

Особенно блестяще подтверждается вышеприведенное правило о кристаллохимическом сродстве элементов разной валентности кристаллохимической и геохимической характеристикой следующих пар:



Общие отношения между изоморфией, морфотропией и полиморфией

Полиморфией называется способность многих веществ давать при различных термодинамических условиях разные кристаллические структуры и следовательно принимать различные кристаллические формы.

Для более ясного понимания зависимости между химическим составом тел и их кристаллическим строением, необходима весьма детальная разработка материала. Этот материал будет рассмотрен в ближайшей главе, здесь же рассмотрим результаты, полученные на изоморфных рядах.

По закону, приведенному ранее, изоморфия выступает только тогда, когда два химически аналогичные тела отличаются лишь такими замещениями, у которых относительные размеры и относительная сила поляризуемости изме-

няются только в известных границах. Границы, сами подверженные известным общим законам, необходимо определять от случая к случаю.

Поясним это конкретным примером:

Заменив в решетке типа перовскита (возьмем для этого сам перовскит) один или несколько атомов в пределах названных границ, увидим, что структура перовскита не изменится—изоморфия останется.

Например, в CaTiO_3 можно заменить Ca на Sr или Ba, не нарушая при этом структурного типа. С подобным же результатом в CaTiO_3 можно заменить Ti через Zr или Sn, и даже, при соответствующем выборе заместителей, можно одновременно заменить все атомы перовскита, опять таки сохраняя изоморфию, например, KMgF_3 .

Однако, переходя границы изоморфной замещимости, при слишком больших изменениях радиусов или поляризационных свойств составляющих кристалл единиц, получаем новый тип решетки, новый вид кристаллической структуры, т. е. наступает морфотропия. Заменяем в CaTiO_3 , Ca на Mg. Этим нарушаем границы изоморфной замещаемости перовскита и получаем различные типы кристаллов метасиликата кальция.

Таким образом каждый изоморфный ряд, каждый структурный тип имеет определенный предел возможных замещений, предел, устанавливаемый как поляризационными свойствами замещающих атомов, так и свойствами соответствующей структуры.

Конец изоморфного ряда, граничащий с началом нового типа структуры, поясняет сущность полиморфии.

Полиморфия наступает тогда, когда термодинамические факторы у одного и того же тела достаточны для облегчения перехода подобного ряда в ближайший. Подобными условиями перехода являются изменения действия поляризации, вторичной поляризации и температуры, являющихся в большинстве случаев причиной полиморфии.

Поясним это.

Данное тело с определенным типом структуры, но при разных температурах и давлении, сравниваем с самим собой.

Изменение термодинамических факторов влечет за собою изменение абсолютных констант кристаллической структуры—линейные, возможно, угловые изменения элементарных ячеек. Но эти геометрические изменения, могущие быть названными гомогенными деформациями, не переступают тех пределов вариаций, наблюдавшихся при гомогенной деформации в результате изоморфного замещения. Поэтому можно сказать, что тело, несмотря на разные температуры и давления, изоморфно само с собою. Но если изменение температуры и давления влечет за собой изменение свойств (достаточно сильное, чтобы перешагнуть пределы

изоморфии), в особенности же изменения взаимных поляризационных воздействий составляющих кристалл единиц, то благодаря этому достигается и переступается предел собственного изоморфного ряда и наступает само-морфотропия и являющаяся сущностью полиморфии.

Таким образом явления изоморфии, морфотропии и полиморфии теснейшим образом связаны между собой причинами, их вызывающими. Полиморфия является морфотропными структурными изменениями при постоянном химическом составе, изменениями, обусловленными влиянием термодинамических факторов на свойство и взаимодействие составляющих кристалл единиц. Полиморфия наступает, как только нарушаются границы само-изоморфии.

Наконец необходимо отметить, что возникновение полиморфного превращения можно рассматривать, как результат действия квантовых скачков в электронных путях составляющих кристалл единиц. Полиморфные превращения связаны с прерывистыми изменениями состояния составляющих кристалл единиц, вызываемыми взаимодействием этих единиц. Поэтому неправильно было бы односторонне видеть причину превращений в изменении состояний одних только анионов или катионов, так как состояние отдельных видов ионов обусловлено взаимодействием между обоими видами ионов.

5. Отношение между химическим составом и структурой кристаллов

Было показано, что число, величина и поляризационное свойство составляющих кристалл единиц являются основными факторами, определяющими строение кристалла.

Закономерные изменения этих факторов от структуры к структуре дают возможность определять основные соотношения между химическим составом и кристаллическим строением данного вещества. Отыскание требуемых свойств составляющих кристалл единиц, для образования определенного вида кристалла, и будет являться задачей настоящей главы.

Подчиненная часть этой задачи состоит в установлении изменений абсолютных размеров решеток внутри данного типа структуры (приняв возможность химического замещения в кристалле) и установления возможных замещений внутри данного типа структур. Эта последняя часть задачи рассматривает явления изоморфности кристаллов.

Мы будем рассматривать различные виды кристаллов как члены морфотропических рядов, исследуя, какой требуется ход химического замещения, чтобы вызвать переход между каждыми двумя видами кристаллов. Этим путем можно установить, какие свойства отдельных составляющих кристалл единиц необходимы, чтобы вызвать определенный вид структуры.

Проследим это на соединениях типа $AХ$ и $AХ_2$.

Соединения $AХ$. Опыт показывает, что самой распространенной структурой кристалла соединений $AХ$ есть тип хлористого натрия. Это указывает на то, что этот тип включает большое разнообразие в отношении свойств составляющих кристалл единиц и что можно, значительно изменяя величину и поляризационное свойство составляющих единиц, сохранять то же строение кристалла. Поэтому как исходный для дальнейших исследований берем тип хлористого натрия и будем исследовать, какими замещениями, исходя из этого типа, можно вызвать морфотропические изменения структуры.

Координационный вид хлористого натрия требует для своего образования соблюдения следующих предварительных условий для радиусов частиц R_A и R_X , представляемых в виде несжимаемых сфер действия, касающихся друг друга.

Отношение радиусов $R_A : R_X$ должно лежать в интервале 0,41—2,41. При относительно одинаковом порядке величин атомных и ионных радиусов это предварительное условие выполняется для большинства соединений типа $AХ$. Указанное предварительное условие для типа хлористого натрия необходимо, но недостаточно для образования типа с одной только предпосылкой шаровых несжимаемых сфер действия. Последняя предпосылка наиболее точно соответствует ионам с конфигурацией благородных газов (неона, аргона и т. д.). Поэтому следует ожидать, что соединения $AХ$, у которых оба иона в названном смысле сходны с благородными газами и отношение радиусов которых лежит внутри интервала 0,41—2,41, должны иметь структуру хлористого натрия.

Проследим это на ряде соединений магния, кальция, стронция, бария с кислородом, селеном, теллуром и серой. В нижеследующей таблице приведено отношение $R_A : R_X$ в этих соединениях:

	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0,59	0,80	0,96	1,06
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se	0,41	0,56	0,66	0,75
Te	0,37	0,50	0,60	0,68

Из таблицы видно, что единственное соединение, для которого $R_A : R_X$ не лежит в дозволенном интервале, есть теллурид магния. Это соединение, как указывалось выше, действительно имеет структуру вюрцита, а не хлористого натрия.

Если проследить аналогичные отношения для галоидных соединений одновалентных элементов с оболочкой, подобной благородному газу, то не наблюдается исключения из этой закономерности.

Однако, на структуре кристаллов издистого лития наблюдается отклонение от этой закономерности; несмотря на то, что отношение радиусов равно 0,36, эта структура относится к типу хлористого натрия или хлористого цезия. Возможно, что это получается потому, что ион лития нельзя считать шарообразным.

Внутри границы отношений катион-анионных радиусов 0,41—2,41 тип хлористого натрия не является единственно возможным. Возникновение этой структуры зависит не только от отношения радиусов частиц, но также и от взаимоотношения поляризационных свойств.

Исследуя влияния состояния и заряда частиц, находим, что соединения AX, имеющие слабый гетерополярный характер, редко кристаллизуются в структуре хлористого натрия. Так, например, тип хлористого натрия очень редко встречается у интерметаллических соединений AX. Из соединений подобного типа, имеющих структуру хлористого натрия, известен лишь антимоид олова.

Морфотропический переход от структуры хлористого натрия к структуре хлористого цезия.

Тип хлористого цезия, структура с координационным числом 8, геометрически возможна при отношении радиусов, лежащих в интервале $0,73 < \frac{R_A}{R_X} < 1,37$. Эту структуру находим у типичных гетерополярных соединений со следующими отношениями радиусов.

	Cs	Tl	NH ₄
Cl	0,81	0,82	0,79
Br	0,84	0,76	0,73
J	0,75	0,68	0,65

Как и следовало ожидать, у ионов типа благородного газа условие шаровой упаковки соблюдено.

У иодидов таллия и аммония геометрически допустимая граница в предположении нормальных ионных радиусов перейдена, таким образом в обоих случаях дело идет о видах кристаллов, стабильных только в ограниченном температурном интервале.

Отношение радиусов, лежащее в интервале 0,73—1,37, не является исчерпывающим предварительным условием типа хлористого цезия. Можно указать на ряд соединений, в которых, несмотря на соблюдение этого условия, структуру нельзя отнести к типу хлористого цезия. Например, флюорид калия и окись стронция.

Дополнительное условие следует искать в свойствах поляризации.

Рассмотрим, какого рода химические замещения необходимо произвести, чтобы от структуры хлористого натрия морфотропически перейти к структуре хлористого цезия.

Для этого возьмем хлористый рубидий, обладающий структурой хлористого натрия с отношением радиусов 0,82.

Если рубидий заменить одновалентным таллием, обладающим аналогичным радиусом, то без изменения отношения радиусов достигается необходимый морфотропический переход. Ион таллия таким образом должен обладать требуемыми свойствами. Эти свойства должны быть следующие — большее поляризующее действие.

Морфотропический переход от хлористого рубидия к хлористому цезию аналогичен предыдущим случаям и заключается в введении более сильно поляризующего катиона. При чем поляризуемость аниона и поляризующее действие катиона выравниваются.

Представление, что для типа хлористого цезия характерны: во первых, отношения радиусов, лежащие в интервале 0,73—1,37, и во вторых, почти одинаковая поляризуемость анионов и поляризующее действие катионов, объясняет то, что интерметаллические соединения, как например, CuPd , CuZn , нередко имеют подобный тип структуры. При чем до некоторой степени эти соединения образуют переходную группу от типа хлористого натрия к объемно центрированным решеткам металлических элементов (Сг или Та).

Отсутствие у типичных гетерополярных солей соединений двухвалентных металлов и металлоидов кристаллов типа хлористого цезия может быть объяснено тем, что мало вероятно найти для двухвалентного катиона подобную сильную поляризуемость у двухвалентного аниона.

Морфотропический переход от типа хлористого натрия к типу мышьяковистого никкеля

Выше было показано, что морфотропический переход от структуры хлористого натрия к структуре хлористого цезия происходит в том случае, когда поляризуемость катиона и аниона выравнивается. Здесь и ниже будут представлены случаи неустойчивых структур хлористого натрия, неустойчивых вследствие малой поляризуемости анионов.

Прежде всего рассмотрим отношения между структурой хлористого натрия и мышьяковистого никкеля.

Обе структуры имеют координационное число 6. Но структура мышьяковистого никкеля имеет менее симметричное расположение анионов.

Геометрическая граница для структуры мышьяковистого никкеля лежит в интервале отношений радиусов $0,4 < \frac{R_A}{R_X} < 1,89$.

Таким образом, возможные отношения радиусов лежат большей частью внутри интервала отношения радиусов для типа хлористого натрия. Наблюдающийся до сих пор действительный интервал отношения радиусов типа мышьяковистого никкеля, лежит между 0,37 (NiTe) и 0,48 (FeS), при чем надо отметить, что состояние и радиус частиц в

структурах мышьяковистого никкеля, вероятно, отличный от состояния и радиусов ионов в структурах хлористого натрия.

Тип мышьяковистого никкеля получается, если в решетке типа хлористого натрия через замещения ввести более сильно поляризующий катион или более сильно поляризующийся анион. Следующая таблица поможет уяснить, что морфотропический переход от структуры хлористого натрия к структуре мышьяковистого никкеля в рядах оксидов, теллуридов и антимонидов двухвалентных металлов осуществляется тем скорее, чем меньше катион, или чем сильнее его поляризационное действие.

Радиусы A^{2+}	1,06	0,91	0,83	0,82	0,78
	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Se	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Te	NaCl	—	—	NiAs	NiAs
Sb	—	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs

Жирная линия, проведенная на таблице, представляет собой границу морфотропического перехода от структуры хлористого натрия к структуре мышьяковистого никкеля.

На примере морфотропического перехода от типа хлористого натрия к типу мышьяковистого никкеля отчетливо видно, что не только величина радиуса, но прежде всего явление поляризации играет роль при этом переходе.

Морфотропический переход от структуры хлористого натрия к структуре типа вюрцита-цинковой обманки

Тип вюрцита и цинковой обманки геометрически возможен при отношении радиусов, лежащем в интервале 0,22—4,45, при условии несжимаемых шарообразных сфер действия. (Надо отметить, что в структурах этого вида не следует брать обычные ионы радиусы типа хлористого натрия).

Относительно морфотропического перехода от типа хлористого натрия к типам вюрцита-цинковой обманки в общем можно сказать, что он осуществляется при ионах, подобных благородному газу, в геометрических границах структуры хлористого натрия, и что он может быть достигнут при ионах не подобных благородному газу за счет усиления действия поляризации.

Но морфотропический переход к структурам цинковой обманки-вюрцита требует еще предварительного условия специального рода.

Условие это заключается в том, что у всех до сир пор известных структур вюрцита-цинковой обманки компонент А занимает в периодической системе столько же мест перед элементами С, Si, Ge, Sn и Pb, как компонент X позади тех же элементов. Это условие определяется числом и способом образования внешних групп электронов.

Дело идет о свойстве электронной системы, которое при одновременном действии четырех соседних частиц строится определенным образом и обуславливает тип вюрцита и цинковой обманки.

Выше было показано, что структуры типов вюрцита-цинковой обманки образуются при комбинации сильно поляризующихся и сильно поляризующих составляющих кристалл единиц. Если, например, заменить в окиси кадмия кислород серой, селеном или теллуrom, то образуется структура вюрцита-цинковой обманки. Или, если заменить в окиси магния магний—бериллием, то получается аналогичный морфотропический переход, вызванный введением сильно поляризующего катиона.

Аналогичен этим двум случаям переход бромистого серебра к иодистому, от селенида магния к теллуриду, от теллурида кальция к теллуриду кадмия или от иодистого аммония к фтористому аммиону. Только в последнем случае анион играет роль поляризующей составной части.

Рассматривая подобные морфотропические преобразования, можно однозначно определить положение структуры вюрцита в отношении к структуре хлористого натрия и к структуре цинковой обманки. Оказывается, что положение структуры вюрцита в морфотропическом ряде веществ формулы AX лежит между структурой хлористого натрия и структурой цинковой обманки и, с помощью так называемого прогрессивного замещения, можно перейти от структуры хлористого натрия к структуре вюрцита, а затем к структуре цинковой обманки.

Следующая таблица дает морфотропические ряды, получающиеся простым замещением или двойным замещением:

- CdO структура хлористого натрия,
- CdS структура вюрцита (структура цинковой обманки метастабильна),
- CdSe структура вюрцита при высокой температуре (структура цинковой обманки при низкой температуре),
- CdTe структура цинковой обманки,
- ZnO структура вюрцита,
- ZnS структура цинковой обманки, при высокой температуре, структура вюрцита,
- ZnSe структура цинковой обманки,
- ZnTe структура цинковой обманки,
- NaF структура хлористого натрия,
- MgO структура хлористого натрия,
- AlN структура вюрцита,
- SiC структура цинковой обманки,
- NaJ структура хлористого натрия,
- MgFe структура вюрцита,
- AlSb структура цинковой обманки.

Примеры этой таблицы показывают (как это указывалось раньше), что в морфотропических рядах структура вюрцита занимает место между структурой хлористого натрия и цинковой обманки.

Интересно отметить, что в морфотропических рядах наблюдается правильное перемещение точки превращения между модификацией вюрцита и цинковой обманки. Примером служит устойчивая лишь в вюрцит-модификации структура сульфида кадмия (у которого модификация цинковой обманки метастабильна при низких температурах). У селенида кадмия модификация цинковой обманки устойчива лишь при температуре не ниже 300°.

Таким образом в результате химического замещения наблюдается перемещение температур превращения, которые сравнимы с перемещением области стабильности у полупроводниковых окислов лантанидовых элементов.

Обобщение морфотропических отношений соединений AX

Обобщим схематически выводы предыдущих параграфов настоящей главы.

Исходной точкой в изображении схемы возьмем решетку AX, в которой составляющие единицы A и X идентичны. Далее увеличиваем путем химического замещения различие составляющих единиц в отношении величины и свойств поляризации. Получаем следующую схему.



Укажем еще на интересный морфотропический ряд, охватывающий некоторые соединения антимонидов и даже самой металлической сурьмы. В следующей схеме приведены межатомные расстояния и типы структур этого ряда

Соединения	SbTl	SbSb	SnSb
Междуатом. расстояния	3,33	2,87 3,37	3,07
Структурн. тип.	CsCl	Sb	NaCl

JnSb	CaSb	AlSb	Соединения	
2,79	2,64	2,64	Междуатомные расстояния	
Цинковой обманки			Структурный тип	
MnSb	CrSb	NiSb	CoSb	Соедин.
2,79	2,74	2,59	2,58	Междуат. расстоян.
NiAs				Структ. тип

Разделение морфотропического ряда происходит в том месте, где кроме размеров составляющих кристалл единиц проявляется еще специальный вид поляризационных свойств.

В общем об отношении между химическим составом и строением кристалла у соединений AX можно сказать следующее.

Для вида строения кристаллов соединений AX, состоящих из ионов, подобных благородному газу, особенно большое значение имеет отношение величин сфер действия. У соединений AX, построенных из другого рода ионов, для определения вида структуры подавляющее значение имеют поляризационные свойства составляющих кристалл единиц.

Отношение между химическим составом и структурой кристаллов соединений AX

Будем изучать отношение между химическим составом и строением кристаллов соединений AX₂, рассматривая морфотропический переход от одного типа структуры к другому. Начнем это рассмотрение с типа флюорита.

Тип флюорита имеет координационные числа 8 и 4. Каждая частица А окружена 8 частицами Х в направлении диагонали куба, каждая частица Х—тетраэдрически четырьмя частицами А.

Из предположения шарообразной упаковки следует, что структура типа флюорита может возникать тогда, когда отношение радиусов больше 0,73. Существует также высшая граница, так как тетраэдрическое расположение четырех частиц А вокруг Х без взаимного соприкосновения частиц А возможно только тогда, когда R_А : R_Х меньше 4,45. Это и будет высшей границей отношения для структуры флюорита.

$$0,73 < \frac{R_A}{R_X} < 4,45.$$

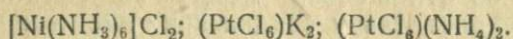
Это условие выполняется для всех до сих пор известных структур флюорита, при чем за величины радиусов R_A и R_X берем радиусы из соответствующих структур хлористого натрия.

Структуру флюорита имеют как кристаллы, построенные из атомов-ионов или атомов, так и кристаллы, у которых частицы А и Х сложного вида.

Для достижения структуры флюорита безразличны абсолютные величины зарядов ионов; предельное отношение радиусов структуры флюорита у двух и одновалентных ионов то же самое, как и структур из четырех и двухвалентных ионов.

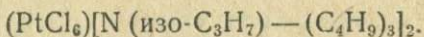
Знаки зарядов в предположении неполяризующихся ионов безразличны: А может представлять катион, а Х анионы, или наоборот (последнее встречается в структурах антифлюорита).

Ниже приведены примеры структур флюорита и антифлюорита со сложными составляющими единицами.



Наибольшая наблюдаемая до сих пор величина отношения радиусов у типа флюорита имеет место у соединения $(\text{PtCl}_6)(\text{NH}_4)_2$. Это соединение имеет константу решетки 11,24 Å; отношение радиусов = 2,4.

Предельное значение составляющей единицы Х в структуре флюорита почти достигнуто в соединении



Константы решетки = 15,58 Å, радиус Х = 3,91 Å, радиус А = 2,86 Å; откуда отношение радиусов равно 0,73. Соответственно этому невозможно без изменения структуры кристалла еще более увеличить комплекс Х.

Морфотропический переход от типа флюорита к типу рутила.

Тип рутила имеет координационные числа 6 и 3, теоретические границы отношения радиусов 0,73 и 0,41 с предпосылкой несжимаемых шарообразных составляющих единиц.

От типа флюорита к типу рутила можно перейти уменьшением отношения $R_A : R_X$. Это уменьшение может быть достигнуто морфотропическим путем, заменяя в структуре типа флюорита составляющие единицы А меньшими или составляющие единицы Х—большими.

Замещение первого рода можно наблюдать, например, если в CeO_2 , имеющим структуру флюорита, замещаем Се через Sn или Ti, радиусы которых меньше Се.

При этом происходит морфотропический переход. Вместо структуры флюорита получается структура рутила.

При отношении радиусов, близко стоящем к границе перехода, часто могут образовываться сложные виды структур. ZrO_2 представляет типичный пример.

Если в структуре флюорита AX_2 заменим составляющие единицы большими, то в результате должна также получиться структура рутила, но с оговоркой, что новая, большая составляющая единица X должна рассматриваться, как несжимаемый шар. Но эта предпосылка невыполнима, так как большие анионы всегда значительно поляризуются.

Если бы одновалентный отрицательный ион хлора поляризовался слабее, то структура рутила встречалась бы часто у дихлоридов.

Если вычислять радиусы ионов, принимая во внимание влияние координационного числа или вида координации, то получаются эмпирические границы отношения радиусов между структурой флюорита и структурой рутила 0,70. Это число хорошо согласуется с теоретической величиной границы 0,73.

Морфотропический переход от типа рутила к типам кварца и кристобалита.

Тип рутила с координационными числами 6 и 3 связан с численным отношением радиусов 0,73—0,43 с предпосылкой несжимаемых шарообразных составляющих единиц.

Если сохранить требование шарообразности и несжимаемости составляющих единиц и уменьшать отношение $R_A : R_X$ до 0,41, то получается шаровая упаковка, соответствующая структурам с координационными числами 4 и 2. Конечно, при этом всегда имеется и другая возможность. При увеличивающейся разнице величин A и X явление поляризации становится настолько сильным, что больше не образуется чистой координационной решетки.

В настоящем параграфе будут рассматриваться только такие частицы, у которых действие поляризации относительно слабое (катионы с конфигурацией, подобной благородному газу; анионы наиболее слабо поляризуемые, как, например, фтор и кислород).

Координационную решетку с координационными числами 4 и 2 надо ожидать прежде всего у диоксидов кремния и германия. Координационные решетки этого вида должны выступать с точно тетраэдрической координацией, с отношением радиусов 0,41 и 0,22.

Случай, точно соответствующий этим предпосылкам, имеет место в модификации окиси кремния, кристобалите, где отношение радиусов равно 0,30. Очень сходны с этим видом координаций структуры α -и β -кварца и диоксида германия.

От типа рутила к типам кварца и кристобалита мы переходим, заменяя в рутите титан кремнием, и в оловяном камне олово германием. Эмпирическая граница отно-

шений радиусов между структурой рутила и структурами кварца и кристобалита лежит немного ниже требуемой теорией. Если же исправить радиус частиц в отношении влияния координации, то эмпирическая граница почти совпадет с теоретической.

Морфотропический переход от типов кварца и кристобалита к молекулярным решеткам типа двуокиси углерода.

Нижняя граница отношения радиусов у структур с координационными числами 4 и 2 равна 0,22. Если перейти через эту границу, то получаются структуры с координационными числами 2 и 1. Этот эффект наблюдается при замещении кремния в двуокиси, кремния меньшим катионом. Менее вероятно получить тот же результат заменой большим анионом, например серой, вместо кислорода.

Названный случай морфотропии, замена кремния в двуокиси кремния меньшим катионом, фактически ведет к структуре с координационными числами 2 и 1, а именно к кристаллической двуокиси углерода с прямолинейным расположением $O-C-O$.

Морфотропический переход от структур флюорита и рутила к слоистым решеткам типа иодистого кадмия и молибденового блеска.

Рассмотренные до сих пор морфотропические переходы между различными видами кристаллических структур соединений $AХ_2$ характеризовались отсутствием поляризации низшего симметрического вида (так как намеренно выбирались соединения со слабо поляризующимися анионами).

Совершенно другой вид морфотропии выступает, если рассматривать случаи сильно поляризующихся анионов.

В подобных случаях тип чистых координационных решеток должен быть оставлен, так как будут возникать структуры другого вида, в которых сильно поляризуемые ионы не будут симметрично окружены соседями.

Примерами подобного вида структур являются структуры иодистого кадмия и молибденового блеска. Они достигаются такими химическими замещениями в координационных структурах соединений $AХ_2$, которые ведут к увеличению действия поляризации. Следующие примеры иллюстрируют сказанное.

От структуры флюорита, флюорида кадмия, переходим к структуре иодистого кадмия, замещая фтор иодом. От структуры рутила или двуокиси олова, замещая кислород серой, также переходим к структуре иодистого кадмия. От структуры рутила, двуокиси молибдена и вольфрама замещением кислорода серой, переходим к структуре молибденового блеска, принадлежащего также к типам слоистых решеток с координационными числами 6 и 3.

Подобный морфотропический переход вызывается не только большим радиусом серы или селена по сравнению с радиусом кислорода (одно изменение радиусов ионов привело бы к морфотропическому ряду структур: флюорит-рутил-кремневая кислота-угольная кислота), но главным образом сильной поляризуемостью аниона.

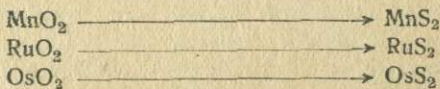
Морфотропические отношения структуры пирита к структуре рутила.

Структура пирита может рассматриваться как радикальная решетка, в которой обе частицы X соединения $AХ_2$ образуют тесно связанный радикал X_2 . Частицы A и радикалы X_2 расположены в структуре пирита таким образом, как частицы A и X соединения $AХ_2$ структуры хлористого натрия. Известны следующие представители типа пирита у соединений $AХ_2$: FeS_2 , MnS_2 , PtS_2 .

Выясним, какие морфотропические отношения должны быть между типом пирита и другими структурами соединений $AХ_2$, чтобы определить, какие предварительные условия требуются для образования радикал-иона X_2 или XY .

Имеющийся материал показывает, что структура пирита в кристалло-химическом отношении является членом следующего морфотропического ряда, который может быть выражен схемой: структура рутила → структура пирита → структура молекулярной решетки.

Морфотропический переход происходит благодаря увеличивающимся размерам и прежде всего поляризуемости частиц X. Приводимые примеры иллюстрируют сказанное:



Структура рутила

Структура пирита

Соединение двух частиц X в радикал X_2 происходит при степени поляризуемости X слишком большой, чтобы дать структуру рутила. Образование радикала X_2 должно рассматриваться, как действие взаимной поляризации обеих частиц X. Этот вид поляризации, повидимому, легко осуществляется тогда, когда соединяются два неравных аниона X и Y с соответствующими поляризационными свойствами, например, $NiAsS$ и $NiSbS$.

Общие выводы о морфотропических отношениях соединений $AХ_2$

Рассматривавшиеся в предыдущих параграфах морфотропические отношения у соединений $AХ_2$ могут быть наглядно представлены, если принять, что выражением морфотропического эффекта, с одной стороны, является действие изменяющихся отношений радиусов, с другой — действие явлений поляризации (надо отметить, что в ниже приводимую схему включены не все виды структур соеди-

нений AX_2 , а только те, строение и взаимные отношения которых достаточно хорошо известны).

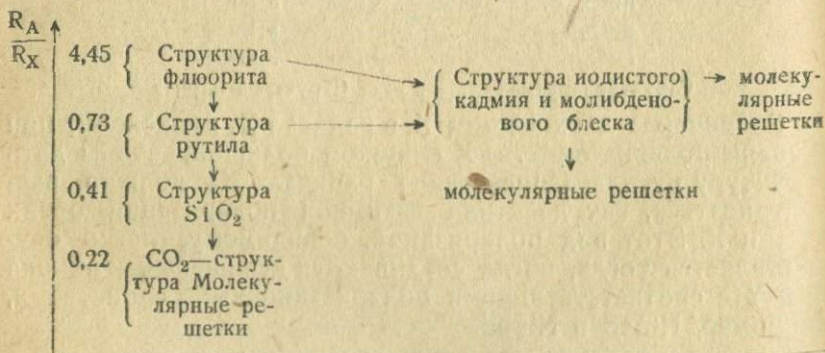
Различные типы структур будем изображать в системе координат, по оси ординат которой отложено отношение радиусов $R_A : R_X$, а по оси абсцисс — относительная сила поляризации (передвижение по этой оси слева направо будет соответствовать увеличивающейся степени поляризации).

Соединения формулы AX_2 отчетливо показывают закономерную связь между свойствами составляющих кристалл единиц и видом структуры кристаллов.

Если рассматривать составляющие единицы, строение и свойства которых близко соответствуют представлению несжимаемых сфер действия, как, например, катионы, подобные благородному газу, и слабо поляризуемые анионы, то структура кристаллов обуславливается геометрическими законами расположения этих сфер. Отношение $R_A : R_X$ радиусов действия определяет вид кристаллической структуры.

Если, напротив, рассматривать такие составляющие единицы, свойства которых приводят к сильным поляризационным действиям, как, например, анионы иода, серы и теллура, то явления поляризации становятся доминирующими при определении вида структуры.

Ряд структур флюорита-рутила-кремневой кислоты-угольной кислоты отчетливо показывает влияние отношения радиусов; а ряды, идущие в схеме направо через слоистые решетки к молекулярным решеткам, показывают влияние поляризации.



6. Твердость кристаллов

Твердость кристаллического вещества обусловлена прочностью соединения элементов структуры. Поэтому можно считать, что твердость кристаллического вещества определяется расположением составляющих кристалл элементов, а также типом самих кристаллов.

При современном состоянии наших знаний, общее рассмотрение вопроса о твердости не представляется возмож-

ным, во первых, вследствие отсутствия однозначного определения твердости, во вторых — в виду невозможности привести к одному знаменателю весьма обширный экспериментальный материал.

В настоящей главе будут рассмотрены закономерности, относящиеся к так называемой твердости царапанья. Царапающую твердость определим как свойство вещества сопротивляться или поддаваться действию острого иглы из какого либо другого вещества.

Как правило, тела построенные наиболее прочно, царапают построенные слабее.

Одной из поставленных задач настоящей главы будет являться получение последовательной твердости кристаллов в зависимости от величин, определяющих строение кристалла (взаимное расстояние частиц, валентность), и с другой — установление закономерностей на ряде кристаллов, имеющих одинаковую твердость.

Шкалой твердости обыкновенно служит шкала Мооса, состоящая из 10 минералов, твердость которых изменяется от 1 до 10 условных единиц.

Настоящее исследование определяет место минералов в отношении царапающей твердости между градусами этой шкалы. Для удобства исследования была выработана шкала, подразделенная на меньшие интервалы, особенно в области между 3 и 4 градусами шкалы Мооса.¹

Так как царапающая твердость меняется в зависимости от направления, по которому производится царапанье, то условимся считать, что тело А будет только тогда тверже В, если оно царапает его во всех направлениях (у галоидных соединений щелочных металлов в направлении диагональных плоскостей почти всегда наблюдается наибольшая царапающая твердость).

Проблема, которая ставится для решения в настоящей главе, это — нахождение закономерных связей между химическим составом и твердостью кристаллов.

Преыдущими работами различных исследователей было найдено, что твердость кристаллов, имеющих ионную решетку, в первом приближении обуславливается зарядом и расстоянием между ионами. При чем решетки, состоящие, например, из двухвалентных ионов, дают большую твердость, чем решетки, состоящие из одновалентных. Далее решетки с малыми расстояниями между ионами также имеют большую твердость, чем таковые с большими расстояниями.

Возвращение к аналогичным исследованиям в настоящей работе оправдывается значительным практическим мате-

¹ Нахождение царапающей твердости по Моосу затруднительно для микроскопических кристаллов. В этих случаях испытание твердости производится натиранием порошком полированной поверхности кристалла, соответствующего определенному градусу шкалы, под микроскопом.

риалом, который дает возможность описать большой ряд веществ аналогичного строения и может послужить для объяснения сил сцепления в различных типах решеток.

Ниже приводимый материал будет использован для решения следующих вопросов.

1) Изменение твердости кристаллов при изменении расстояний между составляющими кристалл единицами.

2) Изменение твердости кристаллов при изменении количества единиц, участвующих в сцеплении, при постоянном расстоянии между этими единицами.

3) Сохраняя постоянство расстояния и числа единиц, участвующих в сцеплении, определяем изменение твердости при изменении структуры.

4) Насколько должно быть изменено расстояние между атомами (ионами), чтобы компенсировать данные изменения в количестве единиц, участвующих в сцеплении.

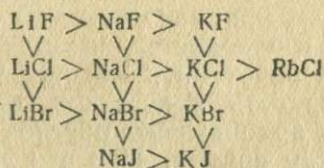
5) Имеет ли место одна и та же закономерность для первых четырех пунктов, при исследованиях на ряде разнообразных типов решеток.

Зависимость твердости от взаимного расстояния элементов кристаллической структуры.

Рассмотрим последовательно ряд структурных типов и в пределах каждого структурного типа расположим кристаллы по валентности участвующих единиц. Начнем с рассмотрения твердости тел, имеющих структуру хлористого натрия,—соединений одновалентных элементов.

В рядах соединений: $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiBr}$, $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaJ}$, $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$, твердость понижается с увеличением расстояния между ионами.

Результаты испытания царапающей твердости сравниваемых попарно соседних соединений дают следующую схему:



Для проверки того, определяется ли твердость только или прежде всего расстоянием между частицами, или имеют значение индивидуальное качество составляющих кристалл единиц, расположим все испытанные галоидные соединения щелочных металлов по данным изменения расстояний, начиная от соединения LiF , кончая KJ , и сравним непосредственным царапаньем твердость каждого из этих кристаллов с твердостью ближайшего соседа. Ряд получается следующий:

Формула Междуатом- ные расстоя- ния	$\text{LiF} > \text{NaF} > \text{LiCl} \geq \text{KF} > \text{LiBr} \leq \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{KCl} \leq \text{NaJ} >$
	2,02; 2,21; 2,57; 2,66; 2,75; 2,81; 2,98; 3,14; 3,23;
	$> \text{KBr} \leq \text{RbCl} > \text{KJ}$
	3,29; 3,29; 3,53

Из данных этого ряда видно, что увеличение твердости почти все время происходит параллельно с уменьшением расстояния. С другой стороны — на ряде случаев значительному изменению расстояний соответствует весьма не-

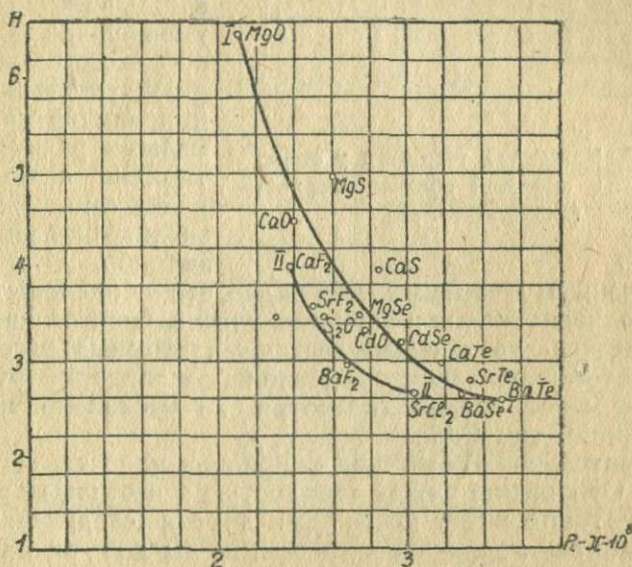


Рис. 24. I. Изменение твердости у структур типа NaCl.
II. то же для соединений типа CaF₂.

значительное изменение твердости. Это указывает на то что не одно расстояние меняет твердость. В некоторых случаях необходимо принимать во внимание индивидуальные особенности вида участвующих частиц. Однако при слишком малом отличии в твердости, не всегда удастся отчетливо установить причины различия.

Измерения твердости для одновалентных соединений проведены на образцах, специально приготовленных, химически чистых, служащих для определения констант решеток соответствующих соединений.

У соединений двухвалентных элементов типов хлористого натрия, флюорита и рутила наблюдается систематическое уменьшение твердости с увеличением частичного расстояния. Приводимая диаграмма (рис. 24) иллюстрирует

сказанное ¹ [в ней по оси абсцисс отложены межуатомные (ионные) расстояния, по оси ординат, твердость по Моосу].

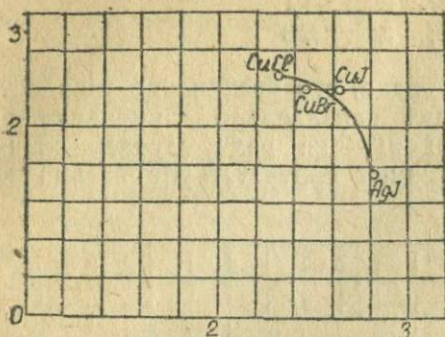


Рис. 25. Изменение твердости у структур типа цинковой обманки - вюрцита (одновалентн. эл.).

Перейдем далее к рассмотрению твердости у структур типа вюрцита-цинковой обманки, алмаза для одно-, двух-, трех- и четырехвалентных элементов. Как показывают ниже приведенные фигуры, в большинстве случаев уменьшение твердости происходит с увеличением расстояния как при замене катиона с малыми радиусами катионами с большими радиусами, так и при аналогичной замене для анионов.

По данным диаграмм 25 и 26 видно, что в большинстве случаев у одновалентных и двухвалентных элементов твердость уменьшается с увеличением частичных (атомных) расстояний.

Некоторое отклонение заметно на соединении ртути $HgSe$ которое менее твердо (несмотря на несколько меньшее расстояние), чем $CdSe$.

Значительное отклонение от правила представляет окись цинка. Отношение между твердостью и частичным расстоянием, которое имеет место для других соединений ряда двухвалентных элементов, требовало бы для окиси цинка твердости около 8° шкалы Мооса; однако, твердость этого соединения равна лишь 5°. Возможно, что этот факт связан с близостью морфотропического перехода к структуре $NaCl$.

Далее ход твердости для соединений трех- и четырехвалентных элементов оказывается аналогичным только что указанному для одно- и двухвалентных элементов (см. рис. 27).

Общий вывод настоящего раздела совпадает с выводами предыдущих работ, указывая на то, что увеличение атомных расстояний у соединений одинакового типа, состоящих из частиц одинакового заряда, влечет за собой уменьшение твердости. Исключения из правила частично связаны с явлением поляризации, частично — с близостью стабильных границ данного кристаллического соединения.

¹ Необходимо отметить, что изображение изменения хода твердости плавной кривой физического смысла не имеет, и лишь сделано для большей наглядности.

Зависимость твердости от величины валентности частиц.

Исследуем изменения твердости кристаллов в случае, когда при одинаковой структуре и близких атомных расстояниях скачкообразно меняется валентность составляющих единиц (заряд ионов).

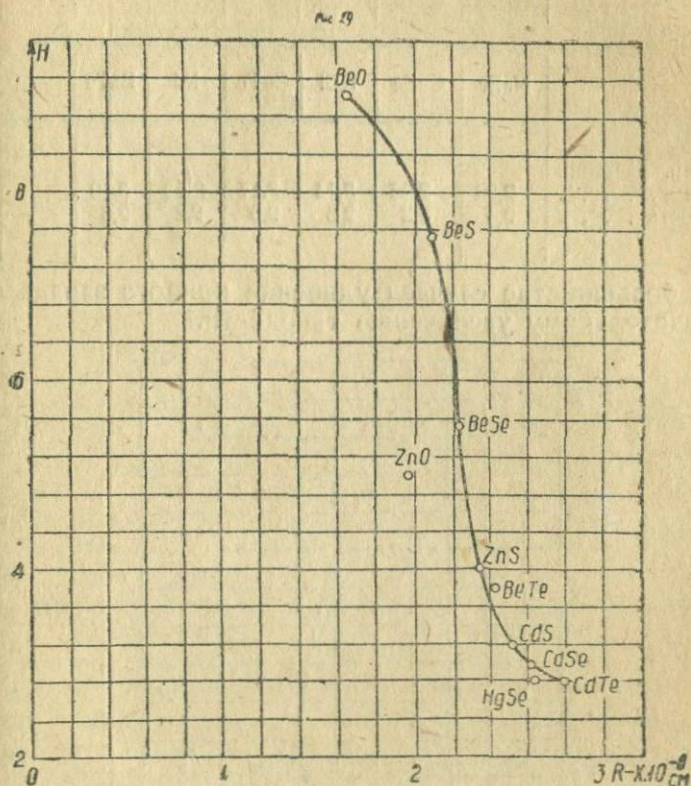


Рис. 26. Изменение твердости у структур типа цинковой обманки—вюрцита—алмаза (двувалентн. эл.).

Сравнение при этом должно проводиться на таких типах атомов (ионов), которые имеют одинаковое строение электронных оболочек.

Приведем в начале сравнение на парах кристаллов типа хлористого натрия. Пары отличаются величиной заряда иона.

	LiF	MgO	NaF	CuO	LiCl	SrO	NaCl	BaO
Ионные расстояния	2,02	2,10	2,31	2,40	2,57	2,57	2,81	2,77
Твердость	3,3	6,5	3,2	4,5	3	3,5	2,5	3,3

	LiCl	MgS	NaCl	CuS	LiBr	MgSe
Частичн. расстояния	2,57	2,59	2,81	2,84	2,75	2,73
Твердость	3	4,5-5	2,5	4,0	2,5	3,5

	NaBr	CuSe	KCl	CuTe	KJ	BaTe
Частичн. расстояния	2,98	2,96	3,14	3,17	3,53	3,49
Твердость	2,4	3,2	2,3	2,9	2,2	2,6

В большинстве случаев удвоение ионного заряда ведет к значительному увеличению твердости.

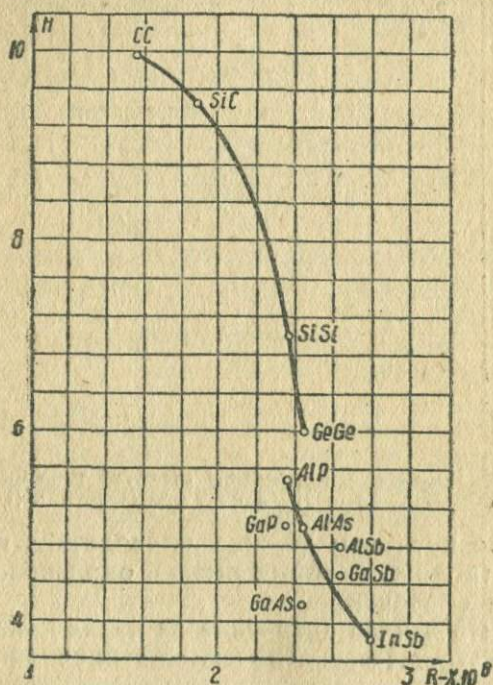


Рис. 27. Изменение твердости у структур цинковой обманки - вюрцита - алмаза (трех- и четырехвалентн. эл.).

Сравнивая соединения типа хлористого натрия с почти равными атомными расстояниями, но различной валентности, получим следующий ряд значений для твердости:

Формула	NaF	MgO	ScN	TiC
Междуатомное или ионное расстояние	2,31	2,10	2,23	2,23
Твердость	3,2	6,5	7—8	8—9

Ионы этих соединений в состоянии нормальной валентности имеют строение благородных газов. Два вещества этого ряда соединений имеют ионную решетку, два других — атомную ScN и TiC.

Кристаллы типа рутила и флюорита с одинаковыми атомными расстояниями также показывают увеличение твердости при возрастающем заряде ионов.

На группах кристаллов типа цинковой обманки — вюрцита, можно на очень большом числе примеров пояснить связь твердости с валентным числом составляющих кристалл единиц.

Как было указано выше, для группы кристаллов этого типа, для которых сумма атомных номеров постоянна и ионы содержат попарно одинаковое число электронов, константа решетки и атомные расстояния одинаковы.

Это правило исключает одновременное влияние других факторов на твердость. Приводимая ниже таблица дает ряд примеров таких соединений.

Для всех без исключения случаев, с увеличением валентности составляющих единиц для данного типа кристалла, твердость возрастает.

Существует также целый ряд кристаллических соединений, у которых радикал-ионы выступают как самостоятельные в геометрическом отношении группы (каждый радикал-ион образует как бы микроостров). Далее мы имеем ряд соединений, в которых радикал-ионы образуют связанную группу. Предельным случаем такой группировки будет образование плоских или объемных цепочек, построенных

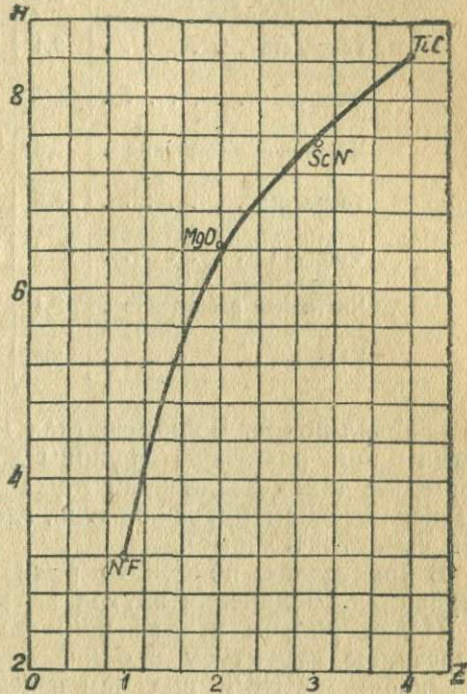


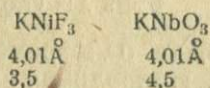
Рис. 28. Твердость, как функция валентности для структуры типа NaCl и ZnS.

Формула	AgI	CdTe	InSb	—
Частичные и ионные расстояния	2,81	2,80	2,79	—
Твердость	1,5	2,8	3,8	—
Формула	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
Частичное расстояние	2,46	2,45	2,44	2,43
Твердость	2,4	5—4	4,2	6
Формула	CuCl	ZnS	GaP	AsAl
Частичное расстояние	2,34	2,35	2,35	2,44
Твердость	2,5	4	5	5
Формула	CuS	ZnFe	GaSb	SeCd
Частичное расстояние	2,4	2,64	2,64	2,62
Твердость	2,62	3,0	4,5	3

из радикал-ионов. В промежутках между ионами, образующими цепи, размещаются ионы другого рода. В качестве примеров таких соединений может служить ряд силикатов (за исключением ортосиликатов, где группы SiO_4 выступают как самостоятельные).

В кристаллах подобного рода твердость меняется при вариациях соединения внутри радикала.

Иллюстрируем это на примере соединения, имеющего описанную структуру и одинаковую константу решетки с соединением KNiF_3 , при чем валентность катионов одинакова у обоих соединений:



Твердость увеличилась благодаря внутреннему изменению в строении радикал-иона.

Материал настоящего раздела можно объединить следующим выводом: „Твердость увеличивается с увеличением числа „единиц соединения“.

В ионных решетках, единицами соединения являются заряды ионов.

При этом надо иметь в виду, что увеличение единиц соединения внутри радикала также повышает твердость при образовании сложных комплексов вида „цепочек“.

Зависимость твердости от строения составляющих кристалл единиц.

Исследование твердости соединений с заменой атомов одного строения атомами другого, при сохранении междуатомных (ионных) расстояний, рассмотрим на ряде структур типа хлористого натрия, сравнивая соединения кальция, магния и марганца. Междуатомные расстояния марганцевых соединений лежат в интервале магниевых и кальциевых. Если твердость независима от атомного состояния, то твердость марганцевых соединений должна лежать между твердостью магниевых и кальциевых соединений.

Формула . . .	MgO	MnO	CaO	MgS	MnS	CaS	MgSe	MnSe	CaSe
Междуатомные расстояния . . .	2,10	2,22	2,40	2,59	2,59	2,84	2,73	2,73	2,96
Твердость . . .	6,5	5—6	4,5	4,5	3,5—4	4,0	3,5	3	3,2

Данные таблицы указывают, что, во первых, марганцевым соединениям соответствует несколько меньшая твердость, чем у аналогичных соединений, конфигурация катионов которых соответствует благородным газам, во вторых, что твердость марганцевых соединений действительно лежит в интервале твердости соединений кальциевых и магниевых.

На примере соединений других структур (тип флюорита, рутила, цинковой обманки и на соединениях с комплексными частицами) замещение ионов одного строения ионами другого не сказывается на значительном изменении твердости. Происходящее небольшое уменьшение твердости для большинства случаев можно отнести за счет увеличения атомных расстояний подобных соединений.

Следовательно, поскольку частичное расстояние и валентность остаются неизменными, указанные замещения большей частью не влияют на твердость.

Достижение одинаковой твердости заменой влияния валентности влиянием междуатомных расстояний.

В двух предыдущих разделах было показано, что увеличение валентности увеличивает твердость, а увеличение междуатомных расстояний уменьшает ее.

Естественно, что весьма важным является нахождение численного выражения для изменения твердости. В решении этой задачи имеется то препятствие, что как твердость, так и ее изменения, не могут измеряться и сравниваться достаточно удовлетворительно в каких либо числовых значениях.

Шкала Мооса дает лишь последовательный ряд сравнимых тел без указаний на их взаимное расстояние и без каких либо действительных числовых величин.

В настоящем параграфе будет произведена попытка методом компенсации установить связь и зависимость

твердости кристаллического вещества от расстояния и валентности в числовых величинах.

Несмотря на то, что метод царапанья дает возможность проводить исключительно качественные измерения, достаточная точность его позволила получить некоторые числовые данные о влиянии валентности и частичного расстояния. Путь определения этих зависимостей будет следующий:

Берем кристалл, построенный из одновалентных частиц с известным межуатомным расстоянием, NaF—2,31 Å.

Увеличивая расстояния между атомами настолько, чтобы в кристалле одинаковой структуры, но построенном из двухвалентных атомов, твердость была одинакова. Для этого сравним фтористый натрий с оксидами, сульфидами и т. д. щелочно-земельных металлов, имеющих ту же структуру. Оказывается, что окись бария, в которой расстояния Ba—O=2,77Å тверже, а сернистый барий, расстояния в котором Ba—S=3,18 Å мягче, чем NaF. Действительная величина межуатомных расстояний для двухвалентных соединений этого типа должна лежать в интервале 2,77Å—3,18Å, что соответствует увеличению расстояния, по сравнению с фтористым натрием, на 19—38%.

На различных случаях можно более или менее точно получить компенсационную величину, при этом необходимо сравнивать структуры, в которых по возможности исключается влияние действия поляризации.

Ниже приведена таблица, в последнем столбце которой дано значение компенсационного увеличения в процентах (К).

Двухвалентные соедин.		Одновалентные соедин.	К
BaO	} так же тверд, как . . .	LiF	37%
2,77Å		2,02	
BaO	} тверже, чем	NaF	19%
2,77Å		2,31	
SrO	} тверже, чем	LiF	26%
2,57Å		2,02	
BaS	} так же тверд	LiCl	24%
3,18Å		2,57	
SrS	} тверже чем	LiCl	17%
3,00Å		2,57	
BaTe	} немного тверже, чем .	LiBr	27%
3,49Å		2,75	
BaTe	} менее тверд, чем . . .	LiCl	36%
3,49Å		2,57	

Величина К дает, на сколько процентов необходимо увеличить межуатомные расстояния, чтобы компенсировать в отношении твердости увеличение валентности от 1 до 2.

Если сравнивать кристаллы, состоящие из атомов различного строения, то не получится правильного порядка компенсационных величин.

Это видно на приводимом ниже примере.

NaCl тверже, чем	PbSe та же твердость	NaBr тверже, чем	KCl
2,81	3,07	2,98	3,14.

Поэтому будем устанавливать компенсационное увеличение расстояний на структурах типа вюрцита-цинковой обманки-алмаза (сравнение относится только к данной паре):

CdTe—2,80 тверже, чем	CuS—2,34	K—20%	
SiC—1,89 тверже, чем	BeO—1,65	K—15%	
GeGe—2,43 тверже, чем	ZnO—1,97	K—23%	
BeS—2,10 тверже, чем	SiSi—2,35	тверже, чем BeSe—2,22	K—12% и 6%
BeS—2,10 тверже, чем	GeGe—2,43	тверже, чем BeSe—2,22	K—16% и 10%

Сравнение двухвалентных и четырехвалентных соединений дает несколько большие колебания величины К.

Аналогичные колебания коэффициента К наблюдаются при переходе от соединений, состоящих из двухвалентных частиц, к состоящим из трехвалентных. При этом переходе К лежит в интервале от 6 до 14%.

Таким образом компенсация изменений твердости при увеличении валентности достигается увеличением межуатомного расстояния, которое измеряется в процентах от первоначального.

При переходе от одновалентных к двухвалентным составляющим кристалл единицам, увеличение расстояния составляет:

24—37% для типа хлористого натрия
 20%—для типа цинковой обманки-вюрцита;
 от двухвалентных к трехвалентным 6—14% и
 от двухвалентных к четырехвалентным 11—23%.

По этим результатам можно представить твердость функцией следующих величин: $N = \alpha \frac{e_A \cdot e_K}{r^m}$, где α константа, характерная для большинства структурных типов, e_A и e_K заряды аниона и катиона, r межуатомные расстояния.

Сравнивая два кристалла одного и того же структурного типа с одинаковой твердостью, но с различным значением произведения $e_A \cdot e_K$, можно экспериментально установить численную величину показателя степени m из различия величины r .

Только что найденное значение для величины К дают: для типа хлористого натрия значение $m = 4—6$, для типа вюрцита-цинковой обманки-алмаза значение $m = 5$ и 15.

Итак мы получили, что твердость обратно-пропорциональна высокой степени атомного расстояния и прямо пропорциональна валентности обеих частиц. Вероятно, что 4—6 степень расстояния, найденная для типа хлористого натрия, характерна для типичных ионных решеток. Более высокая степень (до 15), найденная для структурных типов вюрцита-цинковой обманки-алмаза, характерна для решеток, построенных из атомов.

Этот вывод говорит во всяком случае за то, что в решетках типа вюрцита и т. д. твердость падает быстрее с увеличением межуатомного расстояния, чем у ионных решеток типа хлористого натрия.

Если выражение $N = \alpha \frac{e_A \cdot e_X}{r^m}$ соответствует действи-

тельному изменению твердости, то алмаз должен быть более, чем в 4 раза тверже окиси бериллия (так как к различию валентности присоединяется еще заметное различие межуатомных расстояний); карбид титана почти в 4 раза тверже окиси магния (так как в этом случае различие радиусов уменьшает действие увеличения валентности). Такие сравнения возможны в тех случаях, когда рассматриваются структуры, состоящие из относительно слабо поляризуемых частиц. Вероятно, что большие колебания показателя степени n зависят как от межуатомного расстояния, так и от поляризационных свойств компонентов исследуемого кристалла.

В работах Фридриха твердость представлена как функция межуатомного расстояния и валентности. Изменение твердости ставится в зависимость от изменения кулоновского притяжения между частицами.

По Фридриху имеем функцию твердости (в первом приближении) в следующем виде $F_1 = \frac{\text{валентность}}{\text{атом. объем}}$.

Согласно кулоновскому закону притяжения, следует ожидать функцию твердости в форме $F_2 = \frac{\text{валентность}^2}{\text{атом. объем}^{2/3}}$.

Опытные данные, однако, удовлетворяют функции твердости в виде $F_3 = \frac{\text{валентность}}{\text{атом. объем}^{1/3}}$.

Если изображать функцию Фридриха соответственно выше полученному выражению для N , то получается

$$F_1 = \sqrt{\frac{e_A \cdot e_X}{r^3}}; F_2 = \frac{e_A \cdot e_X}{r^2}; F_3 = \sqrt{\frac{e_A \cdot e_X}{r^2}}.$$

Таким образом предложенное значение N лучше всего соответствует квадрату функции Фридриха F_3 .

В цитируемой работе основную причину твердости видят в электростатических силах притяжения между ионами. Кроме того указывается на тот существенный факт, что твердость так называемой атомной решетки следует закономерностям твердости у ионных решеток.

Зависимость твердости от структурных типов кристаллов.

Рассмотрим наконец, как зависят найденные зависимости твердости от валентности и межуатомного расстояния от вида самих кристаллов.

Не рассматривая влияния низшей симметрической координации на твердость структур (как это имеет место в незначительной твердости графита по отношению к алмазу), будем рассматривать высокосимметричные координационные структуры, рассмотрение которых было проведено в четырех предыдущих разделах.

При этом условии находим следующие закономерности для всех исследованных структурных типов:

1) Твердость падает, если межуатомные расстояния увеличиваются химическим замещением одного аниона или катиона элемента того же вертикального ряда периодической системы. Это правило неприменимо, если замещать названным способом как анион, так и катион.

2) Твердость увеличивается при аналогичных атомных расстояниях с увеличением валентности.

3) Твердость падает, если при сохранении межуатомных (ионных) расстояний и валентности производить замещения, увеличивающие поляризацию в решетке.

4) Влияние межуатомных расстояний и валентности составляющих кристалл единиц можно компенсировать двойным замещением, решая этим задачу о твердости, как функции расстояния и валентности.

В настоящем параграфе остается решить вопрос, возможно ли сравнение твердости у кристаллов различного строения.

Сравнения показывают, что при одинаковом межуатомном расстоянии и одинаковой валентности частиц твердость у различных видов структур различна.

Сопоставим структуры хлористого натрия и цинковой обманки одновалентных соединений, имеющих попарно одинаковую твердость:

Формула	NaCl	CuCl	NaBr	CuBr	NaBr	CuJ
Межуатом. расстояние	2,81	2,34	2,98	2,46	2,98	2,62
Различия в расстоян. в % % от наибольшего .		17%		17%		12%

У соединений двухвалентных элементов имеются следующие пары одинаковой твердости:

CaS	и	ZnS	— оба имеют твердость 4;	
2,84 Å		2,35 Å	уменьшение расстояний 17%	
BaO	твердость 3,3	CdS	твердость 3,2, уменьшение расст. 9%	
2,77		2,52		
SrTe	твердость 2,8	CdTe	твердость 2,8, уменьшение расст. 16%	
3,32		2,80		
BaS	”	2,8	CdSe	твердость 3,0, уменьшение расст. 17%
3,17			2,63	

Из приведенных данных видно, что при одинаковых межуатомных (ионных) расстояниях и одинаковой валентности частиц кристаллы со структурой вюрцита-цинковой обманки обладают меньшей твердостью, чем кристаллы со структурой хлористого натрия.

Таким образом при выборе опытной шкалы твердости нужно подбирать такие пары веществ, которые имеют одинаковую структуру, возможно более одинаковое межуатомное расстояние и заранее известные валентности. Необходимо также выбирать кристаллы с наименьшим влиянием явлений поляризации, например, флюориды, оксиды, нитриды и карбиды металлов главного ряда.

Сравним атомные объемы структуры хлористого натрия и структуру вюрцита-цинковой обманки. Структура хлористого натрия обладает меньшим атомн. объемом при относительно равных межуатомных (ионных) расстояниях. Оба рода структур содержат 4 молекулы в элементарном кубе, но для структуры хлористого натрия длина ребра элементарного куба равна $2a$, у структуры цинковой обманки $\frac{1}{\sqrt{3}}$.

При равном объеме элементарных ячеек у структуры цинковой обманки межуатомное расстояние меньше, чем в структурах хлористого натрия в отношении 1:0,87.

Следовательно надо ожидать, что при одинаковой твердости обоих структурных типов, при одинаковом объеме, межуатомные (ионные) расстояния различаются на 13%.

Вышенайденные числа лежат в интервале 12—17%.

Результат сравнения межуатомных расстояний у двух структур может быть формулирован следующим образом: те структуры тверже, которые имеют большие координационные числа (при условии постоянных межуатомных расстояний и постоянной валентности).

Проследим это на фтористом цинке и фтористом кадмии. Твердость обоих веществ одинакова, равна 4, фтористый цинк, однако, по величине межуатомного (ионного) расстояния должен быть значительно тверже, чем фтори-

стый кадмий ($Zn - F = 2,04 \text{ \AA}$; $Cd - F = 2,34 \text{ \AA}$). Но фтористый цинк имеет структуру рутила (координационные числа 6 и 3), фтористый кадмий структуру флюорита, (координационные числа 8 и 4). Таким образом структура с большим координационным числом вызывает увеличение твердости.

Ранее было показано, что при увеличении координационных чисел закономерно увеличиваются межуатомные (ионные) расстояния, и вполне допустимо, что это увеличение межуатомных расстояний может компенсироваться увеличением твердости при переходе от структуры к структуре.

Определение структур сложных ионных кристаллов.

В заключение рассмотрим некоторые энергетические факторы, позволяющие определять структуры сложных кристаллов ионного типа.

Формальным ответом на причины образования того или иного типа структуры, например, кристаллизация большого ряда галоидных соединений щелочных металлов в структуре типа хлористого натрия, двуокиси титана, в структурах рутила, брукита и анатаза и т. д., является то, что структура с минимумом свободной энергии стабильна. Такой ответ, однако, при современном состоянии наших знаний в области атомистической и квантовой теории нельзя считать удовлетворительным.

Необходимо объяснить причины минимума свободной энергии в зависимости от различного рода составляющих кристалл единиц и их состояния. Для простых структур, как то: хлористый натрий, флюорит, рутил, были получены такого рода объяснения, применяя известное выражение потенциала Борна для взаимодействующих частиц.

Полагая, что взаимное отталкивание частиц происходит с силой, обратно пропорциональной расстоянию между ними (при взаимном отталкивании потенциал пропорционален r^{-n}), получим выражение для равновесной энергии кристалла в форме

$$\Phi = \frac{z^2 e A}{R} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \dots \dots \dots (1)$$

В этом выражении R — расстояние между двумя смежными ионами в кристалле, A — константа, характерная для данной структуры (константа Маделунга), n — константа, меняющаяся в зависимости от типа структур. Если далее известны изменения расстояния R от структуры к структуре, и если уравнение (1) правильно, можно предсказать положение составляющих единиц, при котором данная структура стабильна.

Выше были приведены экспериментальные определения R , произведенные также и теоретически. В некоторых

случаях уравнение (1) заключает в себе ошибку около 2%, — точность, которая могла бы удовлетворить нас в поставленной задаче.

Применение этого метода к определению структур сложных кристаллов очень затруднительно, так как он включает весьма сложное вычисление констант Маделунга, соответствующих данному ионному расположению; кроме того невозможно предусмотреть и установить пути к определению вероятных структур.

Не стремясь ни к универсальности, ни к особой строгости в установлении метода определения сложных ионных структур, укажем ряд принципов, позволяющих разобраться в условиях стабильности и произвести построение этих сложных структур, исходя лишь из экспериментальных данных, полученных путем рентгеноанализа данного материала. Данные, которыми необходимо располагать для применения этих принципов, являются обычными результатами рентгеноанализа; размеры единичной ячейки, пространственная группа данного кристалла и параметры атомов (ионов).

При установлении упомянутых принципов будем исходить из предположения, что структура ионных кристаллов определяется координацией анионов в кристалле относительно катионов, при чем каждый катион находится в центре многогранника (тетраэдра, октаэдра или куба), углы которого заняты анионами.

В подобных координированных многогранниках, состоящих из катионов, окруженных анионами, катион-анионное расстояние определяется суммой радиусов компонентов, координационным числом катиона и отношением радиусов R_a/R_x . Каждый катион, благодаря положительной кулоновской энергии, группирует вокруг себя количество анионов, которое располагается на расстоянии, на котором кулоновское притяжение между катионом и анионом уравновешено характерными силами отталкивания. Это расстояние точно дается суммой радиусов катиона и аниона.

Если около одного катиона группируется значительное число анионов, силы отталкивания аниона от аниона становятся достаточно значительными и препятствуют плотному расположению их с катионом.¹

Результатирующее увеличение кулоновской энергии делает подобные структуры не стабильными. Увеличивающееся при этом катион-анионное расстояние становится больше суммы радиусов для данного координационного числа.

¹ Необходимо отметить, что сила отталкивания определяется действительной величиной иона, а не его кажущимся радиусом.

Можно чисто геометрическим путем приближенно вычислить нижний предел отношения радиусов, для которого структура стабильна. Значения эти даны в следующей таблице.

Многогранник	Коорд. число	Миним. отн. радиусов
Тетраэдр	4	$\sqrt{3} : \sqrt{2} - 1 = 0,225$
Октаэдр	6	$\sqrt{2} - 1 = 0,414$
Куб	8	$\sqrt{3} - 1 = 0,732$

Очевидно, что в кристалле подобные многогранники соприкасаются между собой, при чем соприкосновение может быть следующим. 1) Многогранники имеют общие углы, 2) общие грани или, наконец, 3) общую плоскость. Условия стабильности будут зависеть от рода этих соприкосновений.

Рассмотрим сначала стабильность структур, состоящих из многогранников с общими углами.

Положим, что катион с координационным числом k и зарядом e находится в центре многогранника, в углах которого помещаются анионы, и заряд каждого аниона будет ρ^e .

Тогда сила электростатически-валентной связи, идущая к каждому аниону, будет

$$S = \frac{z}{k} \dots \dots \dots (2)$$

Постулируем теперь стабильность подобной структуры принципом так называемой электростатической валентности, данным впервые Pauling'ом.

I. В стабильной координационной структуре электрический заряд каждого аниона стремится компенсировать силу электростатически валентной связи притяжения от катиона в центре многогранника, в котором они занимают углы. Таким образом для каждого аниона

$$\rho = \sum_i S_i = \sum_i \frac{z_i}{k_i} \dots \dots \dots (3)$$

и применение принципа требует, чтобы сумма этих потенциалов была большей в случае большей валентности анионов.

Безусловно этот принцип не применим абсолютно точно ко всем кристаллам, но он всегда дает достаточное приближение.

Уравнение (3) во всяком случае справедливо для кристаллов, анионы которых кристаллографически эквивалентны, как, например, в корунде, рутиле, анатазе, шпидели и т. д.

Только что формулированный принцип электростатической валентности требует, однако, еще дополнительных „правил“ в случаях, когда многогранники имеют общими не угол, а общую соприкасающуюся грань или общую соприкасающуюся поверхность.

В рутиле, бруките и анатазе, например, каждый ион кислорода является общим для трех октаэдров титана; число граней соприкасающихся октаэдров со смежными в рутиле—две, три в бруките и 4 у анатаза. В корунде же каждый алюминиевый октаэдр имеет общую соприкасающуюся поверхность и три грани с другими октаэдрами. Для подобных случаев оказалось возможным формулировать следующее правило:

II. Присутствие общих соприкасающихся граней и особенно поверхностей в координационной структуре уменьшает ее стабильность. Эффект этот велик для катионов большой валентности и малого координационного числа. Особенно большого значения этот эффект достигает в случае, когда отношение $R_A : R_X$ достигает нижнего предела стабильности данного многогранника.

При соприкосновении граней у двух правильных тетраэдров катион-катионное расстояние составляет лишь 0,58 от нормального при общих углах. При общих соприкасающихся поверхностях катион-катионное расстояние уменьшается до 0,33 от нормального.

Получающееся положительное кулоновское поле сильно увеличивает энергию кристалла и уменьшает стабильность, особенно для катионов с высоким зарядом.

Для правильных октаэдров эффект этот не столь значителен. Так при соприкасающихся общих гранях катион-катионное расстояние уменьшается до 0,71 от нормального, при соприкасающихся поверхностях—до 0,58. Это вычисленное уменьшение справедливо в тех случаях, когда изменение в структуре не компенсировано деформацией многогранника. Последняя мала в случае отношения радиусов, близкого к нижнему пределу стабильности многогранника, и возрастает с увеличением этого отношения.

Ниже приведены рисунки, показывающие возможные комбинации соприкасающихся многогранников (рис. 29).

Можно установить факт характерной комбинации соприкасающихся тетраэдров и октаэдров для различных элементов.

Оказывается, что кремневые тетраэдры соприкасаются только углами с другими многогранниками, когда это вообще возможно. Титановые октаэдры соприкасаются только углами или гранями, в то время как алюминиевые октаэдры, когда этого требует стехиометрическая формула данного вещества, соприкасаются поверхностями, как, например, в структуре корунда.

Эффект большого отношения радиусов, уменьшающий нестабильность, происходящую благодаря увеличению числа соприкасающихся граней, может быть прослежен на приблизительном равенстве свободной энергии рутила, брукита и анатаза с двумя, тремя и четырьмя соприкасающимися гранями. Результат опытов указывает, что стабильность структур имеет тот же порядок, как и число соприкасающихся граней. Так, например, рутил является наиболее стабильным. Большинство диоксидов кристаллизуется в стабильной структуре рутила, но до сих пор неизвестны такие, которые кристаллизовались со структурой брукита или анатаза.

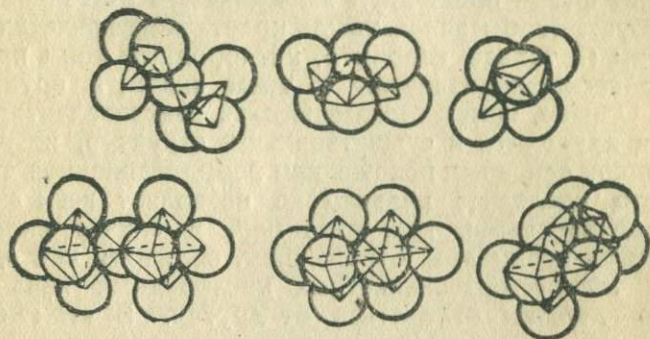


Рис. 29.

Эффект малой валентности и большого координационного числа показан далее наблюдением над тем, что кремневые тетраэдры имеют соприкасающиеся углы только с алюминиевыми октаэдрами, соприкасающиеся грани только с магниевыми октаэдрами (в оливине, хондродите, гуммите и клиногуммите) и с циркониевыми многогранниками с координационным числом 8.

Относительно кристаллов, содержащих катионы большой валентности и малого координационного числа, можно сказать:

III. Что „в подобных структурах многогранники не стремятся соприкасаться своими элементами“. Это правило непосредственно следует из того факта, что катион с высоким зарядом стремится удалиться от соседнего, насколько это возможно.

Правило требует, чтобы в силикатах кремневые тетраэдры не соприкасались своими элементами, если отношение кислород — кремний больше или равно 4 (топаз, оливин и ортосиликаты). Однако, если стехиометрически необходимо присутствие соприкасающихся элементов, то общими могут быть лишь углы, но не грани и поверхности.

В различных формах диоксидов кремния все четыре угла каждого тетраэдра соприкасаются с соседними тетра-

эдрами. В диортосиликатах группа Si_2O_7 состоит из двух тетраэдров, соприкасающихся углами. Далее метасиликаты построены из цепочек или колец тетраэдров, которые имеют по два соприкасающихся угла с соседними.

Для того, чтобы перейти к определению сложных структур формулируем еще следующее правило:

IV. „Количество существенно различных состояний составляющих в кристалле стремится быть минимальным“.

Во первых, электростатические связи для всех химически подобных анионов должны быть одинаковы, если это возможно (в топазе напр., все кислородные ионы общи двум кремневым тетраэдрам и двум алюминиевым октаэдрам, все ионы фтора общи двум алюминиевым октаэдрам). Это не требует, чтобы анионы были кристаллографически эквивалентны (в топазе, например, кислородные ионы кристаллографически принадлежат к трем видам, в бруките—к двум). Однако, кристаллографическая неэквивалентность не должна приводить к существованию структур, не удовлетворяющих основным положениям координационной теории.

Часто последнее правило не позволяет всем анионам быть одинаковыми, как, например, в случае силикатов с кислород-кремневым отношением, большим чем 4, в которых четыре ортосиликатных кислородных иона необходимо должны отличаться от других. В этом случае, однако, число различных состояний анионов мало.

Во вторых, описанные многогранники всех химически идентичных катионов должны быть, если возможно, химически подобны и также подобны своим окружением, т. е. природой соприкасающихся углов, граней и поверхностей с другими многогранниками.

Для примера: каждый алюминиевый октаэдр в топазе имеет в углах 4 иона кислорода и 2 иона фтора, и каждый из октаэдров соприкасается двумя гранями с другим октаэдром и четырьмя углами с кремневыми тетраэдрами. Титановые октаэдры в рутиле соприкасаются двумя гранями, в бруките—тремя и в анатазе—четырьмя, но неизвестно ни одной структуры, в которой эти различные комбинации октаэдров встречаются одновременно.

В качестве иллюстрации изложенных правил рассмотрим структуру кианита, андалузита и силлиманита—три модификации соединения Al_2SiO_5 .

Из последнего правила (IV) следует, что все алюминиевые октаэдры и алюминиевые тетраэдры подобны между собой.

Пусть α_1 обозначает октаэдр, один угол которого состоит из иона кислорода; стехиометрическое отношение $\text{O}:\text{Al}=5:2$, требует чтобы

$$\sum_i \frac{1}{\alpha_1} = \frac{5}{2} \dots \dots \dots (4)$$

где сумма идет по всем шести ионам, составляющим октаэдр.

Четыре из пяти кислородных ионов согласно правилу II, будучи связаны с ионом кремния, отличаются от пятого, что запишется следующим уравнением:

$$\sum_i \frac{1}{\alpha_i} = 2 \dots \dots \dots (5)$$

которое означает, что суммирование идет только по этим четырем ионам.

Если далее предположить, что ионы кислорода имеются только двух сортов: одни притягивающиеся к ионам кремния n_1 , другие не притягивающиеся к кремневым ионам числом n_2 , то из уравнений (4 и 5) следует, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_1}{\alpha_1} + \frac{n_2}{\alpha_2} &= \frac{5}{2} \\ \frac{n_1}{\alpha_1} &= 2 \end{aligned} \right\} n_1 + n_2 = 6 \dots \dots \dots (6)$$

Эти уравнения имеют единственное решение $n_1 = 4$, $\alpha_1 = 2$, $n_2 = 2$, $\alpha_2 = 4$. Таким образом каждый ион алюминия будет иметь четыре иона кислорода, общих двум алюминиевым октаэдрам и одному кремневому тетраэдру, и два иона кислорода, общих четырем октаэдрам.

Для двух родов ионов кислорода $\sum S_i = 2$, и таким образом принцип электростатической валентности, не фигурировавший в нашем выводе, удовлетворен. Этот результат, если относительно ограничить число возможных структур, определяет рассмотренные кристаллы.

Координационная теория и основные законы координационных структур дают достаточные основания для интерпретации структур сложных силикатов и других сложных ионных кристаллов, которые приводят к пониманию их природы и объяснению особенностей этих интересных веществ. Подобный анализ может быть доведен до конца только после исследования рентгеновыми лучами большого числа сложных кристаллов.

Для иллюстрации того, какую ясность вносит новая концепция, рассмотрим ряд примеров, дающих исчерпывающее представление о ней.

Рассмотрим силикаты, состоящие из двухвалентных катионов с координационным числом 6, а следовательно с электростатической силой связи $S = \frac{1}{3}$. Кислородный ион, составляющий угол в кремневом тетраэдре, будет иметь $\sum S_i = 2$, если он также составляет угол в трех R^{++} октаэдрах. Если он не будет связан с кремневым ионом, он будет составлять угол в шести R^{++} октаэдрах, чтобы удовлетворить принципу электростатической валентности.

Однако шесть октаэдров могут иметь общий угол только будучи скомбинированы подобно структуре хлористого натрия. При этом расположении, включающем соприкосновение многих граней, нельзя ожидать стабильности в этой части структуры сложного силиката.

Поэтому мы заключаем, что в этих силикатах не существует кислородных ионов, не связанных с кремнием. Следовательно отношение кислород-кремний не может быть больше, чем 4 к 1.

Силикаты, которые можно себе представить, будут следующие: ортосиликаты, $R^{++}_2 SiO_4$, метасиликаты, $R^{++} SiO_3$, и т. д. Это подтверждается наблюдениями.

Основные силикаты с подобными катионами неизвестны, хотя существует много нормальных силикатов, например, ферстерит Mg_2SiO_4 и т. д.

Одновалентный анион (F^- , OH^-) может быть разделен только между тремя R^{++} октаэдрами, так что можно себе представить такое соединение, где эти анионы существуют в дополнение к группам SiO_4 . Такие соединения известны: $Mg_3SiO_4(F, OH)_2$, пролектит, $Mg_3(SiO_4)_2(F, OH)_2$, хондродит и т. д.

Составами простой структуры, согласно координационной теории, будут те, в которых количество существенно различных ионов незначительно.

В простом ортосиликате, содержащем алюминий и двухвалентный катион, каждый кислородный ион будет составлять угол кремневого тетраэдра ($S=1$), алюминиевого октаэдра ($S=\frac{1}{2}$) и одного или двух R^{++} многогранника (один тетраэдр или два многогранника с координационным числом 8).

Состав вещества будет дан формулой $R^{++}_3Al_2Si_3O_{12}$.

В простых метасиликатах также можно представить такие кислородные ионы в дополнение к общим для двух кремневых тетраэдров. Соответствующая формула $R^{++}_3Al_2Si_6O_{18}$.

Наиболее важные двойные ортосиликаты двухвалентных и трехвалентных металлов имеют подобные формулы, например, гранат; $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, гроссуляр, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, уваровит, топазолит и т. д. и единственный двойной метасиликат: берил, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

Отношение радиусов калиевого иона к кислородному равно 0,76, так что координационное число иона калия в силикатах предполагается равным 8, и соответствующая сила связи равна $S=\frac{1}{8}$.

В калиево-алюминиевых силикатах, содержащих алюминиевые октаэдры, принцип электростатической валентности потребует не менее четырех многогранников калия, имеющих общий угол с кремневым тетраэдром и алюминиевым.

октаэдром, но это невозможно, поэтому весьма вероятно, что в подобных веществах, структуры которых еще недостаточно исследованы рентгеновскими лучами, алюминиевые ионы имеют координационное число, равное 4. В них можно предположить ионы кислорода с $\Sigma S_1 = 2$, общие с кремневым тетраэдром, алюминиевым тетраэдром и двумя калиевыми многогранниками. Отношение калий—алюминий будет тогда 1:1.

Это отношение наблюдается в большом числе силикатов: полевые шпаты: факелит, $KAlSi_2O_6$, лейцит, $KAlSi_3O_8$, калиево-полевой шпат (микроклин, ортоклаз) $K_1Na_8Al_3Si_9O_{34}$, нефелин и т. д.

В других силикатах, содержащих алюминий в большем количестве, как например, в мусковите $H_2KAl_3Si_3O_{12}$ и т. д. возможно, что лишние алюминиевые ионы имеют обычное координационное число 6.

Другие щелочные ионы (исключая литий) вероятно также как правило имеют координационное число 8 и соответствующую тенденцию к отношению 1:1 с алюминием. Это можно проследить у альбита $NaAlSi_3O_8$, например, $H_2Na_2Al_2SiO_{12}$, полюците $H_2Cs_4Al_4Si_9O_{24}$ и т. д.

В сподумене $LiAlSi_2O_6$ и петалите $LiAlSi_4O_{10}$ возможно, что кислородные ионы ($\Sigma S_1 = 2$) общи с кремневым алюминиевым и литиевым тетраэдрами. До сих пор неизвестны алюминиевые силикаты щелочных металлов, у которых отношение $Al^{+3} : R^{+1}$ меньше, чем 1:1.

В качестве иллюстрации плодотворного применения только что изложенных принципов определения сложных структур приводим два перевода небольших статей Pauling'a по структуре слюды и хлоритов.

Ряд работ, вышедших в 1931 г., дополнительно подтверждают высказанные структуры.

Далее, в последней работе Schiebold'a об изоморфии структур полевого шпата заключительные предсказания об координации ионов Al^{+++} и K^+ в алюмосиликатах также подтвердились.

Формулированные выше общие принципы, определяющие структуру сложных ионных кристаллов, позволили определить структуры талька, профиллита, слюды и хрупкой слюды (существование которой доказано изучением минералов X-лучами) и объяснить их особые физические свойства, приводящие к общей химической формуле, объединяющей результаты анализов различных образцов.

Моноклинная (псевдогексагональная) ячейка структуры слюды $KSi_2Al_3O_{10}(OH, F)_2$, по определению Моргена, имеет $a = 5,17 \text{ \AA}$, $b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 20,01 \text{ \AA}$ и $\beta = 96^\circ$.

Размеры ячейки по плоскости основания весьма близки к размерам подобных псевдогексагональных кристаллов гидраргилита $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также гексагональных видов кремния, β -тридимита и β -кristобалита. Моноклинная (псевдогексагональная) ячейка структуры гидраргилита имеет $a = 8,70 \text{ \AA}$, $b = 5,09 \text{ \AA}$, $c = 9,76 \text{ \AA}$ и $\beta = 85^\circ - 29^\circ$ и содержит $8\text{Al}(\text{OH})_3$ в единичной ячейке. Этот кристалл состоит из слоев октаэдров, каждый октаэдр построен из шести ионов OH , сгруппированных около иона Al , при чем каждый октаэдр соприкасается тремя гранями с соседними, как показано на рис. 30а. Электростатическое правило валентности

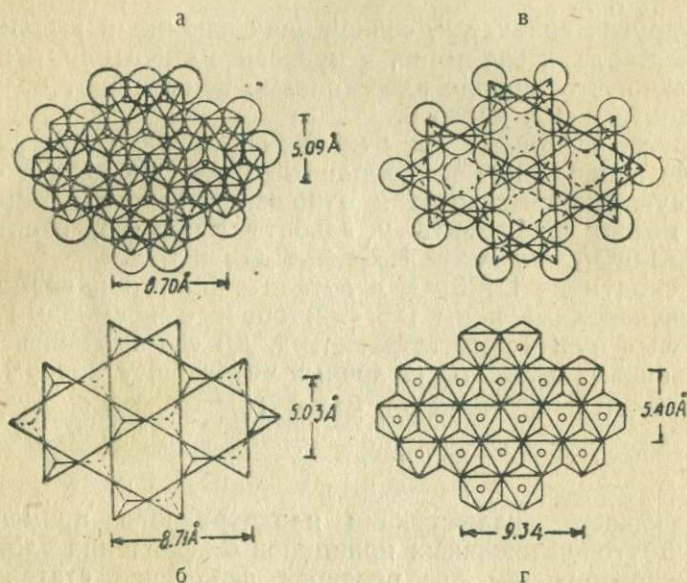


Рис. 30.

удовлетворено: каждый OH -ион удерживается двумя связями $S = \frac{1}{2}$. Эти ряды октаэдров наложены друг на друга и не соприкасаются.

В β -тридимите и β -кristобалите присутствуют гексагональные ряды тетраэдров кремния, показанные на рис. 30б.

Их размеры $a = 5,03 \text{ \AA}$ и $b = 8,71 \text{ \AA}$ близко подходят к размерам рядов гидраргилита и слюды. Другой тип рядов тетраэдров с теми же размерами может быть получен путем помещения всех тетраэдров в одинаковом направлении (рис. 30в). Валентности кислородных ионов, составляющих основания тетраэдров, компенсированы: сила S связи кремния $= 1$, и каждый O^{2-} держится двумя такими связями, давая $\Sigma S_i = 2$. Но кислородные ионы в несоприкасающихся тетраэдровых углах имеют только $\Sigma S_i = 1$; поэтому необходимо, чтобы они удержались другими связями.

Теперь относительное расположение этих тетраэдровых углов таково, что слои тетраэдров могут располагаться на рядах гидраргилита с углами тетраэдров, совпадающими с двумя третями соприкасающихся углов октаэдров. Эти места заняты ионами кислорода, имеющими $\Sigma S_i = 1 + 1/2 + 1/2 = 2$. Остальные места, указанные жирными кругами, имеют $\Sigma S_i = 1/2 + 1/2 = 1$ и заняты ионами гидроксила или фтора. Сходные ряды тетраэдров связаны с другой стороны рядами гидраргилита.

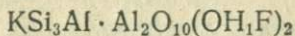
Результирующий слой, с общей толщиной около 10 \AA — электрически нейтрален. Кристалл, построенный наложением таких рядов, имеет состав $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Вполне вероятно, что минерал пиррофиллит с этим составом имеет такую структуру.

Гидрат магнезия, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, построен из полных октаэдровых рядов, подобных показанным на рис. 30г, с размерами немногим более, чем у рядов гидраргиллита, и с октаэдровыми углами в том же месте.

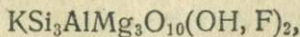
Нейтральный ряд, содержащий тетраэдры и октаэдры, весьма близкий к описанному выше, может быть составлен подобным полным октаэдральным рядом, вместо гидраргилитового ряда. Правило электростатической валентности опять будет удовлетворено: O^{2-} имеет $\Sigma S_i = 1 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = 2$, и OH^{1-} имеет $\Sigma S_i = 1/3 + 1/3 + 1/3 = 1$. Эти ряды, возможно, встречаются в тальке $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и указывают на моноклинную, псевдогексагональную систему, морфологически подобную слюде.

Путем замещения четверти ионов кремния в ряде пиррофилита ионами алюминия, которые могут иметь координационные числа 4, а также 6, получим отрицательные, измененные ряды.

Чтобы вернуть в этом случае нейтральность, должны быть введены положительные ионы, как, например, K^{1+} или Na^{1+} . Здесь имеется место для этих ионов между рядами в пространстве, ограниченном шестью кислородными ионами на вершине ряда и шестью на конце верхнего ряда. Состав такого кристалла будет:



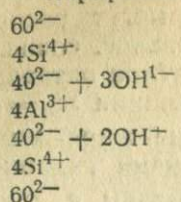
формула, относящаяся обычно к мусковиту. Подобный же случай с тальком даст



что определяет биотит.

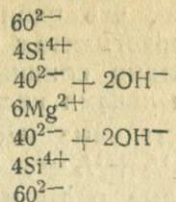
Пиррофиллит, тальк, мусковит и биотит имеют следующий порядок атомных плоскостей вдоль псевдогексагональных осей:

Пирофиллит

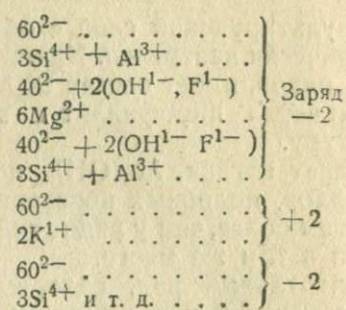
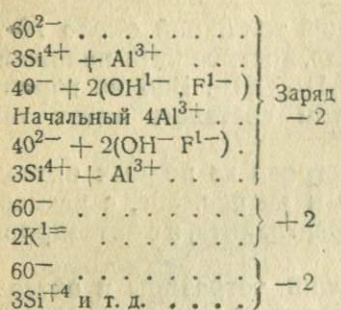


Мусковит

Тальк



Биотит



Проверка предполагаемых структур производилась сравнением наблюдаемых и вычисленных интенсивностей отражения X-лучами от кристалла. Расчеты были сделаны даже для 18-го порядка отражения (от 100). Наблюдаемые интенсивности были получены путем визуального сравнения 4-х фотографий фуксита, совершенно идентичных, применяя время экспозиции в 15, 90, 300 и 960 минут. Высчитанные интенсивности были получены из формулы:

$$J = \text{const. } A,$$

где

$$A = \sum A_n e^{2ni(hy_1 + ky + lz_1)} \dots \dots \dots (1)$$

было взято для всех атомов в ячейке.

1. Объединяя группы таких атомов, как $4O^{2-} + 2(OH^{1-}, F^{1-})$ в зависимости от одного параметра, можно ограничиться только тремя параметрами

$$u, z_1 \text{ и } z_2.$$

Дав гидраргилитовому ряду толщину, найденную для него в гидраргилите, и предполагая тетраэдр правильным со стороной = 2,60 Å, как вообще в силикатах, были предсказаны параметры: $z_1 = 0,055$, $z_2 = 0,165$ и $u = 0,137$.

Амплитуда имеет выражение

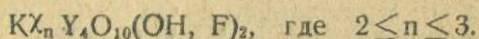
$$\begin{aligned}
 A = &2A_{Al} + (-1)^{1/2} A_k + (A_{Si} + A_{nl}) \text{Cos } 2nl_u + \\
 &6A_o (\text{Cos } 2nl_{z_1} + \text{Cos } 2nl_{z_2}) \dots \dots \dots (2),
 \end{aligned}$$

где l имеет значение от 2 до 36.

Было найдено, что значения A^2 согласуются с наблюдаемыми интенсивностями для предсказанных значений параметра. Наилучшее согласие было получено для значения $\mu=0,135$. Вычисленные интенсивности константа в уравнении (1) даны для произвольного значения 0,015. Общее согласие между вычисленными и полученными данными удивительно и приводит к утверждению предположенного строения.

Структура слюды представляет собой интересный вариант типов плотной упаковки, наблюдаемой для больших ионов в кристаллах. Два центральных ряда из O^{2-} , OH^{1-} и F^{1-} ионов составляют плоскости плотной упаковки с тремя сферами в гексагональной ячейке с гранью $5,2 \text{ \AA}$, соответственно в положениях 00 , $2/3$, $2/3$, и $2/3$ $1/3$ относительно осей 120° . Наружные слои, однако, состоят из кислородных ионов, занимающих 3 из 4-х положений плоскостей плотной установки, с 4-мя сферами в той же единице с гранью $5,2 \text{ \AA}$.

Описанная структура приводит к общей формуле для слюды, а именно:



X — представляет катионы с координационным числом 6 (Al^{+++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Mn^{+++} , Ti^{++++} и т. д.).

Y — катионы с координационным числом 4 (Si^{4+} , Al^{3+} и т. д.).

n — может иметь несколько значений между 2 [гидраргилитовые слои] и 3 (полный октаэдральный слой). K^+ может замещаться частичной Na^+ и в некоторых случаях Ca^{++} .

Приведенная формула достаточно хорошо удовлетворяет опубликованным анализам слюды.

Распределение различных ионов X и Y должно быть таким, которое удовлетворяет общим условиям электростатической валентности.

Клинтонит или хрупкая слюда имеет подобную структуру. Слои имеют двойной заряд, аналогично слюде, и скрепляются друг с другом ионами Ca^{++} , вместо ионов K^+ .

Возникающее более сильное притяжение сближает слои друг с другом. Расстояние между соседними слоями = $9,5 - 9,4 \text{ \AA}$, вместо значения $9,9 - 10 \text{ \AA}$ для слюды. Общая формула $CaX_n Y_4 O_{10} (OH, F)_2 \cdot 2 \leq n \leq 3$ определяет для минералов талька, пирофиллита, слюды и хрупкой слюды физические свойства, соответственно с исследованной структурой.

Чтобы разорвать, отделить друг от друга псевдогексагональные слои, необходимо преодолеть сильную связь между $Si-O$, $Al-O$ и т. д. Но легко можно отделить

слои друг от друга, в вертикальном направлении; при этом происходит раскалывание у всех минералов.

В тальке и пирофиллите слои электрически нейтральны и удерживаются друг с другом уменьшенными электрическими силами. Эти кристаллы, следовательно, очень мягки, приближаясь по мягкости к кристаллам графита.

Чтобы отделить слои в слюде, необходимо разорвать связи одновалентных ионов K^+ . Таким образом слюда не так мягка, тонкие пластинки довольно эластичны. При отделении слоев в хрупкой слюде необходимо преодолеть связи двухвалентных ионов Ca^{++} . Этот минерал тверже остальных и ломок, а не эластичен, как предыдущие.

Порядок твердости совпадает с определением ее по шкале Мооса: тальк и пирофиллит 1—2, слюда 2—3, хрупкая слюда 3,5—6.

Применяя те же методы исследования, что и при изучении слюды, удалось определить структуру хлоритов — группы минералов, морфологически однообразных, но существенно различных по своему химическому составу. Описание их структуры дано ниже.

Данные, полученные из лауэграмм и осилограмм образцов пеннина и клинохлора, с составом, приблизительно соответствующим формуле $Al_2Mg_5Si_3O_{16}(OH)_8$, указывают на моноклинную структуру, где $a = 5,2 - 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,2 - 9,3 \text{ \AA}$, $c = 14,3 - 14,4 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 50'$, содержащую две молекулы, как указано ранее. Решетка, очевидно, центрирована по (001), пространственная группа — C_{2n}^3 .

Большое сходство в значениях a и b у этих минералов и слюды указывает на то, что и эти кристаллы состоят также из тетраэдрических и октаэдрических слоев.

Состав приводит к тому, что в единичных размерах вдоль оси c имеется два тетраэдрических и два полных октаэдрических слоя — так же, как в брусите. Теперь мы ожидаем, что по закону две грани составляющего слоя кристалла будут эквивалентны, так как если бы они не были эквивалентны, слои имели бы тенденцию к искривлению, и одна грань была бы вогнута, а другая — выпукла, а эта тенденция не может быть обычно преодолена относительно слабыми силами, действующими между смежными слоями. Такой характер симметрии находится у слоев почти всех известных слоистых структур — слюды, хрупкой слюды и т. п., брусита, гидраргилита, хлористого кадия, молибденита и модификации А полторных оксидов редких земель. Возможно, что каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ представляет собой исключение.

Очень большое сходство в размерах октаэдрального слоя гидраргилита $Al(OH)_3$ с $b = 5,07 \text{ \AA}$, $a = 8,65 \text{ \AA}$ и полного слоя кремневых тетраэдров с $a = 5,03 \text{ \AA}$, $b = 8,71 \text{ \AA}$ (как

в тридимите и β -кристобаллите) показывает, что асимметричный слой, состоящий из двух указанных (см. рис. 31), будет иметь незначительную тенденцию к искривлению, которая может преодолеваться силами, действующими между слоями.

Такая структура для каолинита (различные модификации которого будут отличаться способом расположения слоев) была, соответственно предположению, подтверждена наблюдениями Handrich'a, нашедшего значение для d_{001} около 7,1 Å.

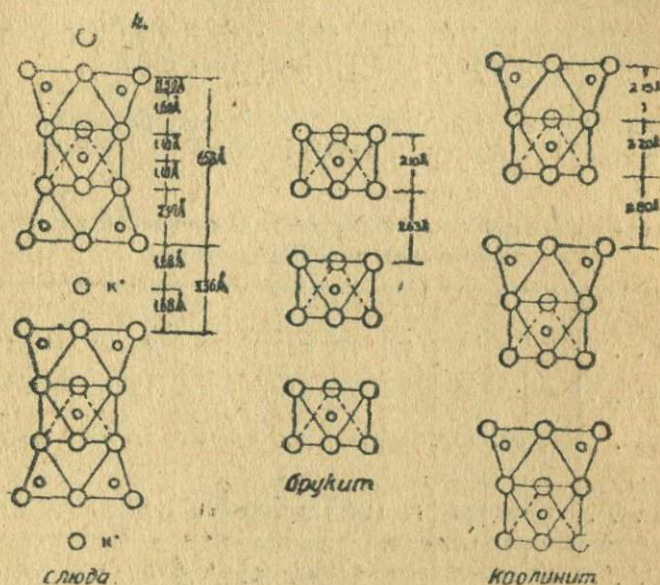


Рис. 31.

Несуществование магниевого аналога каолинита объясняется большими значениями основных перемещений в слоях брусита которые являются причиной искривления слоев типа каолинита.

Хлориты состоят из перемежающихся слоев слюды и брусита, как показано на рис. 32 (стр. 197). Каждый из этих слоев симметричен. Алюминиевые тетраэдры достаточно расширяют тетраэдральные слои, чтобы позволить им удобно разместиться в полном тетраэдрическом слое, как в биотите. Замещение Al^{3+} на Si^{4+} дает слоям слюды результирующий отрицательный заряд как в слюде, так и в хрупкой слюде. Это компенсируется перемежающимися слоями брусита, каждый из которых, благодаря замещению Al^{3+} на Mg^{2+} , имеет результирующий положительный заряд, и который играет ту же роль, что K^{1+} и Ca^{2+} в слюде и в хрупкой слюде.

Предполагая, что все атомы в слое имеют одну и ту же Z-координат последовательность атомов, нормальных к (001), дается четырьмя параметрами с предполагаемыми значениями

$$z_1 = 0,080, z_2 = 0,230$$

$$z_3 = 0,425 \text{ и } u = 0,190.$$

Относительные интенсивности отражений различных порядков от (001) определяются затем по следующей формуле для амплитуды:

$$A_{001} = 6A_{\text{Mg, Al}} \{1 + (-1)\} + 8A_{\text{Si, Al}} \{[\text{Cos } 2nlu + 12A_0] \text{Cos } 2\pi lz + \text{Cos } 2\pi lz_2 + \text{Cos } 2\pi lz_3\}.$$

В таблице даны значения для $A^2/1600$, рассчитанные по этой формуле вместе с наблюдаемыми относительными

Таблица сравнения с наблюдаемой и высчитанной интенсивности отражения от (001) пеннинна

Порядок отражения . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Наблюден. . .	4	40	60	80	40	0,5	10	1,5	1,5	10	0,5	7	0,2
Вычислен. . .	37	38	69	55	30	0,9	8,4	0,9	1,5	16	0,9	12,5	0,3
Порядок отражения . . .	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Наблюд. . . .	4,5	0	6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	1
Высчит. . . .	3,4	0	3,9	0,1	0,0	0,8	0,0	0,5	0,8	0,0	0,0	0,0	0,7

Условия эксперимента были таковы, что отражения первого порядка были слабы.

интенсивностями отражений 26 порядков от (001), полученными путем визуальных сравнений 4 рентгенограмм (изготовлены на K_α излучении молибдена), полученных при одинаковых условиях, за исключением времени экспозиции, которая была в пределах от $8\frac{1}{2}$ минут до 1050 минут. Результаты сравнения графически показаны на рис. 33. Согласованность превосходна и подтверждает предполагаемую структуру. Эта согласованность моментально исчезает при изменении одного из параметров против первоначального значения на столь малую величину, как 0,001.

Структура приводит к общей химической формуле $X_m Y_4 O_{10}(\text{OH})_8$, где $4 \leq m \leq 6$.

В действительности $m=6$ в громадном большинстве хлоритов, которые содержат только полные октаэдральные слои. При $m=4$ кристалл будет иметь тот же состав, что и каолинит. Вполне вероятно, однако, что структура описанного ранее каолинита более стабильна, и что значение m никогда не приближается вплотную к этому нижнему пределу. Составляющие Y_4 ионы с координационным числом 4 изменяются в пределах между Si_2Al (как в пеннине и клинохлоре) и Si_2Al_2 (в амезите). Нижний предел определяется законом электростатической валентности. Вне этого могут быть ионы

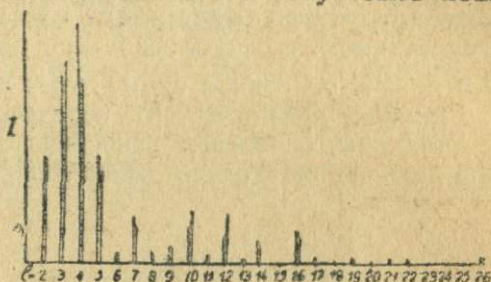
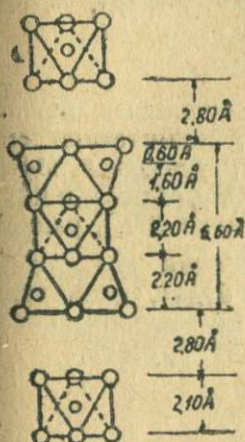
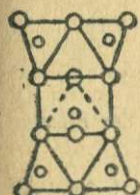


Рис. 33.



хлорит

Рис. 32.

кислорода и с очень низким значением для $\Sigma S_i = 1,5$. При $m=6$ составляющие X_m ионы с координационным числом 6 изменяются в пределах между Mg_5Al и Mg_4Al_2 с Fe^{2+} и Mn^{2+} , иногда частично замещающими Mg^{2+} , и Fe^{3+} , замещающим Al^{3+} .

Существование гексагональных слоев тетраэдров и октаэдров в хлоритах соответствует их предполагаемой псевдогексагональной природе. Существование слоев, не связанных вместе анион-катионной связью, объясняет их способность легко раскалываться.

Хлориты не так мягки, как каолинит и тальк, благодаря тому, что их слои имеют попеременные положительные и отрицательные заряды. С другой стороны, здесь отсутствует искривление пластинок, хотя они не столь эластичны, как в слюде, где благодаря влиянию магниевых ионов связываются смежные слои это явление отсутствует.

Наличие слоев слюды приводит к существованию хлоритов с такими же фигурами удара и давления, как и в слюде; это объясняется также и тем, что слюда и хло-

риты часто образуются вместе, и что слюда (в частности крупки слюды) легко переходит в хлориты. Очевидно, могут существовать следующие кристаллы, содержащие слои слюды и брукита. Обознач в слои слюды через M^- , заряженный слой брусита через B^+ и слой магниевых ионов через K^+ , последовательность структур

Слюда	$M^- K^+ M^- K^+ M^- K^+ M^- K^+$
Переходная	$M^- K^+ M^- B^+ M^- K^+ M^- B^+$
Хлорит	$M^- B^+ M^- B^+ M^- B^+ M^- B^+$

определяет, как может образоваться переходная между слюдой и хлоритом. Давая для M^- и B^+ химический состав $[Mg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]^-$ и $[Mg_3Al(OH)_6]^+$, указанная переходная структура будет иметь состав: $KMg_8Al_3Si_6O_{20}(OH)_{10}$ и будет иметь междуплоскостное расстояние (001), равное $24,3 \text{ \AA}$, — т. е. равное сумме этих расстояний для слюды и хлорита. Хлорит-брукит переходные будут, возможно, нестабильны, благодаря непосредственному соприкосновению двух положительно заряженных слоев брусита.

ЛИТЕРАТУРА

к „Обзору основных работ по кристаллохимии“

- Goldschmidt V. M. „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente“ VII и VIII (1926—27).
 Magnus A. Zts. f. anorgan. Chemie 124, 288 (1922).
 Wasastjerna I. A. Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I, 38, 1923 г. 23 стр.
 Grimm, H. G. Zts. phys. Ch. 98, 1921, 353.
 „ Handbuch der Physik 23, 1926 и 24, 1927 г. 591.
 „ und Wolf H. Zts. phys. Chem. 119, 1926, 254.
 „ Sommerfeld A. Zts. f. Physik 36, 1926 г. 36.
 „ Biltz W. Zts. f. anorg. Chem. 145, 1925 г. 63.
 Fajans K. Verh. d. D. Phys. Gesel. 21 1919 г., 549, 709.
 „ und Herzfeld Zts. f. Phys. 2, 1920 г. 309.
 „ Zts. f. Kristallogr. 61. 1925 г. 18.
 „ Naturwissensch. 11. 1928 г. 165.
 „ Zts. f. Krist. 66. 1928. 321.
 Born H. Verh. d. D. Phys. Ges. 21. 1919 г. 13.
 „ und Heizenberg. Zts. f. Phys. 23. 1924 г. 388.
 Hund F. Zts. f. Phys. 34. 1925, 833.
 Bragg W. H. Phyl. Mag. 2. 1926. 258.
 L. Pauling. Journ. Am. Chem. Soc. 49. 1927 г. 763. 50. 1928 г. 1039.
 51. 1929 г. 1010. 53. 1931 г. 1367.
 L. Pauling. Zts. f. Kristal. 67. 1928 г. 377. 69. 1928 г. 35.
 Zachariasen W. Zts. f. Kristal. 80. 1931 г. 137.
 E. Rabinowitsch und Thilo E. Zts. f. phys. Chem. Ab. B. 7. 1930 г. 284.
 Roth W. A. und Becker G. Zts. f. Phys. Chem. Ab. A. 159. 1932 г. I.

- A. E. v. Arkel. *Physika* 4. 1924 г. 286.
- A. Reis und Z. Zimmermann. *Z. f. Phys. Chemie* 102. 1922 г. 298.
- Reis A. *Z. f. Physik* 1. 1920 г. 204.
- E. Friederich u. Sittling H. *Z. f. anorg. Chem.* 143. 1925 г. 293; 144. 1925 г. 169; 145. 1925 г. 251.
- M. Born. *Atomtheorie des festen Zustandes*. Leipzig 1923 г.
Probleme der Atomdynamik. Leipzig. 1926 г.
- P. W. Clarke. *The Data of Geochemistry*. U. S. A. Geol. Surv. Bul. 770. 1925 г.
- Ewald P. P. *Kristall und Röntgenstrahlen*. Berlin. 1923 г.
- Wichoff R. W. g. *The structure of Crystals* 1911 г. New-York.
 The analytical expression of the results of the theory of space groups 1931 г.
- W. H. a. W. L. Bragg. *X-rays and kristallstructure*.
- Compton E. *X-rays and Elektronen*. 1927 г.
 По частным вопросам о константах, параметрах решеток отдельных кристаллов мы отсылаем читателей к книге:
- Ewald P. u. Herman P. „*Strukturberichte 1913—1928**“, изд. Akad. Verl. M. B. H. Leipzig. 1930 г. 1—818.
- В заключение приведем лишь ряд основных работ по исследованию структур силикатов:
- *-Кварц и β -кварц. W. H. Bragg a. Gibbs R. E. *Proc. R. Soc. (A)* 109. 1925 г. 405.
 R. W. g. Wichhoff. *Am. J. Sci.* 11. 1926 г. 62.
- β -Кварц и β -кристобаллит. R. E. Gibbs. *Pr. R. Soc. (A)* 113. 1926. 381 и 110. 1926 г. 443.
- Циркон. H. Vegard. *Norske Vid. Akad, Sur.* 1925 г. *Phil. Mag.* 1926 г. 1151. *Zts. f. Krist.* 67, 1928 г. 482.
 W Binks *Min. Mag.* 31. 1926 г. 176.
- Оливин. W. L. Bragg a. Brown G. B. *Zts. f. Kr.* 63. 1926 г. 538.
 Гарнет. Henzer G. *Zts. f. Hr.* 63. 1926 г. 157; 69. 1 28 г. 308.
- Берилл. W. L. Bragg a. West. J. *Pr. Roy. Soc. A.* 111. 1926 г. 691.
- Хризоберил. W. L. Bragg. a. Brown G. B. *Pr. Roy. Soc. A.* 110. 1926 г. 34. *Zts. f. Krist.* 63. 1926 г. 122.
- Мончиксит. G. Brown a. West J. *Zts. f. Kr.* 66. 1927 г. 154.
- Фенакит. W. L. Bragg. *Pr. R. Soc.* 113. 1927 г. 612 Bragg, W. L. a. Zachariassen W. H. *Zts. f. Krist.* 72 1930 г. 518.
- Серия кондродита. W. H. Taylor a. West. J. *Pr. Roy. Soc. A.* 117. 1928 г. 517 Penfield a. Howe. *Zts. f. Krist.* 23 1894 78.
 P. Geiger. *Geol. Und Arsbou.* 20. 1926 г. 4 Harsen E. S., H. H. Bauer and Berman *Am Min.* 13. 1928 г. 350.
- Норберит. W. H. Taylor a. Weist J. *Zts. f. Krist.* 70 1929 г. 461.
 Диопсид. V. Warren and W. L. Bragg. *Zts. f. Krist.* 69. 1928 г. 163.
- Силлимонит и муллит W. H. Taylor. *Zts. f. Krist.* 68. 1928 г. 503.
 R. W. G. Wichhoff *Am. J. Sci.* 11. 1926 г. 459.
- Тоназ. H. Pauling *Pr. Nat. Ac Wash.* 14 1928 г. 603. N A Alston a. West J. *Pr. Roy. Soc. A.* 121. 1928 г. 358. *Zts. f. Kris.* 69. 1928 г. 149.
- Тщпы полевого шпата. P. Machatschki C. *Min. A.* 1928 г. 97.
 О изотропии кристаллов типа полевого шпата:
 Schrebold H. *Bruno Festschrift.* 1931 г. N Jb. *Min. A.*
- Слюда. C. Mouguin. *Con. rand.* 186. 1928; 879 1131.
 L. Pauling *Pr. Nat. Ac. W.* 16. 1930 г. 223.
- Ультрамарин. P. H. Jaeger. *Akad. Anster. Vers.* 32. 1929 г. *Trans. Farad. Soc.* 25. 1929 г. 320.
- Тремолит, амфибол, хризотил, серпентин и асбест.
 Warren B. *Z. f. Krist.* 72. 1929 г. 42. 72 1929 г. 493. Gosner B. *Z. f. Krist.* 60. 1924 г. 368 Kunitz W N Jb. *Min* 60 A. 1929. 171. V. Warren a. Bragg W. L. *Z. f. Krist.* 76. 1930 г. 210.
 Anderson H. V. a. Clark G. *Ind. eng. Chem.* 24. 1929 г. 924.
- Цмаунит и ставролит. St. Naraiy-Szabo. *Z. f. Krist.* 71. 1929. 103.
 G. H. Cardoso. *Ber. Säch. Ges.* 80. 1928 г. 165.

- Анальцит. W. H. Taylor. Z. f. Krist. (в печати). J. W. Gruner.
Z. f. Krist 68 1928 г. 363.
- Евстатит. B. Warren a. Modell D. Z. f. Krist. 75. 1030. 1.
- Автофинит. B. Warren a. Modell D. Z. f. Krist. 75. 1930. 161.
- Хлориты и каолиниты. H. Pauling. Pr. N. Ac. W. 16. 1930. 578.
Ross a. Kerr. Geolog. Surv. 1930 г. 151.
- Мусковит. Jackson W. a. West S. Z. f. Krist. 76. 1930 г. 211.
- Содалит, гельвит, натролит, скополит и давинит;
H. Pauling Z. f. Krist. 74. 1930 213. Pr. Nat. Ac. W 16. 1930 г. 453.
- Нефелин. Eitel W. u. Trömel G. CBe. f. Min Jahr 1929 г 415.
Eitel W. Die Naturwls. 18. 1930 г. 1019. Bannister F. A. Miner.
Mag. 134. 1931. 569.

О заполнении пространства атомами (ионами) и о природе литосферы¹

(Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Beilage B. LVII, A p. 1119—1130, 1920)

Уже давно существует стремление в физико-химических исследованиях найти закономерные соотношения между стремлением атомов занять определенное пространство и фактическим состоянием твердых веществ.

Со времени исследований Н. Schrödera и Н. Корр'а почти все новые исследования были направлены к отысканию соотношения между объемами веществ, составляющих общее тело, и потребностью пространства (Raumbedarf) отдельных атомов, входящих в него.

За последнее время вопросы этого рода были систематически разрабатываемы в длинном ряде работ В. Бильтцем. Его исследованиям мы обязаны необычайно большим количеством точных определений физических констант химически чистых веществ.

Важность постановки вопроса, при условии существования простых суммарных соотношений в потребности пространства твердых веществ, заставляет посвятить некоторые замечания геометрическим основам проблемы.

Рассмотрим задачу для особенно простого случая, именно для ионов двойного соединения формулы AX, т. е. примерно таких веществ, как NaCl или MgO.

Исследование измерений решетки таких веществ нам показывает, что расстояния между центрами тяжести отдельных ионов в первом приближении суммарно слагаемы, как эффективные радиусы отдельных ионов.

Две следующие таблицы (из „Геохимических законов распределения элементов“ VIII, 71, 1927) объясняют эти соотношения; они содержат атомные расстояния флуоридов, хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов, окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов щелочноземельных металлов, поскольку эти соединения обладают структурой типа NaCl.

Рядом с числами атомных расстояний (расстояний между центрами тяжести атомов) приведены (жирным шрифтом) разности этих расстояний, для определения степени приближения к чисто суммарным соотношениям.

¹ Перевод В. В. Щербины.

При точно суммарных соотношениях разности расстояний были бы постоянны как для всех горизонтальных рядов, так и для всех вертикальных столбцов.

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb
F	0,020	0,290	2,310	0,354	2,664	0,151	2,815
Δ	0,546	—	0,504	—	0,475	—	0,471
Cl	2,566	0,248	2,814	0,325	3,131	0,147	3,286
Δ	0,179	—	0,167	—	0,154	—	0,148
Br	2,745	0,236	2,981	0,312	3,293	0,141	3,434
Δ	0,280	—	0,250	—	0,232	—	0,229
J	3,025	0,206	3,231	0,294	3,525	0,138	3,663

	Mg	Δ	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba
O	2,104	0,297	2,401	1,172	2,573	0,193	2,766
Δ	0,490	—	0,442	—	0,431	—	0,418
S	2,594	0,249	2,843	0,161	3,004	0,180	3,184
Δ	0,132	—	0,113	—	0,109	—	0,104
Se	2,726	0,230	2,956	0,157	3,113	0,175	3,288
Δ	—	—	0,216	—	0,211	—	0,205
Te	i	—	3,172	0,152	3,324	0,169	3,493

i — несоизмеримые структуры.

Если мы будем сравнивать не линейные атомные расстояния, а третьи степени этих расстояний, которые соответствуют атомным объемам, то степень приближения к чисто суммарным соотношениям значительно ухудшится.

Отмеченное наблюдение, что расстояния между центрами тяжести кристаллообразующих единиц показывают в первом приближении суммарные соотношения, послужило основанием для предположения, что кристаллы могут рассматриваться как упаковка соприкасающихся друг с другом шарообразных атомных сфер (Atom-Bereiche). Каждое „атомное расстояние“ согласно этому обозначению представляет собой сумму двух „атомных радиусов“. Такое представление о кристаллах, как об упаковке шарообразных атомных сфер, было впервые высказано В. Л. Бреггом. Подразделение „атомного расстояния“ на „атомные радиусы“ требует знания по крайней мере одного единственного „атомного радиуса“. Таким образом можно, зная, например, кислородный радиус, определить ту же величину для серы, селена, теллура.

Определение исходной величины принципиально может быть проведено таким образом, что условно делится пополам

расстояние между двумя одинаковыми атомами. Благодаря тому, что кристаллические постройки, которые лежат в основе вычислений, взаимно сравнимы и соизмеримы, этот путь выдвигает обстоятельство, которое не было учтено при первых вычислениях Брегга.¹ Брегговские "радиусы" поэтому не имеют непосредственно физического значения, как это будет видно из дальнейшего.

Впервые Вазастьерна² при помощи оптических данных дал правильное определение радиусов щелочных металлов, щелочноземельных металлов, галогенов и элементов кислородотеллуrowого ряда, т. е. ионов кристаллической решетки типа хлорида натрия.

Радиусы этого типа были определены автором для большого числа элементов в различных ионизированных состояниях, на основе чисел Вазастьерны для фтора и кислорода. Паулинг³ опубликовал с точки зрения волновой механики теоретическое обоснование подобным значениям радиусов. А. Феррари⁴ на основе данных автором радиусов вычислил для ионов действительные удельные веса.

Исследование кристаллических структур дает возможность рассматривать суммарные соотношения для атомных расстояний. Спрашивается, возможно ли эти суммарные соотношения распространить и на молекулярные объемы.

Мы не видим при этом объяснении влияния температуры (термическое расширение), но это влияние не велико сравнительно с порядком величины эффекта, который мы будем разбирать.

Для исследования проблемы суммарности атомных объемов (иначе — ионных объемов) наиболее пригодно такое кристаллическое вещество, в котором по крайней мере один вид образующих единиц (Bausteine) геометрически относится к плотнейшей шаровой упаковке (или кубу с центрированными гранями или гексагональной упаковке).

Вопрос зависит далее от соотношения величин отдельных типов образующих единиц (Bausteine), так как, повидимому, часто один тип образующих единиц занимает промежуточное пространство между наиболее плотно упакованными образующими единицами другого типа. Мы можем наш анализ, например, произвести на кристаллах типа хлористого натрия или мышьяковистого никкеля.

При рассмотрении кристаллов типа хлористого натрия, исследуем прежде всего влияние величины ионов на молекулярный объем. Следующие изображения показывают плоскости куба элементарной ячейки. Для примера возьмем бромистые: литий, натрий, калий и рубидий.

¹ Впервые это замечательно проделал Н. G. Grim m. Geiger-Scheel's Handbuch der Physik. 22, 501 (1926).

² J. A. Wasastjerna. Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I. 38 (1923).

³ L. Pauling. Journ. Am. Chem. Soc. 49, 765 (1927).

⁴ A. Ferrari. Nuovo Cimento. IV, 1 (1927).

Нам известно, что в бромистом литии молекулярный объем определяется только через объем бром-иона и что у бромидов других щелочных металлов с возрастающим радиусом металлического иона наблюдается расширение постройки, при чем бром-ионы, которые в бромистом литии в плотнейшей упаковке соприкасались друг с другом, в бромистом натрии друг от друга оттеснены.

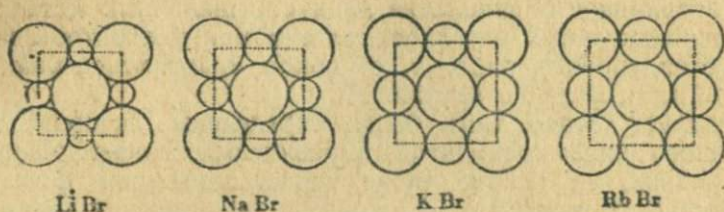


Рис. 1.

Мы видим, что в бромистом литии ионы лития занимают только промежуточные пространства в упаковке ионов брома и что при этом в этой соли объем лития не входит в рассмотрение, так что не может быть и речи о том, что объем бромистого лития складывается из суммы объемов лития и брома, взятых в отдельности.

Хотя ион лития занимает в кристалле совершенно определенный объем, тем не менее он лежит полностью в промежуточном пространстве, которое при плотнейшей упаковке шаров бром-иона и без того имеется. В молекулярный объем бромистого лития таким образом не входит соответственная часть объема лития. То же относится и к иодистому литию.

Наоборот, во фтористом литии литий уже производит незначительное оттеснение фтор-ионов друг от друга, как это показано на рис. 2. Это изображение показывает, что ионные расстояния во фтористом литии немного меньше, чем сумма предположенных ионных радиусов лития и фтора.

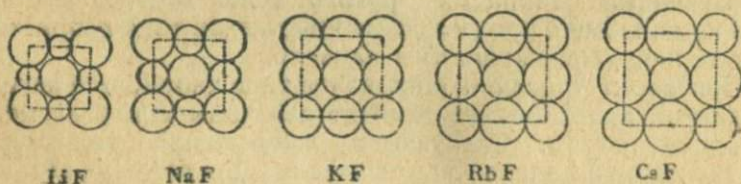


Рис. 2.

На рис. 2 представлены элементарные кубы LiF , NaF , KF , RbF , CsF для демонстрации, как зависит степень заполнения пространства от соотношения величин анионов и катионов, достигая минимума у KF при одинаковых радиусах обоих ионов.

Из предположения, что проведенные числовые значения эффективных радиусов (Wirkungsradien) ионов верны — действительно нет причины сомневаться в правильности этих чисел, — можно прийти к следствию, что во фтористом литии можно для лития приписать небольшую часть молекулярного объема; наоборот в бромиде и иодиде эта часть равна нулю; из этого вытекает неизбежное заключение, что молекулярный объем простых кристаллических соединений невозможно получить путем простого сложения их компонентов. Аддитивность атомных расстояний (соответственно, ионных расстояний) и аддитивность атомных (соответственно, ионных) объемов, как части молекулярных объемов, друг с другом не сравнимы. Только при совершенно особых геометрических условиях по отношению к относительным величинам кристаллообразующих единиц для обоих компонентов могла бы одновременно быть в силе аддитивная закономерность.

Мы могли бы привести аналогичные доказательства и для ряда других соединений, как, например, соединений галогенов и щелочей, или соединений двувалентных металлов с элементами вертикального ряда кислород-теллур. Так, в молекулярном объеме селенида-магния, часть, занимаемая магнием, равна нулю, то же относится к марганцу в селенистом марганце или кальцию в теллуриде, так как, например, кальций заполняет лишь промежуточные пространства в упаковке ионов теллура.

Если бы молекулярный объем можно было бы получить, суммируя объемные значения компонентов, то мы должны были бы иметь в третьей степени суммы атомных расстояний; если бы расстояния были бы прямо суммарны, то эта суммарность была бы первой степени. Правильно измеренные расстояния (ср. табл. 1) обуславливают приближенно (но не точно) второй случай, когда аддитивность при более высоких степенях, чем первая, становится более правильной. Поэтому мы рассматриваем степень заполнения пространства в кристаллах типа NaCl таким образом, что большая часть общего пространства фактически заполнена (по нашим представлениям, шарообразными) ионами.

В плотнейшей упаковке большие шары занимают 74% пространства (это относится, разумеется, для правильной упаковки с центрированными гранями так же, как и для гексагональной).

В двойном соединении, составленном упаковкой шаров двух различных величин, получается большая плотность упаковки, чем в случае одного вещества атомов (или ионов), заполняющих пространство (со взаимным соприкосновением шаров двух веществ).

Соединение AX типа хлористого натрия показывает плотнейшее заполнение пространства, когда

$$R_A : R_X = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

Тогда кристаллообразующие единицы X заполняют 74% пространства, а А — 5%, общего объема.¹ Этот случай представлен приблизительно на примере бромистого лития и селенистого магния.

Соединение AX типа хлористого натрия обладает наименьшим заполнением пространства, если оба типа кристаллообразующих единиц равны между собой, т. е. $R_A = R_X$. Тогда для каждого слагающего вещества заполнение пространства составляет всего лишь 26% общего объема. Эти случаи приблизительно наблюдаются у фтористого калия и окиси стронция.

Степень заполнения пространства, с принятием упаковки шарообразными ионами, зависит также в большой степени от относительных величин отдельных типов ионов; отдельно при одном и том же структурном типе хлористого натрия меняется степень действительного заполнения пространства между 52% и 79% общего пространства.

Если же мы будем рассматривать ионы отдельных веществ, то обнаружим большие радиусы, преимущественно у анионов; маленькие радиусы, наоборот, — у катионов, при чем радиусы быстро уменьшаются с возрастанием положительного заряда.²

Отсюда следует, что для громадного количества кристаллов гетерополярных неорганических соединений, анионы занимают гораздо большее пространство, чем катионы. Брегг³ поэтому правильно заметил, что ряд изученных им силикатов представлял в существенной части упаковку, состоящую из атомов кислорода, связанных расположенными между ними катионами.

Преобладающая часть объема, которая в кристаллических структурах заполняется анионами, определяется исследованием объемно-процентной части доступного нашим вычислениям внешнего слоя литосферы. Мы будем вести пересчет для литосферы на основе известных чисел Вашингтона:

	весовые %	объемные %
O	46,59	62,46
Si	27,72	21,11
Al	8,13	6,44
Fe	5,01	1,93
Mg	2,09	1,84
Ca	3,63	1,93
Na	2,85	2,66
K	2,60	1,13
Ti	0,63	0,28

¹ В молекулярном объеме соединения AX эти 5% не могут получить выражения, потому что атомы А расположены в промежуточном пространстве между атомами X.

² Ср. таблицу радиусов в моей работе: *Ber. d. D. Chem. Ges.* 60, 1270 (1927).

³ W. Bragg, *Proc. R. Soc. A.* 144, 469 (1927).

Из этих чисел мы можем вычислить потребность в пространстве кристаллообразующих отдельных веществ твердой земной коры, так как рассматриваем отдельные атомы как шары и приписываем атому каждого вещества тот определенный радиус, который у атомов данного вещества встречается вообще в обычных гетерополярных соединениях.

Кислород мы будем рассматривать как двувалентный отрицательный анион с радиусом 1,32 Å; радиус кислорода, определенный исследованиями в различных окислах и в различных солях кислородных кислот, хорошо согласуется со структурными эмпирическими наблюдениями, а также с данными, касающимися кислородного иона в силикатах. Во всяком случае в первом приближении он совпадает с наблюдаемыми атомными расстояниями.

Выбирая радиус кислорода = 1,32, мы не хотим утверждать, что кислород в силикатах находится в форме типичного иона (по настоящему характер соединения должен был бы стоять между ионными и гомеополярными соединениями),¹ но наблюдаемые в действительности расстояния соответствуют приблизительно ионному радиусу кислорода.

Кислород—единственный и важнейший анион в литосфере; другие в количественном отношении важные элементы выступают как положительно заряженные ионы, например, как положительно заряженный атом в комплексных образованиях.

Четырехвалентные и положительные—кремний и титан, трехвалентный и положительный—алюминий, двухвалентные и положительные—железо², магний, кальций, одновалентные и положительные—натрий и калий.

Следующая таблица (стр. 208) дает радиусы, которые легли в основу вычислений, и объемно-процентные количества ионов отдельных веществ, вычисленных как проценты шарообразных ионов, фактически вполне заполняющих пространство.

Расчет показывает совершенно превосходящую долю кислорода в составе твердой земной коры. Более $\frac{2}{10}$ пространства, занятого фактически атомами в породах и доступной нам литосфере, приходится на долю кислорода. Мы можем поэтому литосферу в отношении заполнения пространства рассматривать как упаковку³ кислородной

¹ О природе различных типов соединений ср. напр. прекрасные положения Гримма в монографии об атомной химии. Geiger-Scheel's Handbuch d. Physik. 24 (1927).

² Так как соединения двухвалентного железа в неразложившихся силикатных горных породах должны преобладать над соединениями трехвалентного железа; при точных же подсчетах должны быть сосчитаны отдельно ферро- и ферри-ионы.

³ Важно замечание, что обозначение „упаковка“ употребляется не только как обозначение „плотнейшей упаковки“. Так кварц, тридимит и кристобаллит не являются „плотнейшими упаковками“.

	Радиус	Объем- ные %
O	1,32 Å	91,77
Si	0,39	0,80
Al	0,57	0,76
Fe	0,82	0,68
Mg	0,78	0,56
Ca	1,06	1,48
Na	0,98	1,60
K	1,33	2,14
Ti	0,64	0,22

100,01

составной части, как это показал Брегг для некоторого числа силикатов, алюминатов и окислов.

Тем не менее следует отметить, что изучаемая нами верхняя часть литосферы в химическом отношении не представляет среднего состава земных силикатов, но только часть этих силикатов, обогащенную легкими выделениями магматических остаточных растворов. Глубинная часть литосферы в химическом отношении, вероятно, более родственна по среднему составу каменным метеоритам. Поэтому представляется интересным вычислить объемно-процентную часть ионов отдельных элементов для среднего состава такого метеорита.

Для этого вычисления мы положим в основание цифры Г. П. Меррилла.¹ Мы вычисляем по числам Меррилла сначала атомные проценты, затем объемные проценты, при чем принимаем во внимание только силикатные минералы, не обращая внимания на присутствие примеси из фазы железа-никкеля или железо-сульфидной фазы. Мы вычисляем, так сказать, метеоритную силикатную фазу, исключив никкельистое железо и троилит.²

	Атомные %	Объем- ные %
O	58,75	90,81
Si	17,30	0,69
Al	1,21	0,15
Fe	5,47	2,04
Ni	0,17	0,05
Mg	15,16	4,83
Ca	1,16	0,93
Na	0,76	0,48
	99,99	99,98

¹ G. P. Merrill. Am. Journ. Sc. 27, 469 (1909).

² В геохимической литературе было за последние годы опубликовано утверждение, что силикатные метеориты почти не содержат серы; это утверждение основано на определении среднего состава, при чем та же самая сульфидная фаза была пересчитана на 100% силикат. В среднем силикатные метеориты содержат едва 5% сульфидной фазы.

Таким образом и вычисление силикатных метеоритов показывает доминирующее преобладание кислорода в заполнении пространства; и также здесь более $\frac{9}{10}$ всего действительно заполненного пространства принадлежит кислороду.

Мы можем поэтому всю литосферу рассматривать как упаковку кислорода, которая связывается покоящимися в ней катионами. Удельный вес плотнейшей упаковки шарообразных кислородных ионов (радиуса— $1,32 \text{ \AA}$) равен 2,03. Этот удельный вес изменяется с введением в эту упаковку катионов. Влияние катионов вытекает из следующего. Прежде всего включение катионов действует в смысле увеличения удельного веса, при чем катионы частично занимают пространства, не заполненные кислородной упаковкой; при этом получается, что катионы сами по себе, вследствие их слишком небольшого радиуса, обладают большим удельным весом (если не считать промежуточного пространства), чем большие и относительно более легкие ионы кислорода.

Однако, строение большинства веществ катионов дает повод думать, что часть катионов определенно раздвигает ионы кислорода, так что действует в смысле уменьшения удельного веса. Такое раздвигание во многих случаях влечет к принципиальному изменению упаковки кислородной части.

Плотнейшая упаковка шарообразных ионов кислорода может без раздвигания принять только такие катионы, размер которых не превосходит определенной границы. Плотнейшая упаковка, состоящая из „п“ кислородных ионов, может принять „п“ катионов максимального радиуса $0,54 \text{ \AA}$, равно „2п“ катионов максимального радиуса $0,29 \text{ \AA}$. Первые окружены шестью кислородными ионами, вторые—четырьмя.

Литосфера, состоящая из силикатов и окислов, является в физическом отношении существенно кислородной упаковкой. Образование этих чудовищных объемов кислорода вызывается наличием залегающих между ними катионов, заряды которых создают равновесие всей постройки и которые все же по отношению к действительному соответствию пространства играют только совершенно подчиненную роль.

Поэтому мы по праву литосферу могли бы назвать оксисферой.

G. Gerland's, Beiträge zur Geophysik XV, I, 38—50 (1926).

Задачей геохимии является, с одной стороны, количественное определение химического состава земного шара, с другой стороны—установление законов, по которым происходит распределение отдельных элементов.

Таким образом задачи и методы работы геохимии тесно соприкасаются с рядом других дисциплин.

Для разрешения вопроса о количественном химическом составе земного шара необходимы не только аналитический материал, охватывающий все вещество земли, т. е. горные породы, морскую воду, атмосферу, но и сравнительные исследования вещества метеоритов, а также сопоставление астрофизических данных о составе других небесных тел и геофизических данных о распределении фаз внутри земли. Вопрос о количественном составе земли требует далее объяснения условий равновесия отдельных видов атомов, поскольку относительная частота (Häufigkeit) отдельных элементов может быть объяснена различной степенью устойчивости атомов.

Будем ли мы изучать геохимическое распределение элементов, характер этого распределения, например, между атмосферой и литосферой, распределение одного элемента между разного рода горными породами или между отдельными минеральными видами одной горной породы, — из самой задачи следует, что мы должны рассматривать историю геологического развития соответствующего комплекса, уделяя особое внимание химическим и физическим свойствам, составляющего его вещества. К этому нужно добавить влияние биохимических процессов на геохимическое распределение вещества, при чем местом особенно интенсивного обмена веществ между живой и мертвой природой является область, заключенная между литосферой и атмосферой; значение этой области как биосферы было выдвинуто главным образом В. И. Вернадским.

Методы работы и проблемы геохимии простираются на большую часть естественных наук—от астрофизики и теоретической физики в область геолого-минералогических дисциплин вплоть до биологии. Здесь же следует указать на то важное обстоятельство, что не только чистая наука принимает участие в задачах и методах работы геохимии, но и прикладное знание, техника, стоит в тесной связи с ней. Так, все учение о месторождениях, изучение геологического нахождения рудных и нерудных минералов представляет особую ветвь геохимии—геохимию полезных ископаемых; с другой стороны, геохимия черпает богатый материал о поведении руд при процессах плавления и выше-

¹ Перевод Н. В. Тагеевой.

лачивания из технического опыта, изучение же технически важных металлических сплавов оказало большое влияние на физико-химическое исследование магматических пород.

Несмотря на обширность области геохимии и разнообразие отдельных проблем, разрешение которых стоит на очереди, можно все-таки уже в законченном виде обрисовать основные черты общих задач ее и наметить пути к разрешению поставленных вопросов.

Проблемы геохимии могут быть разделены на два основных отдела. Первый отдел охватывает вопросы об общем составе земного шара и в дальнейшем устанавливает связь этого состава со строением солнечной системы и всей вселенной; эти вопросы сводятся, в конце концов, к проблеме происхождения элементов и различной устойчивости отдельных видов атомов.

Второй основной отдел геохимических проблем касается вопросов о законах, которые управляют распределением первоначального вещества между отдельными частями тела земли, так, например, вопроса, почему калий сосредоточен главным образом в силикатовой оболочке, никкель — преимущественно в железном ядре, водород — в гидросфере. Эти вопросы о распределении элементов согласно законам дифференциации материи могут быть, в свою очередь, разделены на группы, соответственно той историко-геологической эволюции, которую мы устанавливаем для физико-химических явлений в земном теле.

Наиболее древним процессом дифференциации мы должны принять разделение первоначального газообразного тела земли на жидкие расплавы и газообразную оболочку; затем разделение жидкого расплава на несколько только отчасти взаимно смешивающихся расплавов. Такими расплавами, как на это указывают имеющиеся петрографические и геофизические данные, а также результаты изучения метеоритов, являются следующие три фазы: во-первых, железные расплавы, состоящие преимущественно из металлического железа, затем сульфидные расплавы, состоящие главным образом из моносульфида железа, и, наконец, силикатные расплавы, состоящие преобладающе из кремнистых солей легких металлов.¹ Оболочка паров являлась „первичной атмосферой“ (Uratmosphäre) этого земного тела, охватывавшей состав современной атмосферы и жидкое вещество гидросферы.

Если принять для прошлого земли планетозимальную гипотезу Чемберлена (Chamberlin), то согласно ей наши современные гидросфера и атмосфера не являются прямыми потомками первоначальной атмосферы, а происходят

¹ Г. Тамман (G. Tamman) с точки зрения физической химии обосновал и доказал экспериментально возможность такого распределения на три жидкие фазы.

от вторичных газообразных продуктов земного шара. В пользу этого взгляда может быть приведен целый ряд данных.

Согласно такому первоначальному основному разделению земного шара на фазы, мы можем распределить химические элементы, соответственно их размещению в четырех главных фазах, на четыре основные группы, именно: на сидерофильные элементы, которые были сосредоточены главным образом в железном расплаве, халькофильные, которые собрались преобладающе в сульфидном расплаве, литофильные элементы, вошедшие преимущественно в силикатный расплав, и, наконец, атмосферные элементы, которые, вследствие своей летучести или благодаря образованию легко подвижных соединений, вошли в газообразную оболочку.

Второй стадией геохимической эволюции является кристаллизация расплавов, в особенности силикатного расплава, которая приводит к образованию твердых горных пород. Подобные кристаллизационные процессы ведут к дальнейшей дифференциации материи, в зависимости от того, принимают ли данные элементы участие в первой сравнительно скудной кристаллизации соответствующих расплавленных масс, принадлежат ли к количественно преобладающим кристаллическим видам, или же сосредоточиваются в последних остатках расплава. Наиболее достоверно нам известен процесс последовательной кристаллизации силикатного расплава, образующего литосферу—эту каменную оболочку, единственную непосредственно доступную нам часть твердого земного шара.

Как третью стадию развития мы рассматриваем все разнообразные изменения, которые происходят в составе литосферы после затвердевания силикатного расплава. Сюда относятся прежде всего разнообразные изменения минералогического состава под влиянием водных растворов, а так же обменные процессы литосферы с атмосферой; последняя состоит из сгущенной гидросферы и газообразной собственно атмосферы. Сюда же относятся многообразные и важные обменные процессы литосферы, атмосферы и биосферы, которые принимают большое участие в современном распределении вещества, как это особенно подчеркнул В. И. Вернадский. Так, большая часть существующего теперь свободного кислорода атмосферы могла образоваться за счет расщепления углекислоты первоначальной атмосферы растительными организмами. И в настоящее время еще вещество земного шара и его оболочки находятся в состоянии энергичной дифференциации. Найти общие законы, которым подчиняется прежнее, современное и будущее развитие этих превращений материи, является задачей высокого научного и практического значения.

Чтобы пояснить на нескольких примерах сущность предлагаемых вопросов, следует кратко остановиться на некоторых задачах и достижениях современного геохимического знания.

Во-первых, мы затронем некоторые вопросы, связанные с первоначальным составом земного шара. Изучение относительной частоты отдельных химических элементов, определяемой их распространенностью в силикатовых породах земной поверхности, приводит к известному правилу Оддо и Харкинса (Oddo и Harkins), о том, что элементы с четным атомным номером (числом зарядов ядра) обычно более часты, чем элементы с нечетным числом зарядов ядра, и следовательно, например, барий встречается чаще, чем лантан, титан—чаще, чем ванадий. Это правило, как известно, подтверждается изучением метеоритов и находит свое выражение при попытках вычисления количества элементов в пространственных атмосферах на основании спектральных данных, как это имело место в известной работе С. Х. Пайнэ (С. Н. Payne). За исключением существующих отношений в группе благородных газов, причина которых еще не ясна,¹ так же, как за некоторыми еще очень малыми исключениями, кроющимися вероятно в недовольности аналитического материала, правило Оддо и Харкинса о господстве элементов с четным атомным номером представляется общим законом, управляющим количественными соотношениями элементов в космосе. Что это правило не является простым селекционным принципом, устанавливающим преобладание четных элементов в случайных нам доступных породах, может быть доказано тем, что группа элементов лантана и лантанидов (редкие земли), которые химически и геохимически представляют пример глубокой связанности, превосходно подтвердили правило Оддо—Харкинса, при изучении соответствующих минералов посредством рентгеноспектрографического метода анализа.

Вторым важнейшим законом, касающимся первоначального состава земного шара, является эмпирическое правило о том, что элементы высокого атомного веса (большого числа зарядов ядра) в общем более редки, чем таковые с более низким атомным весом (меньшим числом зарядов ядра). Это правило относится не только к силикатным породам земной поверхности, но также к метеоритам и, повидимому, ко всей вселенной, насколько можно судить о составе звезд на основании астрофизических данных. Космические тела малых размеров несколько отклоняются от этого закона вследствие того, что их малая сила притяжения не может воспрепятствовать уходу наиболее легких видов атомов, и, благодаря этому обстоятельству, самые

¹ Астон (T. W. Aston) указывает на то, что редкость благородных газов на земле может быть объяснена планетозимальной гипотезой.

легкие виды атомов оказываются в сравнительно малых количествах. Это должно быть принято во внимание при заключении, что частота элемента в первом приближении связана обратной зависимостью с числом зарядов, при чем частота элемента изменяется приблизительно обратно пропорционально высшим степеням числа зарядов ядра и, именно, во многих случаях седьмой степени.¹

Сравнительный цифровой материал может быть получен, конечно, только путем рассмотрения геохимически равноценных элементов, как, например, циркония и гафния, иттрия и лантанидов, кремния и циркония. Этот закон, о связи между числом зарядов ядра и частотой элементов, относится не только к веществу земли, но также к метеоритам и звездным атмосферам. Этот закон может быть наглядно изображен графически, при чем изменения логарифмов концентраций и числа зарядов ядра элементов в первом приближении имеют линейное изображение, и если одна прямая линия представляет частоту четных элементов, то, согласно правилу Оддо и Харкинса, вторая ей параллельная линия изобразит частоту нечетных.

Такая закономерность концентраций элементов имеет однако ряд исключений, из которых отнюдь не все могут быть объяснены недостаточностью аналитических данных о составе материи. Существуют элементы, которые распространены в гораздо большей степени, чем следовало бы согласно общему закону распределения, избыточные элементы (*abundante Elemente*), как я их назвал; это прежде всего — железо и никкель. С другой стороны, имеются элементы, которые гораздо более редки, чем это следовало бы по указанному принципу, их я называю дефицитными элементами (*defiziente Elemente*); наиболее яркий пример представляют три стоящих рядом элемента: литий, бериллий и бор.

Эти три элемента гораздо более редки на поверхности земли, чем можно было бы ожидать согласно их положению в системе,² и это не может быть объяснено каким-либо химическим селекционным принципом, так как все три элемента типичные литофилы и к тому же сосредоточены обычно в легких остаточных расплавах силикатовых пород и поэтому должны были бы быть наиболее часты на поверхности земли. Поразительная редкость этих элементов не ограничивается следовательно только поверхностью земли, но должна быть еще более резко выражена для всего земного шара. Она устанавливается также и изучением метеоритов и астрофизическими данными.

¹ Доклад автора в Норвежской Академии 22 января 1926 года, в котором рассматривается „дефицитность“ лития, бериллия и бора.

² Особенно поразительна редкость „четного“ бериллия; отношение его атомного веса к числу зарядов ядра также отклоняется от других четных элементов.

Материалы, приведенные в работе С. Х. Пайнэ, а также данные, относящиеся к солнечной атмосфере, которыми я обязан любезности проф. А. Фовлера (A. Fowler), указывают, что эти элементы могут находиться в исключительно малых количествах в светящихся атмосферах небесных тел. Это приводит меня к заключению, что редкость элементов лития, бериллия и бора по сравнению с другими элементами низкого атомного веса кроется в строении их атомов и недостаток их может происходить, благодаря уже первоначальному редкому возникновению их при процессах построения или расщепления атомов, или обусловлен тем, что уже существовавшие атомы лития, бериллия и бора позже исчезли, образовав более тяжелые виды атомов или же распавшись.¹ Ряд важных геохимических вопросов связан с изучением отдельных частей, образовавшихся после распределения фаз на три жидких расплава и одну газообразную фазу. Железная фаза ядра земли недоступна нам непосредственно;² представления о составе этой фазы могут быть получены только по коэффициенту распределения в системе: силикатовый расплав—железный расплав, или при помощи аналогии с железной фазой метеоритов. Распределение элементов между четырьмя фазами в основных чертах уже выяснено, оно обуславливается прежде всего их взаимным сродством; условие растворимости и летучести, при участии нескольких веществ, играет также важную роль. Геохимическое распределение элементов (в основных чертах) следует простому правилу, состоящему в том, что группа литофилов охватывает преимущественно такие элементы, электроположительные ионы которых имеют строение благородных газов (восемь оболочек), к халькофильной группе относятся элементы, ионы которых имеют восемнадцать оболочек. Сидерофилами являются элементы, имеющие минимальные значения на кривой атомных объемов и занимающие на ней положение, промежуточное между двумя первыми указанными видами атомов; атофилы это — элементы, которые приурочены к максимальным значениям кривой атомных объемов.

Зависимости между строением атома, физико-химическими свойствами и геохимическим характером элемента дали возможность предсказывать до сих пор неизвестные факты: так, с большой вероятностью могло быть установлено, что молибден является весьма типичным сидерофилом и может быть встречен в метеоритах. После того как было сделано

¹ В связи с этим вопросом нужно упомянуть, что геологически — старые бериллиево-алюминиевые минералы имеют некоторое до сих пор невыясненное содержание гелия.

² Включение металлического железа в вулканических породах не имеет генетической связи с железным ядром земного шара. Они образовались из соединений железа, благодаря чисто местным восстановительным процессам.

это заключение, Э. Клювер и Т. Барт (E. Klüver und Barth) вскоре обнаружили (химически и рентгеноспектрографически) молибден, ок. 0,001% в метеоритах из Мукероппа и Коахуилы. Таким же образом было предсказано, что элементы 43 и 75 должны находиться преимущественно в рудах платиновых металлов — заключение это подтвердилось открытием мазурия и рения Бергом (Berg), Ноддаком (Noddack) и Такке (Taske). Из теории геохимического распределения можно заключить, что марганец, содержание которого в некоторых метеоритах приписывалось никкелевому железу, связан не с никкелевым железом, а главным образом с сульфидом кальция и марганца — ольдамитом, что и было установлено анализами метеоритов из Индарха и Моца.¹

Многочисленные важные вопросы связаны с элементами, образующими преимущественно сульфидные соединения — с халькофильными элементами. Мы знаем об их свойствах, благодаря тем магматическим сульфидным фазам, которые при охлаждении силикатового расплава выделились в самостоятельные горные породы, а также изучая технический процесс плавления. Особенно важно было бы установить количественное соотношение халькофильных элементов путем точного анализа сульфидных масс метеоритов. До сих пор подобному исследованию препятствовала высокая стоимость этого материала. Нужно надеяться, что, благодаря открытию гигантских метеоритов в Адрасской пустыне Северной Африки и метеоритного кратера Аризоны, можно будет доставить необходимый материал.

С атмосфильными элементами связан также ряд интересных и практически важных вопросов. Так, по имеющимся данным систематического геохимического анализа, весьма вероятно, что три галоидных элемента: хлор, бром и иод, являются атмосфилами, в противоположность литофилу фтору, и что эти элементы были сосредоточены в первоначальной газовой оболочке земли. При сгущении гидросферы хлор и бром в большей своей части были захвачены морской водой; судьба же и история иода остается отчасти еще неясной. Благодаря серьезным исследованиям Т. Фелленберга (Th. v. Fellenberg) о распространенности иода, выясняется, что в настоящее время в круговороте иода играют важную роль подвижные равновесия между содержанием иода в атмосфере и почве. Мне кажется вероятным, что содержание иода в почве и горных породах объясняется адсорбцией соединений иода из атмосферы. В таком случае первичные магматические породы должны быть очень бедны содержанием иода — заключение, которое может быть проверено непосредственным исследованием, так как техника определений иода, благодаря Фелленбергу, достигла большого совершенства. Содержание кислорода

¹ Неопубликованные исследования Института автора.

в атмосфере ставит также перед геохимиком важную еще неразрешенную проблему. Как уже указывалось выше, свободный кислород мог образоваться главным образом за счет углекислоты при жизнедеятельности растений. В то время как жизнедеятельность растений, связанная с образованием кислорода, в настоящее время ограничена, благодаря небольшому содержанию углекислоты в атмосфере, другие геохимические процессы, уменьшающие содержание кислорода в атмосфере (именно, процессы окисления при выветривании горных пород), протекают непрерывно и в больших размерах. В первичных магматических породах железо обычно находится в двухвалентной форме (вспомним о равновесной системе железной и сульфидной оболочек), в продуктах выветривания и в образующихся из них осадочных породах оно большею частью находится в трехвалентной форме, связанное с кислородом;¹ этот окислительный процесс должен непрерывно уменьшать содержание кислорода в атмосфере, а между тем численно соответствующий приток кислорода в атмосферу до сих пор не наблюдался.

Из четырех главных геохимических фаз наиболее важной по количеству связанных с нею вопросов является литосфера, силикатная оболочка земли. Каменная оболочка земли имеет также важное значение и в отношении техники, так как содержащиеся в ней вещества составляют главную материальную основу человеческой культуры.

Я уже показал, что распределение элементов литосферы следует общим законам, сущность которых заключается в распределении отдельных видов атомов и ионов между различными кристаллическими видами литосферы.

Разграничение элементов на сидерофилов, халькофилов, литофилов и атофилов, распределение на жидкие и газообразные фазы, происходит главным образом согласно чисто химическим свойствам материи, во второй же стадии обособления вещества появляется новый в своей основе принцип дифференциации—это принцип кристаллохимического сродства, так как здесь уже наступает переход в кристаллические фазы, образование правильных пространственных решеток определенного размера.

Распределение отдельных химических элементов между различными минералами (кристаллическими видами), образующимися при охлаждении и дегазировании жидких расплавов, является прямым следствием влияния изоморфии.

Я уже показал, каким образом на основании этого принципа может быть осуществлена последовательная геохими-

¹ Эти количества кислорода навсегда исчезают из атмосферы, в то время как углекислота, связанная с продуктами выветривания, благодаря метаморфизму горных пород, может снова возвратиться в атмосферу.

ческая группировка элементов, в зависимости от их отношения к кристаллическим видам нормальных магм; мы можем различить три геохимических группы элементов, на основании их распределения в этой стадии геохимического развития.

Во-первых, элементы первоначальной кристаллизации (Erstkristallisation), изомерные с двухвалентным магнием (например, в оливине) или с трехвалентным железом (в окисных рудах), такие как никкель, хром, ванадий. Во-вторых, может быть выделена группа элементов главной кристаллизации (Hauptkristallisation), которые изоморфны с составными частями, господствующими в магматических минералах; эти элементы входят в кристаллические виды в весьма рассеянных количествах и поэтому почти никогда не образуют в природе самостоятельных кристаллических видов. Сюда относятся, например, рубидий, который сопровождает калий; стронций, сопровождающий кальций; галлий, сопровождающий алюминий. В третью группу входят многие различные элементы, общим признаком которых является очень малое кристаллохимическое сродство с обычными компонентами магматических горных пород. Эта группа собирается в магматическом маточном растворе, так как ее представители не образуют изоморфных соединений с обычными элементами отчасти потому, что их размеры слишком малы, как у лития, бериллия, бора, отчасти же потому, что их размеры (по отношению к валентности) велики, как у элементов редких земель, урана, ниобия, тантала. Эта последняя группа характерна поэтому для минералогического состава пегматитовых жил и других продуктов магматического маточного раствора.

Еще на многих примерах можно было бы показать, какое большое значение имеет кристаллохимическое сродство при геохимическом распределении элементов во время процессов дифференциации кристаллических фаз. Элементы редких земель, именно — скандий, иттрий и ряд лантанидов — дали первые наиболее близко изученные примеры к познанию этих зависимостей. Вслед за нашими выводами о важном значении влияния кристаллического строения при установлении геохимических законов распределения, последовало систематическое изучение кристаллических структур простых соединений большинства элементов. Эти исследования уже дали объяснение особым законам, касающимся редких земель,¹ совместному нахождению ниобия и тантала и затем общему, до сих пор неизвестному принципу распределения большого числа ред-

¹ Исследование об этом автора вместе с Т. Барт (T. Barth), Г. Люнде (G. Lunde), Л. Томассен (L. Thomassen), Ф. Ульрих (F. Ulrich), опубликованные в 1924—25; см. также Хевеши (Hevesy) — работа о редких землях и группе титана.

ких элементов, принципу „Camouflage“ (маскировки).¹ Некоторые редкие элементы находятся в природе исключительно в состоянии большого рассеяния² в минералах и не имеют видимого стремления к образованию единого минерального вида, как, например, галлий в алюминиевых минералах, гафний в циркониевых минералах. Может быть доказано, что подобное скрывание редких видов атомов в преобладающем количестве более частых видов атомов имеет место, когда кристаллохимические свойства обоих элементов в большой степени сходны. В этом можно убедиться на основании того, что аналогичные простые соединения обоих видов атомов имеют одинаковые кристаллические структуры с очень сходными размерами решеток. Такое сходство становится ясным, если представить размеры решеток отдельных элементов как функции числа зарядов ядра; их значения будут описывать равномерно понижающуюся и повышающуюся цепную линию таким образом, что элементы различных порядковых номеров во многих случаях будут показывать близкие размеры решетки (как, например, двухвалентный свинец и стронций, трехвалентный скандий и четырехвалентный цирконий). Если у двух элементов имеет место такое совпадение размеров, и в то же время они имеют одинаковую валентность, что указывает на сходство в химическом отношении, эти два элемента будут сопровождать друг друга в природных кристаллических видах, и редкий элемент будет, так сказать, скрываться в кристаллическом виде более распространенного, т. е. будет иметь место „Camouflage“. Таким образом, как это только что указывалось, большая часть галлия замаскирована алюминием, гафния — цирконием,³ часть европия (вероятно двухвалентного) стронцием.⁴ Сюда же относится присутствие никкеля в магнезиальных силикатах. Благодаря такому маскированию, некоторые элементы представляются гораздо более редкими, чем это есть в действительности. Судя по располагаемому мною кристаллохимическому материалу, мне кажется вероятным, что значительная часть германия в литосфере может быть замаскирована кремнием.

В то время как первая стадия геохимической дифференциации характеризуется обособлением жидкой и газообразной фазы, вторая стадия — процессами последовательной кристаллизации при охлаждении расплавленных масс, третья стадия охватывает вторичные изменения материи за счет уже застывших горных пород. Нас завело бы слишком далеко рассмотрение здесь подобной мигра-

¹ Доклад автора в Норвежской академии 22. I. 1926.

² В. И. Вернадский ввел понятие о „дисперсных элементах“.

³ Ср. у Хевеш и (G. v. Hevesy), Исследования гафния.

⁴ Неопубликованные работы автора и Барта.

ции вещества и ее закономерности.¹ В этой области имеется огромный материал, касающийся в особенности изучения месторождений; пересмотр его с точки зрения систематической геохимии обещает богатые результаты. Стоит только напомнить о всех наблюдениях над минералообразованием и парагенезисом минералов и, в особенности, над вторичными образованиями рудных месторождений, научная ценность которых была особенно углублена после того, как Шнейдерхен (Schneiderhöhn) ввел применение микроскопа для изучения непрозрачных рудных минералов. Все возрастающий спрос на минеральное сырье, поиски новых источников технически полезных элементов² принесли и теоретической геохимии новые познания.

Познать современное распределение материи земного шара, выраженное закономерными процессами, вот что является целью геохимии. Геохимия — молодая наука, ее ждут еще многие важные задачи, но нашему знанию уже доступно, что распределение элементов обусловлено физикохимическими свойствами отдельных атомов, т. е. свойствами электронных оболочек элементов, в то время как абсолютная частота элементов, какой она является в первоначальном составе земли, определяется свойствами атомного ядра.

¹ Геохимия радиоактивных элементов и относящиеся к этому вопросу проблемы не могут быть затронуты в этой статье.

² Здесь следует напомнить геохимию фосфора и калия.

История металлов семейства железа в природе ¹

[Stahl und Eisen 49, 18, 601 (1929)]

Рассматривая химические элементы, т. е. девяносто основных веществ, из которых построена вся известная нам материя, и сравнивая свойства отдельных элементов и

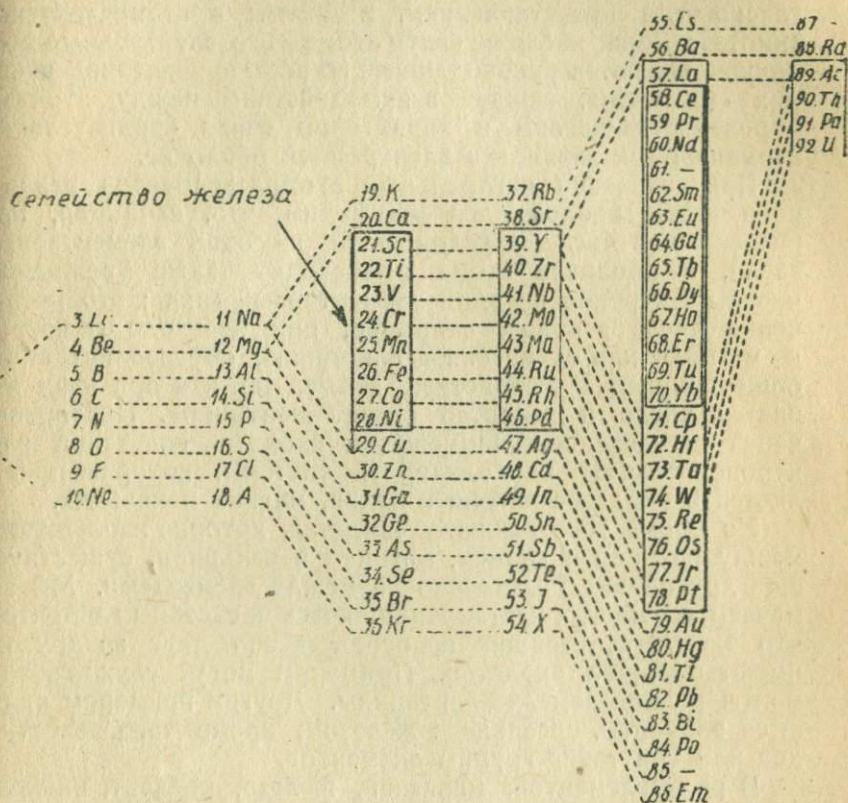


Рис. 1. Периодическая система элементов.

их соединений, мы замечаем определенную родственную связь между различными химическими элементами; мы говорим, например, что хлор, бром и иод в свободном состоянии или в соединении с другими элементами ведут себя одинаково; такая же давно подмеченная родственность наблюдается у натрия с калием. Эта родственная связь привела к установлению „естественной системы“ химических элементов—„периодической системы“ (рис. 1).

¹ Перевод Н. В. Тагеевой.

Мы знаем в настоящее время, что закономерное расположение элементов и периодически правильное изменение их свойств зависит от строения атома. Каждый атом состоит из положительно заряженного атомного ядра, окруженного отрицательными элементарными зарядами-электронами. Число положительных зарядов ядра, в котором сосредоточена значительная часть массы атома, соответствует месту элемента в периодической системе; оболочка нейтрального атома содержит то же число электронов. Согласно этим представлениям, развитым в атомистической гипотезе Бора, внешние части атома—его электронные оболочки—являются руководящими во всех проявлениях внешних сил атома, каждое взаимодействие между атомами определяется числом и характером связи отрицательных элементарных зарядов в электронной оболочке.

При сравнении нейтральных атомов элементов различного числа зарядов ядра мы видим, что, например, при возрастании числа зарядов ядра на один элементарный заряд, в оболочке атома происходит также увеличение числа электронов на один элементарный заряд; это увеличение числа зарядов, например, при переходе от натрия к магнию или от магния к алюминию, обуславливает вообще изменение в свойствах атома, так как при этом меняется число и характер связи электронов. Повторение через определенные промежутки сходных сочетаний электронов создает периодичность системы, которая проявляется в сходстве натрия и калия, магния и кальция.

Но кроме того важного сходства, которое наблюдается между натрием и калием, магнием и кальцием, существует еще другой вид родственности между элементами. Мы замечаем во многих местах периодической системы элементов, что элементы, стоящие непосредственно друг за другом, имеют большое сходство. Примером могут служить элементы редких земель—лантаниды. Другим примером являются элементы, соседние с железом; кроме того известны две или три такие группы элементов.

В ряду элементов: марганец, железо, кобальт, никкель (с порядковыми номерами 25, 26, 27, 28) мы уже не наблюдаем тех простых закономерных изменений свойств, присущих ряду: натрий, магний, алюминий, кремний (с порядковыми номерами 11, 12, 13, 14). Бор (Bohr) первый, а за ним Ладенбург (Ladenburg) обратили внимание на то, что эта кажущаяся приостановка в постепенном развитии свойств атомов зависит от того, что как раз в этом месте периодической системы имеет место перестройка электронов более глубоких частей оболочки атома. Внешняя же часть оболочки, от которой зависят химические свойства материи, не претерпевает изменения.

Группу химических элементов, со следующими друг за другом порядковыми номерами и имеющую общность

своих свойств, мы будем называть семейством элементов. В этом смысле можно говорить о семействе лантанидов, элементов с порядковыми номерами от 57 до 71, таким же образом я предлагаю объединить под названием семейства железа те элементы, которые близки железу по своим свойствам, основанным на сходстве строения атома.

Т А Б Л И Ц А 1

Величина валентностей (за исключением перекисей)

18	Ag	0					
19	K		1				
20	Ca			2			
21	Sc				3		
22	Ti				3	4	
23	V			2	3	4	5
24	Cr			2	3	4	6
25	Mn			2	3	4	6 7
26	Fe			2	3		6
27	Co			2	3		
28	Ni	(1)	2				
29	Cu	1	2				
30	Zn		2				

В этом смысле к семейству железа относятся элементы: титан (порядковый номер 22), ванадий (23), хром (24), марганец (25), железо (26), кобальт (27), никкель (28). Более отдаленное родственное сходство с семейством железа, проявляющееся только до некоторой степени, имеют элементы скандий (21) и медь (29).

Точно так же, как у людей члены одной семьи узнаются по сходству внешних черт, и элементы семейства железа определяются целым рядом общих черт. Прежде всего нужно напомнить химические свойства этих элементов. Всем элементам семейства железа свойственна как в простых, так и в комплексных соединениях, больше чем одна степень валентности. Натрий известен только как одновалентный элемент, магний — двухвалентный, алюминий — трехвалентный, типичные же элементы семейства железа имеют больше, чем одну степень валентности. Чтобы привести общеизвестные примеры этого, стоит только напомнить о двух- и трехвалентном железе, о трехвалентном, четырехвалентном и пятивалентном ванадии или о различных валентностях комплексных соединений кобальта (таблица 1 на стр. 223). Это изменение валентности обусловлено тем, что у элементов семейства железа перестройка внутренней части электронной оболочки связана с перемещением и внешних валентных электронов.

В этих элементах различие в связи между легко отделяющимися валентными электронами и крепко связанными электронами атомного ядра выражено в меньшей степени, чем у предшествующих элементов — натрия и кальция и у последующего — цинка. Поэтому при различных по своему характеру и силе химических воздействиях происходит отделение того или другого числа электронов, при чем ионы приобретают различную валентность, как это было доказано Самуэлем (Samuel).

Если положительно заряженный ион, т. е. катион, образуется благодаря отделению электронов от нейтрального атома, то следовательно его валентность определяется числом отделившихся электронов, остальные же свойства зависят от остова атома. Если этот остов обладает симметричным и плотным строением благородного газа, как, например, ионы калия и кальция, имеющие строение благородного газа аргона, то нормальные ионы бесцветны и не магнитны. При строении атома, не сходном с благородными газами, ионы могут быть окрашены и иметь парамагнитные свойства. Именно эти свойства наблюдаются у элементов семейства железа, как видно из таблицы 2 и рис. 2 (стр. 226).

Ферромагнетизм, столь важный в техническом, но еще мало изученный в физическом отношении, относится, повидимому, также к свойствам, зависящим от строения атома. Ферромагнетизм известен у железа, никкеля и кобальта и их сплавов; он также наблюдается у марганца (примером может служить сурьмяное соединение марганца и Heubler'овские сплавы) и известен у хрома (в хромтеллуриде).

Ионы типа благородных газов, как, например, кальция, натрия, фтора, при взаимодействии друг с другом ведут себя как электрически заряженные шары, поведение которых определяется электростатическими взаимодействиями

ТАБЛИЦА 2

Окраска ионов у элементов ряда от К (19) до Zn (30)

Число валентн.	1	2	3	4	5	6	7
19 К . . .	бесцв.						
20 Са . . .		бесцв.					
21 Sc . . .			бесцв.				
22 Ti . . .			фиол.	бесцв.			
23 V . . .		фиол.	зелен.	голуб.	бесцв.		
24 Cr . . .		голуб.	фиол. зелен.			желт. красн.	
25 Mn . . .		розов. красн.	красн.	зелен.		зелен.	красн. фиол.
26 Fe . . .		бледн. зелен.	бесцв.			красн.	
27 Co . . .		розов. красн.	красн. желт. фиол.				
28 Ni . . .	красн.	зелен.					
29 Cu . . .	бесцв.	голуб.					
30 Zn . . .		бесцв.					

ионов. Ионы семейства железа, не имеющие столь определенно выраженного энергетического состояния, свойственного ионам строения благородных газов, ведут себя более сложно при взаимодействии с другими ионами или атомами; они могут претерпевать, благодаря сравнительно небольшому запасу энергии, изменения, которые не имеют определенного течения. Те же изменения ведут к перемене валентности у одного и того же элемента; они же делают возможным переход определенного количества энергии от элементов семейства железа к другим атомам и молекулам.

Атомы и ионы семейства железа являются кроме того катализаторами при химических процессах, эта особенность их имеет первостепенное значение в техническом отноше-

нии. Я напомним здесь только о каталитическом действии никкеля при гидрогенизации органических соединений, процессе, имеющем первостепенное значение в современной пищевой промышленности; следует также упомянуть о действии комплексных соединений железа, кобальта или никкеля на синтез газообразных горючих веществ, о катализе железа при образовании аммиака по методу Габера или действии окислов элементов семейства железа на образование серного ангидрида из сернистого газа и кислорода, затем на применение хлористого ванадия при получении черной анилиновой краски. Здесь же я напомним об иссле-

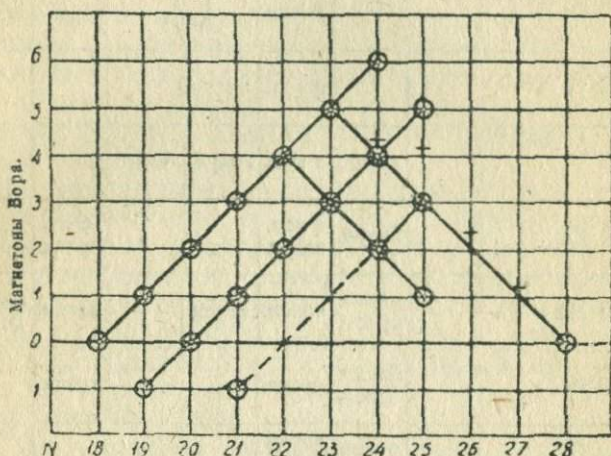


Рис. 2. Парамагнетизм элементов семейства железа (по Стонеру).

N = число электронов.
 \oplus магнитный момент иона.
 \otimes " " " из спектра.

дованиях Баудиша (Baudisch) над системой гидрат закиси железа—кислород. Свидетельством того, что каталитические свойства железных металлов связаны с особенностью строения атома, служит то, что теми же свойствами обладают два семейства элементов, которые по своему строению атома наиболее близки к элементам железа, т. е. семейство палладия и платины.

Особенности химических свойств, связанные со строением атомов или ионов, выражаются не только в соединениях металлов железа с другими элементами, но и в свойствах самих элементов. Химический элемент в жидком или твердом агрегатном состоянии может рассматриваться как химическое соединение отдельных одинаковых атомов. В этом смысле кристалл железа, например, должен рассматриваться как соединение атомов железа, так же как кристалл окиси железа есть соединение железа с кислородом.

Итак мы будем рассматривать свободные химические соединения семейства железа таким образом, что металли-

ческое железо есть взаимное соединение атомов железа, металлический никель — подобное же соединение атомов никкеля, и попытаемся найти выражение для силы такого соединения. Сила химического соединения может быть определена путем измерения той силы, которая должна быть приложена для разложения данного соединения, например, при термическом разложении соединения. Мерой в этом случае для металлического элемента является сумма величин теплоты испарения и теплоемкости нагрева до точки кипения. Сравнение величин точек кипения металлов может до некоторой степени служить мерой прочности связи между

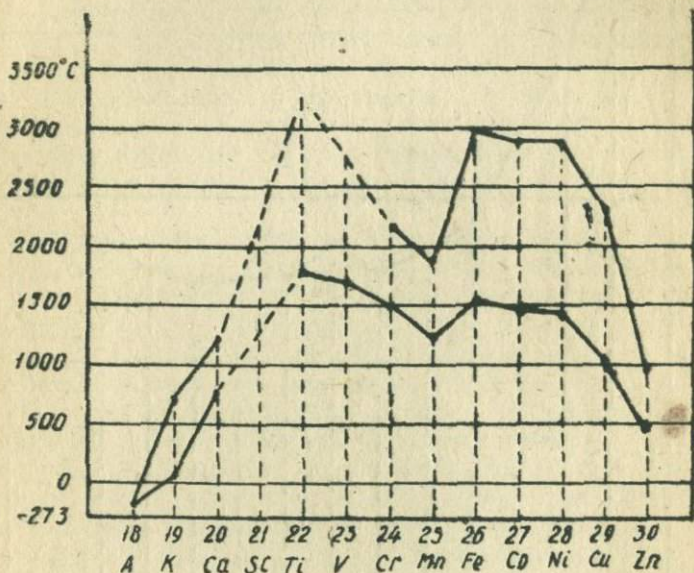


Рис. 3. Силы связи между атомами, представленные в зависимости от точек плавления и кипения. [Заслуживает внимания перегиб у марганца, который выражается также и в атомных радиусах (как подъем)].

атомами; в первом приближении для этого может служить кривая точек плавления (рис. 3). Мы видим, что элементы семейства железа имеют особенно высокие точки плавления и кипения, что является признаком особенно большой прочности связи между атомами.

С другой стороны, величина прочности связи может быть определена, исходя из следующих соображений: взаимное отталкивание отрицательно заряженных электронных оболочек препятствует полному приближению друг к другу двух атомов; чем слабее силы связи этих атомов, тем заметнее выражено это отталкивание. Расстояние между двумя атомами может служить, следовательно, мерой силы связи — при возрастании последней уменьшается это расстояние.

Расстояния между атомами в настоящее время могут быть измерены непосредственно при помощи рентгенокристаллографического метода: половина расстояния между двумя атомами есть так называемый атомный радиус. Изобразив функциональную зависимость полученных таким образом атомных радиусов от порядковых номеров, увидим, что элементы семейства железа в свободном состо-

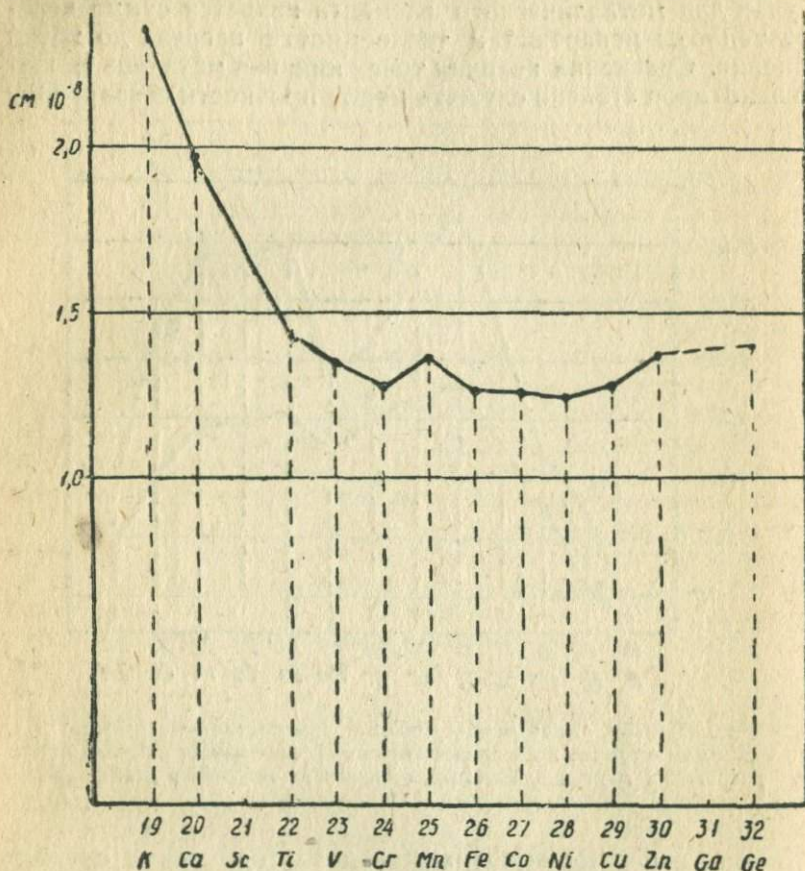


Рис. 4. Атомные радиусы элементов семейства железа.

янии имеют особенно малые расстояния между атомами и следовательно силы связи ионов у них должны быть особенно сильны (рис. 4). Величина силы связи выражается не только в высоких точках плавления и в малых атомных расстояниях у металлов железа, но и в химических свойствах этих элементов, которые вообще гораздо менее изучены в химическом отношении, чем легкие металлы натрия и кальция; сила связи выражается также в большой механической прочности этих элементов.

Все эти свойства, происходящие от сильно выраженной силы связи между отдельными атомами, обуславливают исключительное техническое значение металлов железа. Эти свойства более или менее общи для всех элементов от титана до никкеля, отчасти они еще свойственны и меди; скандий до сих пор не изучен в этом отношении.

Однако технически важными являются не только физические и химические свойства, обусловленные строением атома у отдельных чистых металлов, но и поведение металлов железа в металлических смесях, т. е. в сплавах.

Сравнивая применение чистых металлических элементов с применением их смесей в главных областях металлургической промышленности, мы видим, что особенно важное значение в техническом отношении имеют сплавы. У металлов семейства железа, в частности у элементов ряда от титана или ванадия до никкеля, сплавы имеют подавляюще большее значение по сравнению с чистыми металлами. Применение же чистого хрома, марганца или чистого железа также меньше по сравнению со значением их сплавов.

Поэтому ни для одной из отраслей металлургии изучение сплавов не имеет такого большого значения, как для техники семейства железа. Путем образования сплавов технически важные свойства металлов железа усиливаются и становятся более применимы в современной экономике. Для техники металлов железа необходимо таким образом знание законов образования сплавов. Основой для этой прикладной науки является физико-химическое изучение процессов образования и строения отдельных сплавов, которые могут указать нам, из какого кристаллического вида или фазы состоит сплав. Эта область знания, которую мы можем назвать классическим учением о сплавах, понята во всем ее значении; ограничена и детально изучена собственно только одним ученым — Тамманом (Tammann). В классическом физико-химическом учении о сплавах различаются следующие составные части сплавов: чистые элементы, смешанные кристаллы и химические соединения, при чем опыт показал, что наиболее важными в техническом отношении свойствами обладают смешанные кристаллы.

Технология сплавов железных металлов является поэтому главным образом технологией смешанных кристаллов. Особенного внимания заслуживает то, что сплавы семейства железа имеют особую способность к образованию смешанных кристаллов, как это показали многочисленные исследования сплавов, произведенные преимущественно в лаборатории Таммана. Эта способность к образованию смешанных кристаллов обусловлена, как мы теперь знаем, сходством строения и размеров атомов у элементов семейства железа. Насколько важно в техническом отноше-

нии образование смешанных кристаллов металлов железа — видно из рассмотрения сплавов железа с ванадием, хромом, марганцем, никкелем. Особенно важной задачей изучения сплавов является не только чисто опытное установление влияния присадочных веществ, но и выяснение общих и основных закономерностей этого явления. Должны существовать общие законы, вытекающие из строения атома элементов, от которых зависят свойства смешанных кристаллов и металлических соединений. В настоящее время мы находимся, повидимому, на пути к разрешению этих закономерностей. Мы знаем, что в плавильном искусстве (так как в настоящее время сплавление является еще искусством) важно не весовое количество присадочных, прибавляемых металлов, а количество прибавляемых атомов. Прекрасным доказательством этого является сплав железа с молибденом и вольфрамом. Мы знаем, то для получения с молибденом такого же сплава, как и с вольфрамом, нужно употребить весовое количество молибдена, приблизительно равное половине количества вольфрама, употребляемого для той же цели. Это объясняется тем, что 1 кг молибдена содержит вдвое большее количество атомов молибдена, чем 1 кг вольфрама атомов этого последнего. Каждый отдельный атом молибдена оказывает в сплаве то же действие, что и каждый отдельный атом вольфрама.¹ Чтобы данное весовое количество присадочного материала оказало при прочих равных условиях наиболее сильное действие на сплав, нужно, следовательно, применить в качестве такового металл с наиболее низким атомным весом. Но мы знаем в настоящее время, что еще одно обстоятельство имеет значение при процессе образования металлического сплава. Кристаллическое строение металлического тела, которое в значительной степени обуславливает его механические свойства, зависит от количественного соотношения между атомами и валентными электронами, как выяснено работами Вестгрена (Westgren) и Фрагмена (Phragmén) над сплавами меди, серебра и золота с цинком и алюминия с цинком. Мы знаем, что сплавы железа следуют также этим законам, и можем заключить, что влияние присадочного материала на свойства металла будет тем сильнее, чем больше он будет изменять среднее число валентных электронов и атомов металла. Поэтому уже малые весовые количества веществ с большой валентностью и низким атомным весом должны оказывать соответственно сильное действие на сплавы элементов семейства железа; элементы бор, углерод, азот, кремний, фосфор должны сильно влиять на свойства железных металлов, как это уже давно известно из практики.

¹ Такая эквивалентность молибдена и вольфрама объясняется проявлением лантанидного сжатия. В этом смысле ниобий и тантал, цирконий и гафний должны как атомы оказывать одинаковое действие в сплавах.

При рассмотрении кристаллического строения металлов семейства железа и их важнейших сплавов можно выделить три наиболее важных вида расположения атомов, именно структуры хрома, никкеля и титана (рис. 5).

Обе первые (центрированный и плоско центрированный куб) принадлежат к кубической системе, третья—к гексагональной. С физической точки зрения является целесообразным производить разделение не по внешней симметрии кристалла, а соответственно координатам атомов и числу атомов, окружающих какой-либо один из них. В структуре хрома каждый атом имеет восемь соседних, в обеих других структурах—двенадцать. Весьма вероятно, что кристаллическое строение металлов отличается тем, что некоторое число электронов, вероятно, валентных электро-

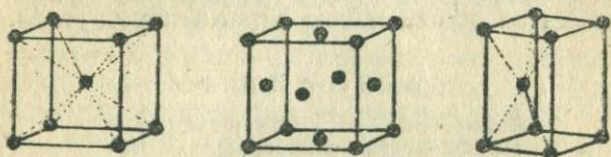


Рис. 5. Важнейшие виды кристаллического строения элементов и смешанных кристаллов семейства железа.

нов, является общим для всей кристаллической постройки, и что в этой общей электронной системе располагаются положительные ионы или подобные им образования.

Принципиально возможно представить каждый элемент семейства железа в каждой из трех названных структур, так как из практики известно, что при сплавлении металлов различных валентностей или различных радиусов могут происходить взаимные переходы в обычных радиусах расположения атомов. Важные наблюдения над закономерностями отклонений точки превращения железа недавно опубликованы Вефером (Wever).

Вопрос о границах распределения трех главных кристаллических видов особенно важен для техники, так как механические деформации при обработке металла зависят главным образом от кристаллических свойств.

Мы сделали краткое обозрение свойств металлов семейства железа в связи с особенностями строения их атома, при чем обратили особое внимание на свойства, являющиеся важными при техническом использовании этих элементов.

Техническая ценность элемента, или экономическое его значение зависит однако не только от его свойств, хотя бы даже высокоценных; необходимо еще одно условие—элемент должен быть в достаточном количестве доступен технике.

Таким образом в истории металлов железа намечается вторая важная для нас глава: мы должны рассмотреть количество и характер распределения этих элементов.

Количественные соотношения в доступной части твердого земного шара — в верхней части литосферы, т. е. в каменной оболочке, могут быть получены вычислением средних цифр из тысячи химических анализов горных пород. При таком расчете собственно рудные месторождения, само собой понятно, не принимаются во внимание. Количества содержащихся в этих месторождениях металлов бесконечно малы по сравнению с общей массой верхней части литосферы. Таким образом, о средних количествах редких элементов мы можем судить, исходя из тех количеств, которые содержатся в обычных горных породах, например, гранитах, базальтах, порфирах, при чем в эти расчеты входят только первичные, т. е. изверженные породы.

Такое вычисление по Кларку (Clarke) дает следующие количества металлов семейства железа, вычисленные в весовых процентах общей массы горных пород (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Количественное соотношение металлов железа в изверженных породах

Порядк. номер	Элемент	Весов. % %
22	Титан . . .	0,63
23	Ванадий . .	0,018
24	Хром . . .	0,038
25	Марганец .	0,096
26	Железо . .	5,08
27	Кобальт . .	0,002
28	Никкель . .	0,019
29	Медь . . .	0,010

При сопоставлении цифр выясняется одна черта, которая свойственна не только элементам семейства железа, но, повидимому, является всеобщей и заключается в том, что элементы, порядковый номер которых делится на два, как, например, титан и железо, обычно существуют в больших количествах, чем элементы, имеющие нечетный порядковый номер, как, например, кобальт или медь.

Далее выясняется экономически важный факт, что степень использования элемента в технике не всегда соответствует количествам этого элемента в доступной части земной коры. Так, ванадий — этот высокоценный, облагораживающий железо элемент распространен почти вдвое большим количестве, чем медь; несмотря на это стоимость его во много раз выше стоимости меди; по количеству добыча ванадия едва достигает тысячной доли добычи меди. Использование металла в технике зависит не только от относи-

тельно большой частоты (Häufigkeit) соответствующего вида атомов, но обусловлена тем, образует ли данный элемент скопления, благодаря природным физико-химическим процессам, и являются ли эти скопления рентабельными при современном состоянии техники.

Нам важно, следовательно, не только изучение количеств металлов семейства железа, содержащихся в горных породах, но и выяснение законов, которым подчиняется распределение отдельных элементов.

Для рассмотрения этих вопросов, мы должны обратиться в далекое прошлое к первоначальной истории земли, когда солнце и планеты представляли газообразную массу, и элементы еще не были обособлены по своим химическим и физическим свойствам. К тому времени, когда вещества еще часть солнечной атмосферы, их химическое состояние могло проявляться лишь в спектрах, испускаемых или поглощаемых атомами этой газовой массы. Благодаря изучению звездных спектров, мы можем почерпнуть более определенные данные о теоретически представляемом начале доступного нам материального мира. Современной астрофизикой установлен важный факт, что, вероятно, все звездные атмосферы являются химически однородными и что видимое различие звездных спектров обусловлено только тем, что температура и плотность этих атмосфер не одинакова у всех звезд. Для нас в настоящем случае является особенно важным то, что все элементы семейства железа найдены в звездных спектрах (включая солнце). Была сделана попытка установить на основании надежных астрофизических данных относительную концентрацию отдельных видов атомов в звездных атмосферах. Особенное значение для нас имеет количественное содержание металлов семейства железа. Таблица 4 дает цифры концентраций отдельных атомов, полученных Пайнэ (Payne), выраженные в количествах атомов:

ТАБЛИЦА 4

Количественные соотношения металлов железа в звездных атмосферах

Порядк. номер	Элемент	Концентр. атомов
22	Титан . . .	0,43
23	Ванадий . . .	0,05
24	Хром . . .	0,29
25	Марганец . . .	0,36
26	Железо . . .	2,5

Мы видим, что эти числа, по крайней мере в отношении порядка величин, не особенно сильно отличаются от соответствующих цифр внешней каменной оболочки земли. И здесь железо является наиболее распространенным элементом этого семейства, и здесь преобладают элементы с четным порядковым номером.¹

ТАБЛИЦА 5
Каменные метеориты

Порядк. номер	Элемент	Весов. %
22	Титан . . .	0,11
23	Ванадий . . .	следы
24	Хром . . .	0,32
25	Марганец . . .	0,23
26	Железо . . .	9,00
27	Кобальт . . .	ок. 0,04
28	Никкель . . .	0,42

Кроме того 15% никкелевого и сернистого железа.

Температуры звездных атмосфер лежат в интервале приблизительно от 3500 до 3000° С. Вместе с понижающейся температурой появляются полосатые спектры химических соединений, как, например, полосы окиси титана.

При понижении температуры звезды или ее планетного спутника до определенной границы наступает сгущение газа, и появляются жидкие фазы.

Вместе с образованием, на ряду с газовыми фазами, жидких фаз наступает обособление химических элементов или их соединений, при чем более летучие вещества, не подвергшиеся конденсации, скапливаются в менее плотной газовой фазе.

Характер и дальнейшая судьба жидкой фазы зависит от количественных соотношений составляющих ее веществ. Если количество неметаллических элементов, например, кислорода и серы меньше количества, соответствующего валентности имеющихся атомов металлов, то должна произойти дифференциация на металлический расплав и неметаллические шлаки. Если имеются значительные количества серных соединений, то на ряду с металлическим шлаковым расплавом образуется еще расплав сульфидов, который обычно получается во время технической обработки сульфидных руд нашего семейства (но без железа). Примеры такого рода мы находим в метеоритах и имеем основания предполагать, что и в земном шаре при его охлаждении и

¹ То же самое, как известно, свойственно составу метеоритов (таблица 5).

переходе из газообразного состояния в расплав выделился из ряда с металлическим и шлаковым еще сульфидный расплав.

Нас интересует далее вопрос, каким образом различные химические элементы распределяются в трех жидких и одной газообразной фазах. Несомненно, что в первичной атмосфере небесных тел сосредоточиваются те элементы, которые в свободном состоянии или в форме соединений являются особенно летучими. В шлаках собираются элементы, обладающие большим сродством к кислороду; таковыми являются прежде всего кремний и легкие металлы, они образуют силикатовый шлак. В сульфидном расплаве сосредоточиваются все те элементы, которые легче связываются с серой, чем с кислородом, как например, медь и свинец. Скопление же отдельных элементов в металлическом расплаве зависит от того, какой металлический элемент является преобладающим. В тех частях вселенной, которые доступны астрономическому изучению, господствующим тяжелым металлом является железо; то же имеет место для земного шара и для всех до сих пор известных видов метеоритов. Итак мы можем судить о том, войдет ли данный элемент в металлический расплав на основании сравнения его поведения с таковым железа, имеет ли он большее или меньшее сродство к сере и кислороду, чем железо, и легко ли растворимы в железе его соединения.

Характер распределения элементов между первичной атмосферой и тремя жидкими расплавами может быть определен при помощи коэффициентов распределения в случае сравнительно разбавленных растворов; таким образом все химические элементы могут быть разделены на:

Сидерофильные элементы, сопровождающие железо в металлическом расплаве. Примерами являются никкель и платина.

Халькофильные элементы, обогащающиеся в сульфидном расплаве. Примеры: медь и свинец.

Литофильные элементы, которые преобладающе входят в силикатовые расплавы. Примеры: магний и алюминий.

Атмофильные элементы, скапливающиеся в газовой фазе. Примеры: водород и аргон.

При таком распределении химических элементов между жидкими и газообразной фазами несомненно должны иметь место равновесные системы; каждый элемент может находиться в заметных количествах во всех трех жидких расплавах и входить со значительной упругостью паров в газовую фазу. Отнесение элемента к сидерофильным или литофильным зависит исключительно от числового значения его коэффициента распределения по сравнению с таковыми других элементов. Коэффициенты распределения какого-либо вещества между четырьмя фазами подвергаются влиянию со стороны других элементов. Поэтому, чтобы

дать наглядную картину, предположим, что состав этих фаз нам известен, принимая во внимание главные составные части, и затем уже будем подробно устанавливать распределение в этих фазах элементов, находящихся в подчиненных количествах.

Химический состав силикатовых шлаков четырехфазовой системы может быть определен при сопоставлении силикатовых горных пород земли и каменных метеоритов. Средний состав всей каменной оболочки земли, по всей вероятности, мало отличается от основных силикатовых пород земли и среднего химического состава каменных метеоритов; она состоит преимущественно из силикатов легких металлов, в особенности магния. Очень важное значение имеет то, что в состав силикатовой массы земного шара входит, несомненно, значительное количество железа в форме силиката окиси его. При сгущении нашей планеты количество кислорода, следовательно, было достаточно для того, чтобы на ряду с легкими металлами и кремнием связать заметное количество железа; это обстоятельство определяет судьбу всех тех элементов, которые входят в состав земли в подчиненных количествах.

Те из них, которые легче связываются с кислородом чем железо, должны, согласно нашим воззрениям, сосредоточиться в силикатовом расплаве,—они являются литофильными, как, например, хром или цирконий; элементы, имеющие меньшее сродство к кислороду и кроме того растворимые в расплавленном железе, должны концентрироваться в железном расплаве,—они являются сидерофильными, как, например, никкель и платина. Таким образом становится понятным, почему железо метеоритов, в противоположность их силикатам, так богато никкелем. Мы можем предполагать, что и в ядре земли, как в железных метеоритах, господствующей составной частью является железо с восьмипроцентным содержанием никкеля. Становится понятной и редкость многих типично сидерофильных элементов на земной поверхности, так как эти элементы уже при первой дифференциации были почти нацело удалены из силикатовых шлаков, как, например, платиновые металлы, которые находятся в значительных количествах в никкелевом железе метеоритов и, вероятно, в ядре земли. Равновесное распределение элемента между силикатовым и железным расплавом не претерпевает изменений и при участии в равновесной системе третьей жидкой фазы,—сульфидного расплава, если сульфиды не достигают в обоих других расплавах заметных количеств. Для простоты предположим, что сульфиды не растворяются в расплавленных силикатах и никкелевом железе, тогда присутствие сульфидного расплава будет влиять только таким образом, что элементы с большим сродством к сере будут переходить в сульфидную фазу, поскольку их сульфиды легко раство-

римы в ней и следовательно будет происходить отделение халькофильных элементов. Такие элементы, как медь, серебро, свинец будут, следовательно, обогащаться в сульфидном расплаве, некоторая часть никкеля перейдет также из силикатового и железного в сульфидный расплав. Сульфидная фаза земли, по нашим данным о сульфидных магмах земли и сульфидных расплавах метеоритов, состоит преимущественно из моносulfида железа, сходного с магнитным колчеданом и триолитом, в расплаве которых затем были растворены сульфиды других элементов. И в этом случае распределение других элементов определяется в зависимости от того, могут ли они вытеснить железо из его сульфидного соединения, и в этом случае железо является так сказать определяющим элементом, по отношению к которому должны рассматриваться свойства всех других металлов.

Распределение элементов между тремя расплавами происходит несколько более сложно, чем здесь представлено, если при более детальном рассмотрении принять во внимание, что сульфиды при температуре первоначальной дифференциации еще значительно растворимы в силикатовом и железном расплавах. В силикатовом расплаве, например, остаются заметные количества сульфидов, которые выделяются только при дальнейшем охлаждении силикатового расплава и, следовательно, подвергаются вторичному отделению, как халькофильные элементы. При рассмотрении элементов семейства железа с этой точки зрения оказывается, что железо, кобальт и никкель в большей своей части сидерофильны. Титан, ванадий, хром и марганец — типичные литофилы. Медь сильно, а кобальт и никкель гораздо менее резко выраженные халькофилы.

Сильное сродство марганца к сере при геохимическом обособлении элементов не проявляется, потому что при переходе марганца в фазу сульфидного железа его сульфид почти не растворим в расплавленном сульфиде железа, а сравнительно гораздо более растворим в основных силикатовых шлаках. Поэтому мы не находим никогда сульфид марганца в природных сульфидных магмах, но встречаем его в сульфиде кальция силикатовых метеоритов, подобно соединению марганца с серой при очистке железа и стали от последних.

Геохимический характер элементов семейства железа при распределении их на три жидкие фазы представлен на рис. 6. Мы видим, что силикатовые породы земли являются обогащенными титаном, ванадием, хромом и марганцем по сравнению с железом, зато эти породы бедны никкелем, кобальтом и медью.

При техническом получении металлов железа или их сплавов, например, при получении железных сплавов из окисных руд, оказывается, что никкелевое железо может

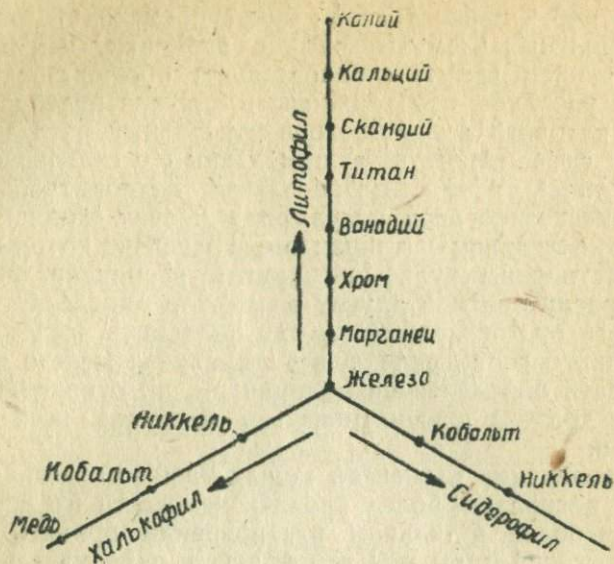


Рис. 6. Геохимическая группировка элементов семейства железа.



Рис. 7. Капельные включения сульфида железа (троилита) в никкелевом железе (наверху), сульфидного железа (троилита) и силиката (оливинна) в никкелевом железе (внизу).

быть получено с меньшей затратой энергии, чем чистое железо. Ряд, расположенный по возрастанию затраченной энергии, имеет следующий вид: железо-никкель, железо, железо-марганец, железо-хром, железо-ванадий, железо-титан; происходит постепенный переход от типично сидерофильных к литофильным элементам.

Возникает вопрос о дальнейшей судьбе элементов семейства железа после того, как уже произошла дифференциация космического тела на три жидкие и одну газообразную фазу. Дальнейший ход развития зависит от величины масс входящих веществ. Если космическое тело настолько мало, что его поле сил притяжения не может произвести пространственного разделения фаз, то после дифференциации получается эмульсия из жидких фаз, при чем одна или две фазы в форме капель плавают в других фазах, вследствие того, что малое поле сил притяжения не может преодолеть трения на границах поверхностей фаз. Такое распределение фаз мы наблюдаем в действительности у некоторых метеоритов, которые являются, вероятно, обломками малых космических тел.

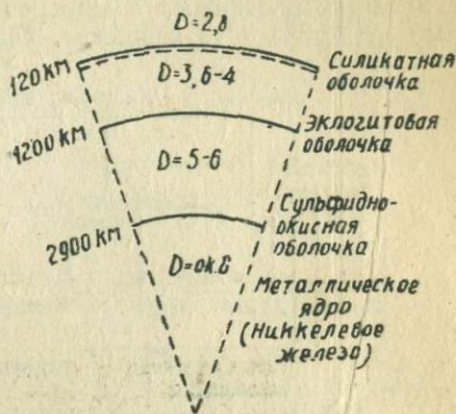


Рис. 8. Схематический разрез земли. На месте сульфидно-окисной оболочки некоторыми предполагается существование смеси из силикатов никкелевого железа.

Если же масса вещества настолько велика, что ее поле сил притяжения может произвести пространственное обособление фаз, то происходит концентрическое их распределение, соответственно плотности, и возникает, как у нашей земли, строение из химически разнородных оболочек, представленное в схематическом разрезе на рис. 8.¹

Таким образом, большая часть технически полезных металлов навсегда скрыта от нас, как, например, большая часть содержащегося в земле кобальта и никкеля.

Наша техника пользуется теми остатками полезных элементов, которые сохранились в силикатной оболочке, и из нее нам доступны преимущественно только те части, которые, благодаря малому удельному весу, скопились в самой поверхностной части земного шара.

¹ Мы обязаны исследованиям Фермора (Fermor) и Эскола (Escola) нашими представлениями о том, что глубокне части силикатовой оболочки находятся в форме особо сжатых фаз (эклогитовые фации).

Рассмотрение причин распределения металлов, используемых в технике, должно прежде всего коснуться тех законов, которые руководят дифференциацией вещества внутри силикатной оболочки. Мы должны вообще разрешить вопрос, какие процессы распределения химических элементов происходят при охлаждении до полного отверждения сложного силикатового расплава. Это может быть сделано на примере силикатового расплава, сходного с габбро (рис. 9).

Один из первых процессов нам уже известен,—это выделение жидкой сульфидной массы из силикатового расплава, состоящей из сульфидов, еще в нем растворенных. В этих сульфидах обогащаются еще раз все типично халькофильные элементы и те вещества, халькофильный характер ко-

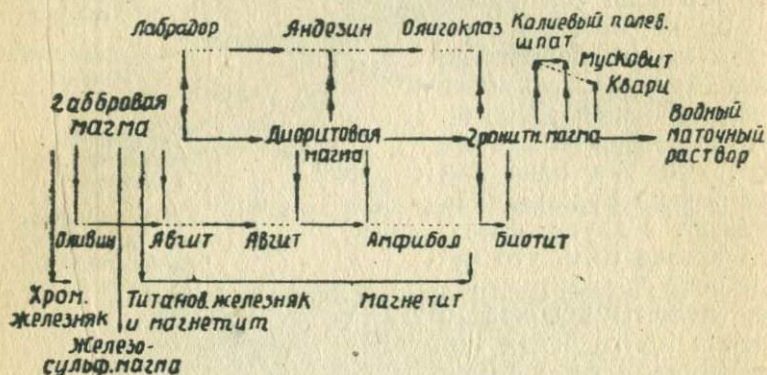


Рис. 9. Дифференциация габбрового расплава при последовательной кристаллизации.

торых выражен сильнее, чем стремление к образованию кислородных соединений. Мы находим, следовательно, в таких сульфидных выделениях скопления халькофильных элементов; такие сульфидные магмы мы знаем, например, в знаменитых Канадских месторождениях никкеля. Месторождения этого типа имеют первостепенное значение для добычи никкеля.

Другие процессы дифференциации, происходящие в силикатном расплаве при его охлаждении, имеют в своей основе иной характер, так как здесь самым важным процессом является выделение кристаллического вещества. Чтобы ближе познакомиться с такой дифференциацией, мы должны остановиться на основном вопросе о законах, определяющих ход этой дифференциации.

Эту задачу можно расчленить на две части, как мы уже сделали при разрешении вопроса о распределении жидких фаз. Вначале мы рассмотрим, какие важнейшие фазы и их комплексы возникают при медленном охлаждении силикатовой магмы, которая приводит к ее отверждению при

последовательной кристаллизации. Затем рассмотрим, какие законы свойственны распределению каждого отдельного более редкого элемента между кристаллическими фазами и их маточными растворами.

Мы знаем в настоящее время, главным образом благодаря петрографическим исследованиям Фогта (Vogt) и синтетическим работам американских ученых, главным же образом Боуэна (Bowen), что процессы отвердевания силикатовых магм следуют тем же законам, что и кристаллизация сплавов и смесей солей. Последовательность выделения отдельных компонентов зависит таким образом от отношения их количеств с эвтектическими смесями, положение же эвтектической точки зависит от точки плавления и теплоты плавления или теплоты растворения присутствующих кристаллических видов. Соответственно этому, мы можем выделить из данной силикатовой магмы те кристаллические виды, которые выделяются раньше других, т. е. уже при высоких температурах, и другие, кристаллизация которых начинается относительно позже. Еще нужно отметить, как это указал Боуэн, что химические взаимодействия между выпавшими веществами и остаточным расплавом во многих случаях ведут к полному преобразованию минералогического состава.

В нашей схеме представлен ход кристаллизации наиболее важных кристаллических видов первичного базальтового или габбрового расплава.

Здесь возникает вопрос, по каким основным законам распределяются отдельные элементы семейства железа в различных кристаллических видах силикатовой магмы и от каких свойств зависит вхождение какого-либо редкого элемента в данный кристаллический вид или то, что он остается в жидкой фазе.

Было выяснено, что здесь имеет главное значение один очень простой основной закон, именно—влияние строения отдельных видов атомов или ионов. Захват данного вида атома в состав кристаллического вида и то сродство, которое при этом имеется, зависит от того, позволяет ли величина данного атома его беспрепятственному вхождению в кристаллическую постройку. Например, может быть поставлен вопрос, какие элементы семейства железа могут войти в форме двухвалентных положительных ионов в силикаты магния. Ответ гласит: преимущественно войдут те элементы, двухвалентные положительные ионы которых имеют радиус, равный двухвалентному положительному магнию.

Поэтому, чтобы предсказать распределение элементов, мы должны измерить величину их атомов и ионов. Так как радиус атома или иона зависит в известной степени от числа и характера соседних атомов, мы должны приводить радиусы к общему сравнимому виду; в качестве такового

возьмем в нашем случае состояние в кристаллических решетках типа каменной соли (рис. 10).

Теперь мы можем сопоставить радиусы двухвалентных положительных ионов и видим, что большинство металлов семейства железа имеют настолько близкие с магнием радиусы, что можно ожидать вхождения их ионов в соединение магния; наибольшее сходство в размерах наблюдается между никкелем и магнием. Можно, следовательно, предполагать, что никкель прежде всего входит в магнезиаль-

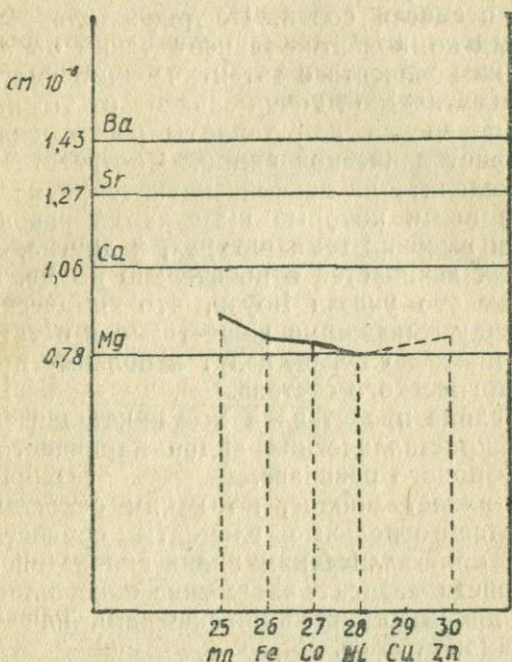


Рис. 10. Радиусы двухвалентных положительных ионов семейства железа в сравнении с радиусами ионов щелочноземельных металлов.

ные силикаты и что никкель в противоположность железу и марганцу должен быть сильно обогащен в магнезиальных силикатах.

Исследования вполне подтверждают подобное заключение; все магнезиальные силикаты силикатного расплава содержат на ряду с магнием никкель.

В общем составе верхней части литосферы количественное соотношение—никкель: железо составляет примерно 1 : 200, в магнезиальном ортосиликате первоначальной магматической кристаллизации—минерале оливине—количественное отношение никкеля к железу достигает 1 : 20. Это и является причиной того, что доступная нам часть никкеля (и отчасти кобальта), если она не вошла в состав

сульфидного расплава, сосредоточивается почти исключительно в магнезиально-силикатовых породах, как это установлено Фогтом. Таково, например, происхождение новокаледонских никкелевых руд. Можно сказать, что ионы никкеля так сказать скрыты или замаскированы (getarnt) в кристаллах магнезиальных силикатов.

Обогащение редких элементов в смешанных кристаллах можно сравнить с уловом рыбы при помощи сетей. Все виды атомов или ионов, величина которых соответствует отверстиям кристаллической сети, ловятся кристаллами и таким образом собираются в них.

Теперь мы должны более подробно рассмотреть последовательность выделения из силикатовой магмы отдельных элементов семейства железа на основе только что изложенных воззрений.

Само железо представлено в столь значительном количестве, являясь и в силикатовом расплаве господствующим металлом семейства железа, что оно может кристаллизоваться в форме кислородных соединений, т. е. в виде окисных железных руд. Двухвалентное железо, благодаря сходству радиусов, также входит в магнезиальные соединения. Оно находится затем в форме магматических окисных руд в хромистом железняке, титанистом железняке и магнетите, а также входит как изоморфный компонент в магнезийсодержащие силикаты, как оливин, авгит, роговые обманки, биотит.

Чтобы рассмотреть порядок выделения отдельных окисных железных руд, в которые входят трехвалентные положительные ионы семейства железа, сравним прежде всего радиусы трехвалентных положительных ионов всех элементов между собой (рис. 11).

Мы видим, что следующие радиусы близки к радиусу железа, прежде всего — радиусы остальных металлов семейства, затем — радиусы алюминия и галлия. Поэтому можно ожидать, что вместе с окисными рудами металлов железа будет находиться наибольшее количество галлия, и, действительно, галлий заключен в соединениях алюминия и трехвалентных металлов железа. Затем мы должны ожидать несколько более ранней кристаллизации из магмы соединений трехвалентного хрома по сравнению с железом, так как малый радиус обуславливает высокую точку плавления и малую растворимость его: это также имеет место в действительности. Хромистый железняк, как правило, является самым первым продуктом кристаллизации магмы. Путем такого обогащения произошли все, имеющие экономическое значение месторождения хрома.

Трехвалентный ванадий в природных процессах кристаллизации не легко отделяется от железа, так как его радиус очень близок к радиусу трехвалентного железа. Поэтому ванадий и заключен обычно в количестве нескольких деся-

тых процента в виде второстепенной составной части в очень многих окисных рудах железа, и никогда не встречается в виде самостоятельно выделившихся ванадиевых руд. Это и есть причина того, что ванадий, несмотря на свое широкое распространение в горных породах и рудах, является таким дорогим металлом; свойства его атомов не способствуют его скоплению в природе. К этому нужно добавить, что и другая более высокая степень валентности ванадия — пентавалентный ванадий — в солях ванадиевой кислоты подвергается маскировке со стороны более распространенного элемента, именно — фосфора. Зато ванадий, в противоположность другим металлам железа, может на-

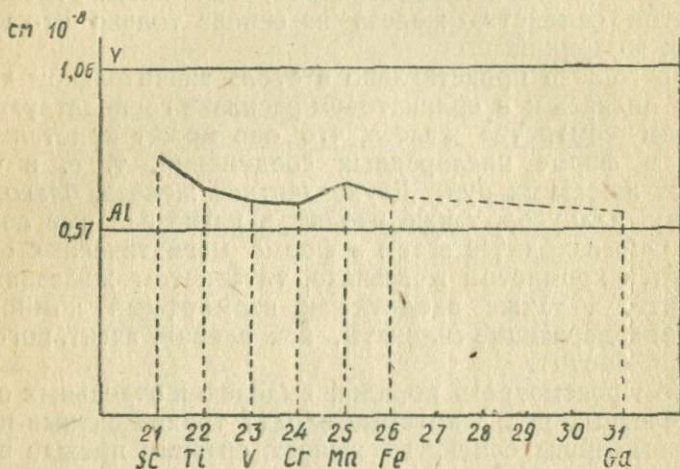


Рис. 11. Радиусы трехвалентных положительных ионов семейства железа в сравнении с радиусами ионов алюминия и иттрия.

капливаться в природе в форме сернокислых соединений при посредстве органических веществ, а также при образовании ванадатов меди и цинка и уранил-ванадатов в таких количествах, что становится возможным его техническое использование. Но в природе редко создаются благоприятные геологические условия для таких своеобразных процессов накопления.

Титан в своем геологическом распространении является типичным членом семейства железа. Он находится вместе с железом как железо-титановая руда, выделяющаяся из магмы одновременно с магнетитом после выделения железохромовой руды. По характеру заполнения атомами пространства $FeTiO_3$ стоит очень близко к окиси железа Fe_2O_3 , поэтому главная масса титана входит как составная часть в магматические окисные руды железа. Примесь эта раньше считалась вредной, вследствие трудной плавкости руды,

позднее же стала добываться в качестве исходного материала для производства титановых соединений, употребляемых в красочной промышленности.

В противоположность хрому, выделяющемуся раньше главной массы железа из силикатового расплава, так как его радиус меньше радиуса железа, двухвалентный марганец выделяется позже, так как эта единственная, устойчивая при магматических температурах степень окисления марганца имеет значительно больший радиус, чем двухвалентное железо. Радиус двухвалентного иона марганца предполагается приблизительно посередине между радиусами магния и железа, с одной стороны, и кальция, с другой стороны, так что марганец может входить и в магнезиальные и в кальциевые силикаты, но с трудом. Марганец разделяет судьбу тех элементов, атомы которых мало сходны с обычными размерами решеток породообразующих кристаллических видов; поэтому при фракционной кристаллизации он накапливается в остаточных растворах. Это проявляется, например, в том, что в более ранних силикатах последовательной кристаллизации — оливинах — соотношение марганца и железа составляет 1:80, в более же поздних магнезиально-железистых силикатах — биотитах — достигает 1:30 до 1:15. Если же элемент имеет еще менее подходящий радиус по сравнению с обычными атомными и ионными радиусами главных породообразующих минералов, то он вообще не входит в обычные минералы, а остается в остаточных маточных растворах. Поэтому в так называемых пегматитовых жилах, которые кристаллизуются из маточных растворов силикатной магмы, находятся многие, обычно очень редкие элементы, как, например, бериллий, редкие земли, металлические кислоты и уран, которые вследствие своих необычных, так сказать неподходящих размеров атомов не имеют доступа в обычные кристаллические выделения магмы. Здесь следует напомнить о классических работах Бреггера (Brögger) о минералах норвежских пегматитовых жил.

Рассмотрение атомных размеров элементов семейства железа объясняет нам таким образом характер распространения и количественное содержание их в магматических месторождениях (рис. 12).

На ряду с такими рудными месторождениями семейства железа, выделившимися непосредственно из горячих расплавов силикатной магмы, существуют скопления этих элементов, образовавшиеся из горячих растворов или паров непосредственно вслед за магматическими породами. Такого рода месторождения свойственны в особенности элементам: железу, марганцу и кобальту. И в этих месторождениях наблюдается зависимость между процессами образования и свойствами атомов металлов, в особенности в тех случаях, когда накопление происходит под влиянием реакций заме-

щения, т. е. метасоматоза. Так, например, замещение известняков карбонатом железа является процессом, при котором энергия решетки соответствует ионным радиусам.

Все месторождения тяжелых металлов, образовавшихся при поднятии кверху тяжелых видов атомов в форме газов, водяных растворов или силикатных магм, заслуживают особого внимания с точки зрения общей экономики земного шара. Большинство других процессов дифференциации материи в горных породах земли заключается в том, что удельно

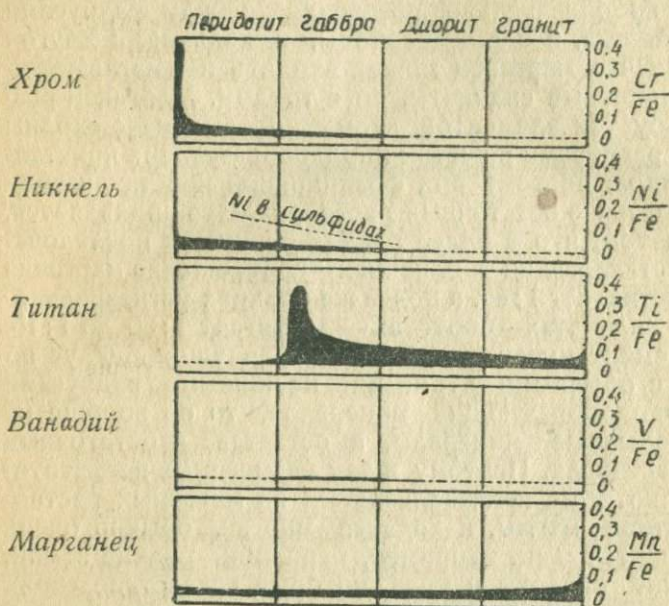


Рис. 12. Выделение некоторых металлов семейства железа при последовательной кристаллизации силикатной магмы (составлено по отношению к железу).

тяжелые, богатые тяжелыми металлами кристаллические виды и жидкие расплавы опускаются в недра земли и таким образом становятся в большей или меньшей степени недоступными человеку. Вследствие этого поверхность земли и близкие к ней породы должны быть наиболее бедными тяжелыми металлами. Некоторая компенсация, хотя и не полная, достигается тем, что легко растворимые или летучие соединения тяжелых металлов переходят в удельно легкие части раствора или пара и таким образом переносятся на поверхность земли, хотя это, казалось бы, и противоречит действию силы тяжести. В конечном счете, благодаря этим процессам, нам становится доступна весьма значительная часть полезных тяжелых металлов.

В предыдущем изложении я попытался дать историю происхождения первичных месторождений металлов семейства железа. Многие из наших важнейших месторождений этих элементов образовались таким путем, как, например, все месторождения хрома и многие большие железные месторождения севера.

Однако атомы большинства металлов железа не остаются на месте при отвердении и выделении из расплавов и остаточных растворов; в очень многих случаях вместе с влиянием атмосферных агентов, кислорода, углекислоты и воды на первичные скопления земной поверхности возникает новый круговорот обмена и миграции вещества. Процессы этого круговорота намечены главным образом русским ученым В. И. Вернадским. Никкельсодержащие первичные силикаты, подвергаясь выветриванию гидратируются в серпентин; содержащийся же никкель может обогатиться в жилах чистого силиката никкеля, образуя месторождения гарниерита; марганец и кобальт могут выделиться в виде асболана. Сульфиды железа окисляются в сульфаты, двухвалентное железо и марганец из силикатов переходят в виде бикарбонатов в раствор и переносятся текучими водами. Миграция металлов железа на земной поверхности составляет один из важнейших в научном и техническом отношении отделов геохимии. Эти миграции еще мало изучены в отдельности, но уже можно сказать, что окисление двухвалентного железа и марганца свободным кислородом атмосферы и воды является решающим фактором в этой миграции.] A

Двухвалентное железо и марганец еще сравнительно сильные основания, ионы которых способны удерживаться в водном растворе слабыми разбавленными кислотами, но трехвалентное железо и трех- и четырехвалентный марганец уже настолько слабые основания, что их гидролитическое расщепление происходит в большей мере или даже полностью в водах поверхности земли. Окисление двухвалентного железа и марганца должно следовательно вести к выпадению этих элементов из водных растворов, в результате чего образуются значительные осадочные месторождения их.

Отдельные химические процессы образования таких месторождений еще в значительной степени не ясны. Весьма вероятно, что во многих случаях железо переносится и выпадает в форме гуминовых соединений, в некоторых же случаях — в виде коллоидальных растворов силикатов железа. Часто живые организмы, в особенности водоросли, принимают участие в выпадении нерастворимых соединений железа. Свидетельством того, что благодаря всем этим процессам образуются очень значительные месторождения металлов семейства железа, является то, что океана достигает только ничтожная часть громадного количества железа, переходящего каждый год в раствор, благодаря выветри-

ванию первичных пород. По последним определениям в воде океана содержится только примерно один миллиграмм железа на кубометр; следовательно большие количества растворенного железа должны выпасть прежде, чем в этом круговороте воды будет достигнуто море. Месторождениями этого типа являются оолитовые болотные и озерные руды железа и минетты, затем месторождения глауконита и гриналита, охватывающие многие технически важные месторождения железа. Если, благодаря геологическим процессам, месторождения этого типа погружаются на большие глубины, то образуются снова безводные соединения железа, как, например, железосодержащие сланцы Северной Норвегии, которые представляют может быть продукты изменения ордовичских осадочных руд.

Марганец так же, как и железо, выделяется близкими к поверхности водами. Выделение это пространственно отделено от железа, так как четырехвалентный марганец выпадает только после того, как выпадет при последовательном окислении большая часть железа. Итак, различие в окислительном потенциале между двух- и трехвалентным железом и двух- и четырехвалентным марганцем обуславливает более или менее полное разделение этих металлов в природе. Весьма вероятно также, что большой радиус у двухвалентного марганца по сравнению с трехвалентным железом делает марганец более сильным основанием. В этом отношении атомные свойства марганца, которые проявляются и в положении точек плавления и кипения, влияют также на образование богатых осадочных марганцевых месторождений, на которых основано почти все наше использование марганца. Мы видим таким образом, что и те миграции элементов семейства железа, которые протекают на поверхности земли, являются выражением их атомных свойств.

Особенности строения атома элементов семейства железа проявляются еще, как это уже указывалось, в том, что эти элементы имеют различные степени валентности. Мы встречаем это в природных кислородных соединениях железа и марганца. Эта способность металлов железа связывать в различных количествах кислород, проявляется особенно отчетливо в некоторых комплексных соединениях элемента железа с органическим веществом. Это свойство лежит в основе одного из самых замечательных отделов истории семейства железа,—именно участия его элементов в переносе кислорода в организме и при дыхании.

Кислород, вбираемый при дыхании, должен распространяться в различные части живого организма и там использоваться при дыхании клеток. Мы знаем, что красные кровяные шарики содержат гемоглобин—соединение красящего вещества гомохромогена с белковым веществом. Гомохромоген является комплексным соединением железа, имею-

щим способность легко связывать и отдавать кислород; в организме он служит для переноса кислорода из мест с высокой его концентрацией к местам с низкой концентрацией. Таким образом атом железа используется организмом для переноса кислорода. Особенно интересным с точки зрения наших взглядов на семейство железа является то, что не все животные организмы употребляют для этой цели элемент железо. Например, некоторые ракообразные используют соединения меди, многие улитки пользуются марганцем, некоторые моллюски и иглокожие имеют ванадиевый гемоглобин.

Итак особенности элементов семейства железа используются в ряде случаев для переноса кислорода в живых организмах. Интересно то, что природа использовала для этой цели соединения различных элементов этой группы. Элементы семейства железа служат в организме не только для переноса кислорода; важнейший жизненный процесс — дыхание животных и растений — осуществляется при помощи катализа железом, как это недавно показал Варбург (Warburg).

История в природе элементов семейства железа является основой многочисленных явлений и можно сказать — основой всего нашего бытия. В лучах солнца и звезд мы встречаем спектры этих элементов; метеор, блеснувший в небе, приносит нам весть о дальнем существовании элементов железа, наш земной шар состоит в большей части из атомов этих металлов; они являются основой нашей техники; в нашей крови переносится железо, связанное с кислородом, и каждая клетка нашего тела для своего дыхания нуждается в железе.

Геохимические законы распределения и частота элементов в космосе ¹

„Die Naturwissenschaften“ 18 Jahrg., 47, 48, 49, 999—1013 (1930)

Изучение относительной распространенности различных химических элементов—их частоты должно начаться с исследования горных пород, непосредственно доступных нам на земной поверхности. О химическом составе горных пород мы достаточно осведомлены. С одной стороны, имеются средние выводы Ф. В. Кларка (F. W. Clarke) и Х. С. Вашингтона (H. S. Washington) из 5000 анализов не подвергшихся изменению горных пород. При подобных выводах может однако возникнуть сомнение, действительно ли выводы эти соответствуют среднему составу твердой земной коры, так как горные породы рассматривались не соответственно их распространенности, а в зависимости от числа имеющихся анализов, которые преимущественно относятся к более редким видам пород. Это сомнение отпало бы, если бы была взята средняя проба с большого пространства земной поверхности, сложенного преимущественно кристаллическими породами. Такая средняя проба может быть получена при анализе образцов норвежских четвертичных глин, взятых из многочисленных различных пунктов. Средняя величина из 81 полного анализа отдельных образцов глин южной Норвегии дает следующие цифры, приведенные во втором отделе нижепомещенной таблицы (стр. 251). При этом наблюдается удивительное совпадение с теми величинами, которые были получены Кларком и Вашингтоном для среднего состава изверженных пород. Существенно отклоняется только содержание тех оснований, которые легче всего выщелачиваются водою из горных пород, и следовательно, должны быть в глинах представлены в меньшем количестве, чем в средних данных анализов Кларка; это относится к кальцию и натрию.

Вследствие гидrolитического расщепления основных плагиоклазов часть содержащегося в них глинозема остается в глинах в виде свободного гидрата.

Изверженные породы внешней части земной коры состоят главным образом из кислородных соединений, преимущественно из силикатов алюминия, кальция, магния, натрия, калия и железа. Количество кислорода, выраженное в атомных процентах, составляет больше 60%; если же

¹ Перевод Н. В. Тагеевой.

I		II	
Средний состав внешней части литосферы		Средний состав норвежских глин	
Главные составные части			
	%		%
SiO ₂	59,09	SiO ₂	59,19
Al ₂ O ₃	15,35	Al ₂ O ₃	16,68
Fe ₂ O ₃ +FeO	6,88	Fe ₂ O ₃ +FeO	6,96
MgO	3,49	MgO	3,38
CaO	5,08	CaO	3,20
Na ₂ O	3,84	Na ₂ O	2,10
K ₂ O	3,13	K ₂ O	3,74
H ₂ O	1,14	H ₂ O	3,06
TiO ₂	1,05	TiO ₂	0,80
P ₂ O ₅	0,30	P ₂ O ₅	0,21

вычислить объем отдельных видов атомов, или ионов для тех же пород, то содержание кислорода превысит 90% общего занимаемого атомами объема; внешняя оболочка нашей планеты—литосфера—состоит в общем из отрицательно заряженных частиц кислорода, связанных кремнием и сравнительно маленькими, положительно заряженными ионами металлических элементов.

	Весовые проценты	Атомные проценты	Радиус Å	Объемные проценты
O	46,59	62,46	1,32	91,77
Si	27,72	21,01	0,39	0,80
Al	8,13	6,44	0,57	0,76
Fe	5,01	1,93	0,82	0,68
Mg	2,09	1,84	0,78	0,56
Ca	3,63	1,93	1,06	1,48
Na	2,85	2,66	0,98	1,60
K	2,60	1,43	1,33	2,14
Ti	0,63	0,28	0,64	0,22
				100,01

Состав литосферы не соответствует, однако, среднему химическому составу всей земли. Исследования средней плотности земли, скорость сейсмических волн и сравнения с горными породами космического происхождения (метеоритами) указывают, что состав внутренней части земли должен отличаться от среднего состава поверхностной части литосферы. Нами установлено следующее строение земного шара, разделенного на ряд концентрических оболочек, соответствующую удельному весу, см. рис. 1.

Различные химические элементы распределены не равномерно по всему земному шару: они разместились в нем соответственно своим химическим и физико-химическим свойствам.

В атмосфере и гидросфере мы находим преимущественно атмосферфильные элементы, как водород, азот, благородные газы, — элементы, которые особенно летучи или образуют легко подвижные соединения.

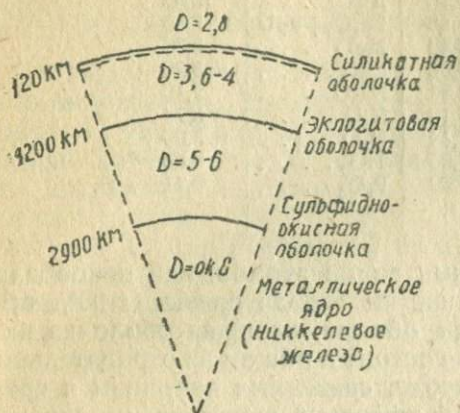


Рис. 1. Схематический разрез земли.

В литосфере находятся главным образом элементы, ионы которых имеют строение благородных газов и отличаются большим сродством к кислороду; таковы, например: натрий, кальций, алюминий, кремний; мы обозначаем их, как литофильные элементы.

В сульфидно-окисной оболочке халькофилы находятся преимущественно элементы, характеризующиеся, с одной стороны, большим сродством к сере, с другой

стороны, сернистые соединения которых легко растворимы в моносulfиде железа. Таковыми являются, например, медь, серебро, мышьяк; эти элементы, являющиеся важнейшими составными частями сернистых рудных минералов, мы называем халькофильными элементами.

Элементы, отличающиеся относительно меньшим сродством к кислороду или сере и которые частью в свободном состоянии, частью в виде соединений с железом легко растворимы в железном расплаве, мы называем сидерофильными элементами. Таковы, например, никкель, родий, платина.

Наконец, в пятую геохимическую группу, характерные свойства которой проявились, правда, в более позднее время геологического развития земли, мы можем выделить такие элементы, как углерод, фосфор, иод, которые сосредоточены в биосфере в живом органическом веществе; мы называем их биофильными элементами.

Распределение элементов на четыре первых геохимических группы началось уже при первой дифференциации жидкого расплавленного земного шара; оно относится ко времени гораздо более раннему, чем то, с которым связано первое геологическое возникновение земной поверхности, ко времени, лежащему вне пределов наших астрономических и геологических исчислений и простирающе-

муса гораздо дальше тех периодов, которые могут быть установлены при помощи радиоактивных исчислений.

Разделение на четыре указанных группы может быть связано с характером строения определенных видов атомов или ионов, каким оно представляется, согласно современным воззрениям, в периодической системе элементов и из рассмотрения их в кривой атомных объемов. Сидерофильные элементы соответствуют минимальным значениям кривой атомных объемов и располагаются ниже элементов с зарядом внешних электронных оболочек. Атмофильные элементы находятся преимущественно в верхних частях кривой атомных объемов, как, например, благородные газы и непосредственно предшествующие элементы. Литофильные элементы располагаются на понижающихся отрезках кривой атомных объемов (ионы, подобные благородным газам), халькофильные же элементы на возрастающих отрезках этой кривой (ионы, не сходные с благородными газами).

Эта таблица, конечно, не должна быть понята таким образом, что, например, данный элемент, если он относится к сидерофильным, находится только в железной фазе; подразделение указывает лишь на то, что этот элемент в сравнительно большей концентрации входит в железную фазу.

У большинства элементов геохимические свойства настолько выражены, что их концентрация в одной фазе в десятки раз выше, чем в других фазах; таким образом, например, кремний является литофилом, медь же — халькофилом. У некоторых элементов обособление при достигнутом равновесии распределения не является таким полным; в особенности это наблюдается у тех элементов, которые стоят в периодической системе близко к границе между двумя геохимическими группами.

При нашей геохимической систематике элементов, мы рассматриваем условия их распределения по сравнению с таковыми железа; железо, как тяжелый металл, господствующий в трех жидких фазах, является нашим, так сказать, первичным элементом.

Разделение на четыре указанных группы является первым важным шагом при геохимическом распределении различных химических элементов; оно обусловлено распределением их, согласно химическим и физико-химическим свойствам, на несколько жидких фаз (силикатный расплав, сульфидный расплав, железный расплав) и одну газовую фазу — первичную атмосферу.

Вторая стадия геохимических процессов дифференциации связана с распределением элементов при постепенном охлаждении жидких расплавов, которое в конце приводит к отверждению по мере выделения кристаллических фаз. В этой последовательности нас в особенности интере-

Геохимические зоны

Мощность по радиусу	Плотность	Название	Важнейшие химические свойства	Важнейшие физические свойства	Какая группа элементов преобладает
Несколько сотен км	0—0,0015	Атмосфера	N_2 , O_2	Газ	Атмофильные элементы
—	—	—	H_2O , CO_2	—	—
0—11 км	около 1	Биосфера	Органические вещества и скелетные минералы	Твердые и жидкие, часто в коллоидальном состоянии	Биофильные элементы
0—11 км	1	Гидросфера	Океан и внутренние воды, снег и лед	Жидкие (отчасти твердые)	Атмофильные и растворенные литофильные элементы
60—120 км	2,8	Силикаты земной коры	Обычные силикатовые породы	Твердые	Литофильные элементы с преобладанием остаточной кристаллизации из маточных растворов
1100 км	3,6—4	Эклогитовая оболочка	Силикатовые породы, вероятно, обогащенные Mg_2SiO_4	Твердые, очень плотные соединения атомов (Эклогитовая фаза)	Литофильные элементы с преобладанием ранней кристаллизации
1700 км	5—6	Сульфидно-окисная оболочка	Характеризуется большим количеством сульфидов и окислов тяжелых металлов, в особенности железа	Твердые	Халькофильные элементы
3500 км	8—10	Никкелево-железное ядро	Сплав железа и никкеля	Твердый (отчасти еще жидкий)	Сидерофильные элементы

сует дальнейшее разделение силикатного расплава, продукты которого нам непосредственно доступны на земной поверхности. Течение этих процессов дифференциации намечено схематически, благодаря работам Н. Л. Боуена (N. L. Bowen) о фракционированной кристаллизации габбровых магм.

На ряду с выделением вторично отделяющегося сульфидного расплава происходит дифференциация силикатной магмы при фракционной кристаллизации, при чем прежде всего выделяются обычные породообразующие минералы. Таковыми являются минералы семейства полевых шпатов, т. е. силикаты, содержащие магний и железо, а также отчасти кальций, например, оливин, авгит, роговые обманки, окисные железные руды, как магнитный и титановый железняки.

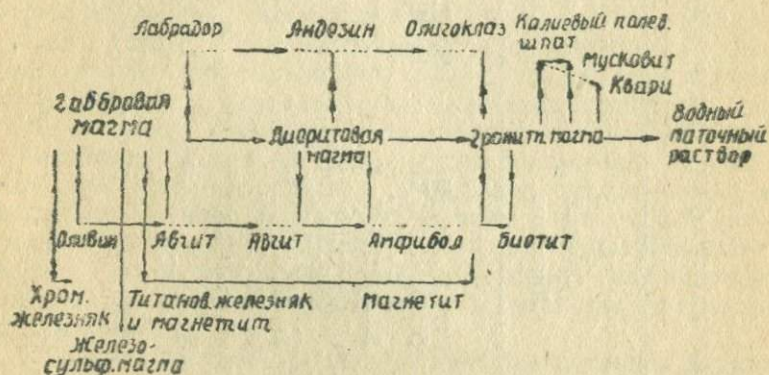


Рис. 2. Развитие магматических пород.

Поведение редких элементов силикатного расплава при этих процессах обособления связано с зависимостью строения кристалла от величины участвующих атомов (или ионов), которая еще не проявляется в первоначальных общих геохимических процессах дифференциации. В то время как распределение какого-нибудь вида атомов между жидкими (или газообразной) фазами обусловлено родственностью физико-химических свойств определенных атомов, главным условием при образовании определенного кристаллического тела является настолько близкое соответствие величины определенного атома (или иона) и главной составной части соответствующей кристаллической решетки, при котором этот атом может войти в то же самое кристаллическое тело.

Уже Х. Г. Гримм (H. G. Grimm) показал, что способность к образованию смешанных кристаллов в кристаллических видах одинакового строения зависит от различий в величине

Геохимическая классификация элементов

<p>А Железо Сидерофилы</p>	<p>В Сульфид Халькофилы</p>	<p>С Силикат Литофилы</p>	<p>Д Газовая оболочка Атмофилы</p>	<p>Д Организмы Биофилы</p>
<p>Fe, Ni, Co P, (As), C, (Ge) Pt, Ir, Os? (Pd) Ru, Rh, Mo (W)</p>	<p>(O), S, Se, Te Fe, (Ni), (Co), Mn? Cu, Zn, Cd, Pb (Sn?), Ge, (Mo?) As, Sb, Bi Ag, Au, Hg Pd, (Ru?), (Pt) Ga, In, Tl</p>	<p>O, (S), (P), (H) Si, Ti, Zr, Hf, Th F, Cl, Bf, J B, Al, (Ga), Sc, Y La, Ce Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb Ds, Ho, Er, Tu, Yb, Cp Li, Na, K, Rb, Os Be, Mg, Ca, Sr, Ba (Fe), V, Cr, Mn (Ni) (Co) Nb, Ta, W, U, Sn (C)¹</p>	<p>H, N², C⁴, (Cl)², J He, Ne, A, Kr, X</p>	<p>C, H, O, N, P, S, Cl, J (Ca, Mg, K, Na) (V, Mn, Fe, Cu)</p>

¹ Как CO₂.

² При высоких температурах, вероятно, сидерофил в (нитридах).

расстояния между атомами, которое в свою очередь должно быть обусловлено различием в величинах участвующих в постройке атомов.

Последовательная кристаллизация раствора или расплава ведет таким образом к тому, что все виды атомов, которые не захватываются соответствующими кристаллическими выделениями, остаются в маточном растворе кристаллизационного процесса и обогащаются в этом маточном растворе до тех пор, пока их концентрация не увеличится настолько, что они смогут образовать свои собственные кристаллические виды.

Следовательно, в маточном растворе силикатной магмы скопляются преимущественно такие виды атомов, которые или слишком малы или слишком велики для того, чтобы войти в состав обычных минералов силикатной магмы. Это сравнительно малые атомы или ионы элементов, как бериллий и бор, или наоборот большие, как, например, лантан, торий, уран. Скопление этих в сущности редких типов атомов обуславливает то, что мы находим в составе магматического маточного раствора, в особенности в пегматитовых жилах, большое число минералов, богатых редкими элементами. Однако не все вещества магматического маточного раствора находятся в минералах пегматитовых жил; некоторые из них выделяются в виде образований летучей газовой фазы (пневматолитическое минералообразование), другие же выделяются преимущественно из остаточных водных растворов (связанные с магмой гидротермальные рудные жилы).

Следующая таблица дает некоторые примеры характерных элементов этих трех различных продуктов магматических маточных растворов.

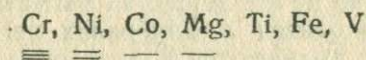
Характерные элементы и ионы маточных растворов силикатной магмы

Пегматиты	Пневматолитические образования	Гидротермальные образования
Li, (Cs) Be, (Mn) B Sc, Y, La, Ce, Pr Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er Tu, Yb, Cp Ti, Zr, Ce, Hf, Th Nb, Ta (P) Mo (W) U F, Cl, OH CO ₃ (S)	Li Cu B Sc, As Sn P (Ta) Mo, W F, Cl, OH CO ₃ S	Ag, Au Zn, Pb, Cu, Ba (Sr, Mn) B As, Sb, Bi (Mo) U F, Cl, OH CO ₃ S, Se, Te.

Последовательная кристаллизация силикатной магмы создает образования различного удельного веса, что связано с распределением отдельных элементов, так как удельно тяжелые магмы и удельно тяжелые кристаллические выделения погружаются в недра земли, удельно легкие остаточные магмы, как сиениты и граниты и, в еще большей степени, их водные маточные растворы поднимаются к поверхности земли. Мы находим таким образом в самых верхних частях литосферы сравнительно большое скопление целого ряда химических элементов, которые были сосредоточены в легких остаточных магмах и маточных растворах. Поэтому, например, элементы уран и торий, несмотря на их высокий атомный вес и высокий удельный вес их соединений, сосредоточены преимущественно в самой поверхностной части литосферы.

С другой стороны, определенные элементы, связанные с тяжелыми первоначальными выделениями силикатных магм, как магний, никкель, хром, а также платиновые металлы, сосредоточены в более глубоких частях литосферы.

Характерные элементы первоначальной кристаллизации из силикатной магмы



В маточных растворах силикатных магм, как это указано выше, сосредоточены главным образом такие редкие элементы, которые отличаются от обычных породообразующих элементов той же валентности особенно малыми или особенно большими атомными радиусами.

Мы не наблюдаем однако в маточных растворах ни одного значительного скопления редких элементов, радиусы которых были бы близки по величине к радиусам одного из обычных породообразующих элементов той же валентности. Так, сходными величинами радиусов галлия и алюминия обуславливается то, что галлий встречается во всех минералах, содержащих гораздо более распространенный алюминий, он скрывается в нем, благодаря большому сходству размеров ионов; мы называем эти случаи маскировкой элементов (Camouflage). Близкое сходство ионных радиусов сказывается в соответствии размеров решеток галлиевых и алюминиевых соединений.

Размеры решеток алюминиевых и галлиевых соединений

	Å		Å
Al_2O_3	$5,13\alpha = 55^\circ 16'$	Ga_2O_3	$5,28\alpha = 55^\circ 35'$
LuAlO_3	3,78	LaGaO_3	3,89
AlP	5,451	GaP	5,436
AlAs	5,628	GaAs	5,635
AlSb	6,091	GaSb	6,093

Другим примером является маскировка германия кремнием. Некоторые известные случаи такой маскировки приведены в следующей таблице:

Сходство ионных радиусов у элементов одинаковой валентности

Mg 0,78	Sr 1,27	Al 0,57	Si 0,39	Zr 0,87
Ni 0,78	Pb 1,32	Ga 0,63	Ge 0,44	Hf 0,86

Явления маскирования наблюдаются также и в группе элементов остаточных растворов. Так, элемент гафний скрыт в циркониевых минералах, в которых он был открыт Хевеши (Hevesy) и Костером (Coster) в 1923 г. На сходстве ионных радиусов основываются также своеобразные, прежде совершенно необъяснимые законы скопления редкоземельных металлов. Так, иттрий находится обычно в природе в одних и тех же минералах, что и элементы ряда самарий—кассиопей, в так называемых иттриевых землях; благодаря одинаковым радиусам, особенно сходным у иттрия и холмия, эти два элемента ведут себя почти одинаково в кристаллохимическом отношении и лишь с большим трудом могут быть отделены друг от друга при помощи методов кристаллохимического анализа.

Ионные радиусы иттрия и трехвалентных лантанидов

Gd	1,11	Er	1,04
Tb	1,09	Tu	1,04
Dy	1,07	Yb	1,00
Y	1,06	Ср	0,99
Ho	1,05		

После того как при анализе минералов, содержащих редкие земли, к отдельным элементам этого семейства был применен рентгено-спектрографический метод и были определены радиусы соответствующих ионов посредством рентгено-кристаллографических измерений, своеобразное распределение этих элементов могло быть сведено к простому принципу распределения, соответственно величине атомов; этому содействовало также открытие той замечательной связи между величиной и порядковым номером этих элементов, которая была названа лантанидным сжатием.

Если наши воззрения правильны, то, следовательно, не может существовать минерала, в котором бы присутствовал или сильно преобладал только один трехвалентный элемент группы лантанидов, отделенный от остальных элементов этого ряда, так как природный процесс распределения, соответственно атомным радиусам, не допустил бы отделения этого элемента от соседних лантанид. В литературе имеется указание на существование минерала сипилита, являющегося ниобатом одного из лантанид — эрбия. Существование такого минерала совершенно разбило бы наши выводы. Проверка исследованного материала показала, что

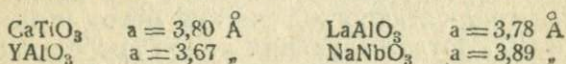
это указание было ошибочно и что в сипилите присутствует не только эрбий, но обычный состав лантанид с преобладающим количеством иттрия.

Кристаллохимическое сродство двух элементов особенно близко в том случае, если ионы двух элементов при одинаковом числе зарядов и одинаковом знаке имеют также близкие по величине радиусы, как в случае: галлий—алюминий, гафний—цирконий, холмий—итрий. Но кристаллохимическое сходство двух элементов может существовать и в том случае, если радиусы двух ионов равны и знаки электрических зарядов одинаковы, но абсолютные величины зарядов различны.

Сходство ионных радиусов у элементов различной валентности

I Li 0,78	II Mg 0,78	I Na 0,98	II Ca 1,06
I K 1,33	II Ba 1,43	II Ca 1,06	III Y 1,06
III Sc 0,83	IV Zr 0,87	IV Ti 0,64	V Nb 0,69

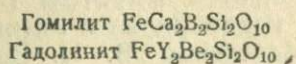
В нашей таблице указаны некоторые характерные случаи такого соответствия величин ионов, имеющих различное число зарядов. Здесь же указаны некоторые простые случаи изоморфизма, в которых элементы неодинаковой валентности при близком соответствии размеров решетки замещают друг друга:



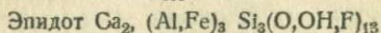
Это совершенно аналогично смешанным кристаллам щелочного перманганата и сульфата бария Гримма, к которым он пришел уже в основе своих первоначальных воззрений на соотношение величин ионов. Таким образом кальций может вместо натрия, итрий вместо кальция, цирконий вместо иттрия входить в кристаллические постройки, но при условии, что одновременно заряды кристалла сохраняют правильный баланс (компенсацию положительных и отрицательных зарядов) путем изменения остальной части постройки, например, путем замены кремния алюминием, алюминия магнием, одновалентного отрицательного гидроксила или фтора двухвалентным отрицательным кислородом.

В свете подобных воззрений Ф. Махачки (F. Machatschki) удалось очень просто объяснить до тех пор загадочное химическое строение многочисленных образующих сложные соединения минералов. Так, например, в ортите не

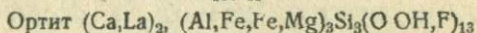
алюминий замещается цериевыми землями, а двухвалентный кальций, и вместе с тем соответствующее количество трехвалентного алюминия замещается двухвалентным железом или магнием. Наряду с указанным случаем ортита, изученным Махачки, могут быть приведены многочисленные прекрасные примеры таких случаев изоморфизма в сложных кристаллических телах, например, изоморфизм минералов хомилита и гадолинита. В этом случае двухвалентный кальций замещается трехвалентным иттрием и вместе с тем трехвалентный бор двухвалентным бериллием, как это показано в следующей таблице:



III



III II



Зная, что ионы с одинаковыми радиусами могут замещать друг друга, несмотря на различную валентность, можно предсказать, что, например, в кальциевых и стронциевых минералах часто должны будут присутствовать элементы редких земель, заключение, которое было аналитически проверено. Многочисленные количественные исследования редких земель в апатите и других щелочноземельных минералах показали присутствие лантанидных элементов и не только некоторых случайных представителей их, как думали до сих пор, но большие скопления, объединенные соответствием ионных радиусов. Геохимическое распределение элементов, как мы его рассматривали до сих пор, может быть разделено таким образом на две друг за другом следующие стадии; сначала происходит разделение на атмосферные, литофильные, халькофильные и сидерофильные элементы, соответственно физико-химическим коэффициентам распределения, затем при последовательной кристаллизации происходит распределение на кристаллохимической основе, соответственно радиусам атомов и ионов.

Процессы обособления химических элементов еще не заканчиваются этими двумя стадиями распределения, далее следуют все те геохимические процессы, которые относятся ко вторичному круговороту элементов, миграция и выделение элементов при процессах выветривания, осадочных образований и метаморфизма горных пород, которые почти все характеризуются физико-химическими процессами, протекающими в водных растворах. При этом имеют важное значение два рода химических величин, которые вместе с физико-химическими данными температуры и давления оказывают влияние на распределение элементов во

вторичном круговороте их; это, с одной стороны, концентрация водородных ионов соответствующих водных растворов и, с другой стороны, степень окислительно-восстановительного потенциала.

Эти физические и химические величины, тесно связанные во вторичном круговороте элементов с геологическими условиями минералообразования, становятся особенно важными для человека в тех случаях, когда они влияют на образование месторождений технически полезных элементов.

Наконец к описываемым здесь процессам распределения химических элементов относятся также обменное действие атмосферы, гидросферы и литосферы с органическим веществом биосферы; В. И. Вернадский главным образом указал на большое геохимическое значение этих процессов и изучил их в своих высокоценных исследованиях; вообще же область исследований геохимии особенно развита трудами русских ученых, в особенности А. Е. Ферсманом.

Примером отдельных элементов и групп элементов, геохимия которых уже изучена, может служить, наряду с редкими землями, иод, благодаря исследованиям Т. Фелленберга (Th. v. Fellenberg) и Г. Лунде (G. Lunde) или земельные металлы, о нахождении которых в малых концентрациях имеются многочисленные данные по работам последнего времени Ф. Хабера (F. Haber) и его сотрудников над морской водой и Г. Лунде (G. Lunde) и М. Джонсон-Иоста (M. Jonson-Höst), над норвежскими горными породами, рудами и минералами.

Некоторые данные о геохимии благородных металлов могут дать представление о нахождении этих элементов в обычных горных породах и рудах. Так, из следующей таблицы, согласно анализам М. Джонсон-Иоста, видно, что распределение платиновых металлов в базальте, с одной стороны, и в содержащемся в нем металлическом железе,¹ с другой стороны, ясно указывает на сидерофильный характер платиновых металлов.

Платиновые металлы в граммах на тонну

Железо из базальта (Овифак, Диско)	4,0
	(0,02
Базальт (Азук, Диско)	0,20
	(0,24

В сравнительно большом количестве встречаются платиновые металлы в изверженных породах, соответствующим

¹ Железо в базальте острова Диско в Гренландии происходит, конечно, не из железного ядра земли; оно образовалось благодаря чисто местным восстановительным процессам из соединений железа в базальтовом расплаве и захватило при этом большую часть содержавшегося в базальтовой магме небольшого количества платиновых металлов.

щих первоначальной кристаллизации основной магмы, главным образом в оливиновых породах.

Следующая таблица дает среднее из нескольких анализов оливиновой породы, опубликованных Г. Лунде и Джонсон-Иостом:

26 анализов норвежской оливиновой породы

	Мин.	Макс.	Средн.
Граммы Pt на тонну	0,08	0,74	0,25

Магматические породы, богатые магнием, почти всегда содержат в виде примеси хромистый железняк (хромит), платиновые металлы находятся часто с хромитом, как показывают следующие данные Лунде и Джонсон-Иоста (в граммах на тонну):

	Мин.	Макс.	Средн.
5 серпентинов из Ферагеи . .	0,01	0,37	0,12
4 хромита из серпентинов из Ферагеи, Норвегия . . .	0,80	1,28	1,12

Жидкими выделениями основных силикатных магм часто являются изученные петрографически, главным образом И. Х. Фогтом (J. H. Vogt), сульфидные магмы; из них преимущественно такие, которые при застывании образуют породы с преобладанием пирропита и в меньшей степени с медным колчеданом и пентлаидитом. В этих сульфидных расплавах происходит обращение содержания благородных металлов первоначальной магмы. Мы находим в этих сульфидных породах много серебра, немного золота и заметные количества платиновых металлов обычно 0,5—3 г на тонну породы и в исключительных случаях—даже десятикратное количество этого содержания. Палладий содержится обычно в 2—3 раза большем количестве, чем платина. Серебро согласно анализам М. Джонсон-Иоста, находится главным образом вместе с медным колчеданом, так же, как и золото; платина сопровождает пирропит и пентлаидит.

При выветривании первичных горных пород часть содержания благородных металлов переходит в осадочные породы, отчасти же, в меньшей степени, они выносятся в морскую воду, в которой их количество было определено Ф. Габером.

Следующая таблица дает содержание серебра, золота и платины для верхней части литосферы, которые мною приняты за, вероятно, средние величины, согласно исследованиям М. Джонсон-Иоста над норвежскими породами, для морской же воды взяты средние из цифр, опубликованных Хабером (в г на т):

	Серебро	Золото	Платина
Гидросфера	0,00030	0,00001	—
Верхняя литосфера	0,050	0,002	0,005

Найти основания для оценки и вычисления средних величин для всей верхней литосферы является, без сомнения, затруднительным. Так, среднее значение для серебра, полученное из 145 определений содержания серебра в различных щелочных изверженных породах окрестностей Осло, составляет 0,12 г на тонну, в то время как исследованные до сих пор четвертичные норвежские глины дали более низкое среднее значение, как это видно из следующей таблицы, относящейся к молодым осадочным породам.

Серебро, грамм на тонну ¹			
	Мин.	Макс.	Средн.
21 норвежские четвертичные глины	0,01	0,17	0,05
10 глубинные океанические осадки, экспедиция Челленджера	0,01	0,23	0,11
30 землистые осадки, западный берег Южной Африки	0,05	3,10	0,66

Местные различия большей части континентальных массивов в отношении содержания благородных металлов становятся также заметными при сравнении, например, числового материала норвежских и южно-африканских морских осадков.

В осадочных породах может встретиться местное скопление благородных металлов, как это, например, имеет место в содержании конкреции лимонита в глубоководных осадках. Значительно повышенное содержание платины было неоднократно найдено в исследованных глинах океанических бассейнов, где оно является, вероятно, связанным с космической пылью.

Для геохимиков, так же, как для физиков и химиков, особенно важен вопрос о действительном количественном содержании элементов во всем земном шаре, так же, как и вообще в доступных наблюдению частях комсосо.

Платиновые металлы, грамм на тонну

Глубинные океанические осадки, Челленджер			
Конкреции бурого железняка	Отметка	160 . . .	0,00 — 0,15
" " "	"	246 . . .	0,22
" " "	"	252 . . .	0,03 — 0,05
" " "	"	286 . . .	0,26
" " "	"	286 } . . .	0,27 — 0,32
	из мокрого ила		0,37

¹ Материалом по осадочным образованиям из экспедиции Челленджера я обязан любезности британского музея, материалом по осадочным породам западного берега Южной Африки, собранным метеоритной экспедицией—любезности проф. Прагье (Pratje).

После того как наше рассмотрение привело нас к выводу, что редкость очень многих химических элементов в горных породах доступной нам поверхности земли обусловлена сидерофильным или халькофильным характером этих элементов, эти элементы, как, например, платиновые металлы, молибден, германий и мышьяк, ¹ следует искать в железной и сульфидной фазах метеоритов. Таким же образом в силикатовых фазах метеоритов может быть с большею достоверностью произведено определение содержания литофильных элементов, чем в породах земной поверхности, в которой находятся значительные скопления редких элементов конечной кристаллизации, как например, лантанидов, тория и урана (благодаря всплыванию удельно легкой остаточной магмы и остаточных растворов); элементы же ранней кристаллизации, например, хром, перемещаются вниз, вследствие погружения тяжелой кристаллической фазы.

С целью выяснения геохимических процессов дифференциации при распределении элементов между силикатной, сульфидной и никкелево-железной фазами были произведены аналитические исследования целого ряда редких элементов в метеоритах, при чем особое внимание обращалось на распределение их на эти фазы.

Анализами М. Джонсон-Иоста было выяснено, что платиновые металлы сосредоточены преимущественно в железной фазе. Во всех железных метеоритах находят весьма заметные количества платиновых металлов.

Некоторые анализы указывают на это.

	Сумма плат. мет. г на т.
Ариспа	117
Савик, Кап-Йорк	75
Монт Иой	68
Мукероп	54
Толука	38
НТурейма	25
	2
	2

В каменных метеоритах, после тщательного удаления примеси самородного и сернистого железа, были найдены

Ювинас	{	Платиновые металлы, серебро и золото отсутствуют.
	{	Сумма благородных металлов меньше 0,05 г на 1 т.
Станнерн	{	Платиновые металлы, серебро и золото отсутствуют.
	{	Сумма благородных металлов меньше 0,05 г на 1 т.

¹ Ср. В. М. Гольдшмидт, Royal Inst. of Gr. Britain 1929.

только следы платиновых металлов, близкие к их количествам в силикатных породах земли. В качестве примера могут быть названы два эукрита (плагноклазо-авгитовые метеориты) (см. табл. на стр. 265).

При изучении распределения благородных металлов между никкелево-железной фазой и фазой сернистого железа (троилита) было найдено, что золото и серебро входят в значительно большей концентрации в сульфидную фазу, чем в никкелево-железную, следовательно они являются халькофилами.

Железный метеорит, Каранзатилло	Сумма благородных металлов, г на 1 т
Никкелевое железо	34,5 платиновых металлов
Троилит	$\left\{ \begin{array}{l} 17,5 \text{ Ag} \\ 1,6 \text{ Au} \end{array} \right\}$ Pt—меньше 1 г на 1 т.

Особенно интересный случай представляет элемент германий. По своему положению в периодической системе он должен быть по преимуществу халькофилом, и действительно его находят в глубине рудных месторождений, сосредоточенным в весьма больших концентрациях в сульфидных минералах и сульфосолях.

Там, где он встречается в силикатных магмах и их остаточных растворах, он замещает, вследствие сходства своего ионного радиуса $0,44 \text{ \AA}$ с таковым кремния $0,39 \text{ \AA}$, в силикатах кремний. Мы имеем таким образом пример того, как в горных породах и минералах земной поверхности распределение одного из элементов происходит сначала соответственно его геохимическому средству, а затем—в зависимости от его ионного радиуса.

Несмотря на то, что германий встречается не так уж редко в породах верхней литосферы, как это обычно считалось раньше, все же нужно предполагать, что главная масса его сосредоточена в халькосфере и, может быть, отчасти также в сидеросфере, так как на основании сходной с кремнием растворимости в железе и более легкой способности к восстановлению германия по сравнению с кремнием можно думать, что германий входит в заметном количестве и в железное ядро земли.

К этому же может быть добавлено то, что в ржавых участках железных метеоритов из Кранбурна (Западная Австралия) содержится около 0,1% германия¹. Я считал

¹ Z. physik. Chem. 146, 404 (1930). Эти материалы так же, как материалы о метеорите из Хобы, были мне любезно предоставлены Л. Я. Спенсером (Британский музей). Вместе с германием и составными частями, Fe, Ni, Co, S, P, Cl, C в метеорите из Кранбурна содержатся Cu, Zn, Ga, в заметном количестве As, Pb, Sn, Mo, Ru и затем Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Os, Au.

сначала эти ржавые массы продуктом окисления весьма богатых троилитом частей метеоритов; однако они содержат много никкелевого железа; при количественном анализе Е. Шварц (E. Schwarz von Bergkampff) нашел в них 0,41% — 0,97% S, 0,03 — 0,15% P и 3,33% Cl. Позднее мы совместно с упомянутым сотрудником показали, что даже очень чистый материал железной фазы метеоритов содержит очень значительные количества германия, как, например, метеорит из Савика на Кап Иорке в Гренландии содержит 0,01 — 0,1% германия. Кора выветривания железного метеорита из Хобы в Южной Африке, а также ржавые массы метеоритов из Канон Диабло содержат количества германия такого же порядка.

Сравнительно редкое нахождение германия в литосфере могло бы казаться несколько странным, так как германий, как элемент четный и сравнительно низкого порядкового номера, должен бы быть весьма распространенным; это объясняется следовательно тем, что германий является в гораздо большей степени халькофилом (а также и сидерофилом), чем литофилом.

Весьма важным в геохимическом отношении фактом было новое литературное указание на то, что в одном большом железном метеорите около 8% никкеля, но совершенно отсутствует кобальт. Если бы это было действительно так, то наши воззрения на распределение элементов между жидкими расплавами оказались неправильными, так как при том характере распределения никкель ни в каком случае не мог бы войти в состав железного метеорита без соответствующего количества кобальта. Речь идет об вышеупомянутом никкелевом железе из Савика на Кап Иорке в Гренландии. И вот после того как рентгеноспектрографическое исследование уже установило в нем присутствие кобальта в обычном соотношении с никкелем (оно колеблется между 1:12 до 1:18) моим сотрудником Шварцем было определено содержание никкеля и кобальта весовым анализом. Было получено при нескольких определениях различных проб:

7,34 — 7,86% Ni

0,46 — 0,52% Co.

Состав метеоритов таким образом вполне согласуется с исследованиями и выводами геохимии; соотношение Co: Ni составляет около 1:15.

В литературе часто указывается, что в метеоритах, содержащих совместно силикаты и никкелевое железо, марганец или большую свою часть находится в никкелевом железе. Это ошибочное указание коренится в часто применяющемся аналитическом методе выделения железо-никкелевого сплава из силиката путем выщелачивания раствором хлорной ртути и затем анализа раствора и осадка. При этом мар-

гаец нацело или большею своей частью находится вместе с составными частями никкелевого железа в растворе хлорной ртути. По моему указанию химиком Е. Клювером (E. Klüver) были произведены определения марганца в метеоритах (Мюц в Венгрии и Индарх в России) после того, как метеориты были мною разделены при помощи магнита на металллическую и неметаллическую части. Исследования показали, что марганец находится преимущественно не в магнетитовой части, а в минерале ольдамите, CaS , принадлежащем к силикатной части, вследствие значительной растворимости (Ca , Mn) S в основных силикатных шлаках. Это вполне отвечает поведению марганца, серы и кальция в шлаках при выплавке железа.

В самое последнее время опубликован И. и В. Ноддак (I. и W. Noddack) исключительно интересный и важный материал о распространении редких химических элементов в метеоритах.¹

Оба автора приводят для большинства вообще известных химических элементов их концентрацию в силикатной фазе, в никкелевом железе и в троилитовой фазе. Этот аналитический материал основным образом подтверждает наши знания о распространении и количественном содержании химических элементов.

На рис. 3 (нижняя часть) воспроизведены данные И. и В. Ноддак, дополненные цифрами для брома и иода, которые были найдены Т. Фелленбергом и Г. Лунде для некоторых метеоритов; на диаграмме даны логарифмы атомных концентраций, как функции порядкового номера Z , при чем кислород принят за единицу.

Особенного внимания заслуживает то, что согласно результатам, полученным И. и В. Ноддак, в каменных метеоритах наблюдается скопление типичных литофильных элементов, в железных метеоритах — обогащение сидерофильными элементами, в троилитовых фазах — халькофильными элементами, как это могло быть заранее предвидено в случае трехфазовой равновесной системы.

Средний состав метеоритов, каким он представляется по исследованиям И. и В. Ноддак, дает нам несомненно приближенно верную картину химического состава космических тел типа нашей земли.

Мы можем таким образом сравнить состав метеоритов с составом литосферы. Для этого возьмем цифры американского ученого Ф. В. Кларка (F. W. Clarke), дополненные новыми данными.

Мы дополняем данные Кларка новыми исследованиями целого ряда менее распространенных элементов. Для галлия, серебра, золота, платины и лантанидных элементов порядковых номеров 57—71 берем данные моего Института; для

¹ Naturwiss. 18, 759 (1930).

соотношения титан: ниобий—тантал и соотношения цирконий: гафний—исследования Хевеши (Hevesy); для цинка, скандия, германия, селена, мазурия, рутения, палладия, индия, теллура, рения, осмия и таллия приводим новые ценные данные И. и В. Ноддак; для иода данные Лунде и Фелленберга; для рубидия, цезия и стронция слишком низкие величины Кларка и Вашингтона заменены более достоверными данными. Эти данные приведены в верхней части рис. 3. Мы видим таким образом, как и следовало ожидать при нашем понимании геохимического прошлого литосферы, что во внешней литосфере, по сравнению со

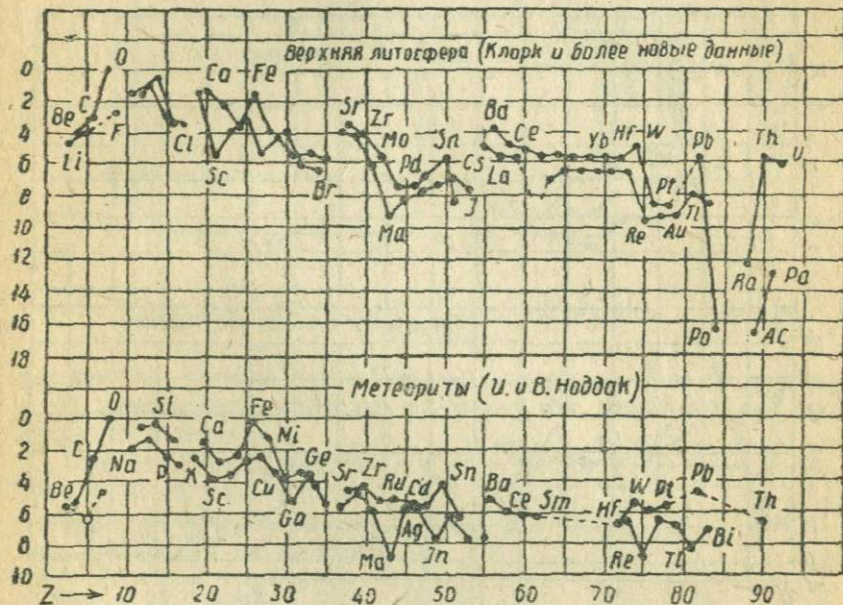


Рис. 3. Состав верхней литосферы и метеоритов.

средним составом метеоритов, в меньших количествах представлены те элементы, которые относятся к погруженной вниз ранней кристаллизации, как, например, хром или магний, а также элементы, являющиеся ясно выраженными халькофилами или сидерофилами, которые отделились от силикатовых пород еще при первом распределении фаз земли или при более поздних вторичных выделениях сульфидной магмы.

Зато в верхней части литосферы находятся заметные скопления литофильных элементов остаточной кристаллизации, как калий, барий, лантаниды, торий, уран.

Поэтому суммарная кривая поверхностных пород имеет более выраженный периодический характер, чем кривая метеоритов, при чем в диаграмме концентраций верхней литосферы отчетливо заметна смена литофильных, сидеро-

фильных и халькофильных элементов. При обоих сопоставлениях частоты элементов внимание обращают весьма малые значения для некоторых элементов, стоящих в самом начале периодической системы, — именно для элементов лития, бериллия и бора, которые, несмотря на их низкий атомный вес, весьма редки; вообще же частота элементов очень сильно уменьшается вместе с возрастанием порядкового номера.

Подобное уменьшение подчиняется правилу, по которому концентрация элемента убывает в общем обратно пропорционально приблизительно от седьмой до восьмой степени

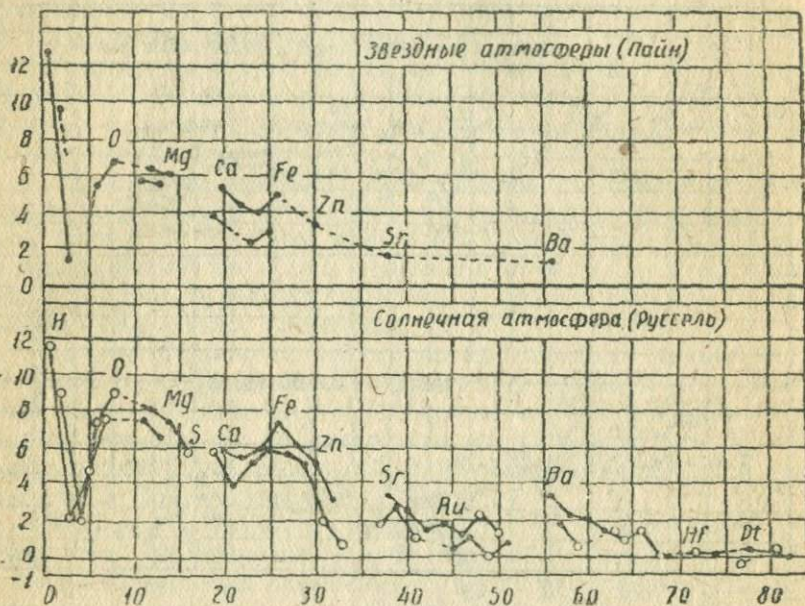


Рис. 4. Состав звездной и солнечной атмосфер.

его порядкового номера. Это ясно видно из того, что при сопоставлении логарифмов порядковых номеров и концентраций в кривой метеоритов Ноддака (рис. 5) большинство элементов располагается в очень узкой почти прямой полосе. Элементы, располагающиеся выше этой полосы, мы называем избыточными, те же, которые лежат ниже ее, — дефицитными. В этом смысле железо является избыточным элементом, бериллий — дефицитным.¹ К частоте распространения большинства химических элементов применимо затем известное правило Оддо (Oddo) и Харкинса (Harkins), по которому элементы четных порядковых номеров приблизительно в десять раз более часты, чем соседние элементы с нечетными порядковыми номерами.

¹ Ср. V. M. Goldschmidt, Gerlands Beiträge zur Geophysik. 15, 38 (1926).

Это правило яснее всего обнаруживается при изучении группы элементов физически и химически настолько сходных, что они с трудом отделяются друг от друга при геохимических процессах дифференциации. В этом отношении особенно „нераздельной“ группой являются лантанидные

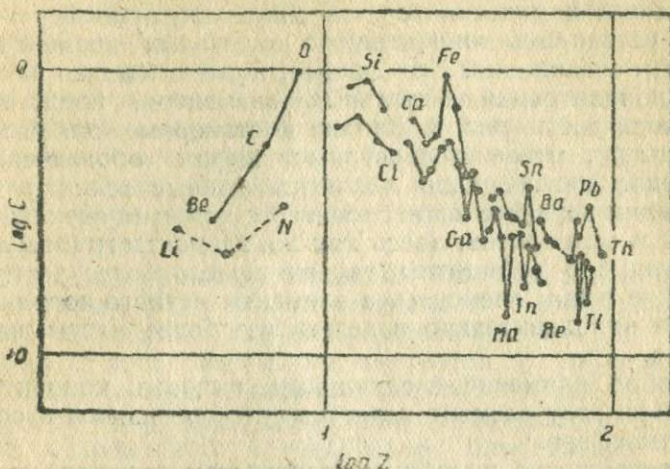


Рис. 5. Логарифмы концентраций атомов как функции логарифмов Z в метеоритах.

элементы, „редкие земли“ в узком смысле. Рис. 6 изображает зависимость частоты элемента от четности его порядкового номера.

Без сомнения особенно важно было бы изучить количественное содержание элементов в других доступных непосредственному наблюдению частях космоса, например, в атмосферах солнца и неподвижных звезд, спектры которых могут быть изучены. Но при этом должно быть принято во внимание то, что спектроскопическое определение элемента зависит не только от его присутствия, но также и от того, имеют ли место условия возбуждения для его спектра. Современное развитие атомной физики и астрофизики установило зависимость спектра от физической обстановки, благодаря чему стало возможным при помощи спектра делать заключения о присутствии и концентрации определенных элементов

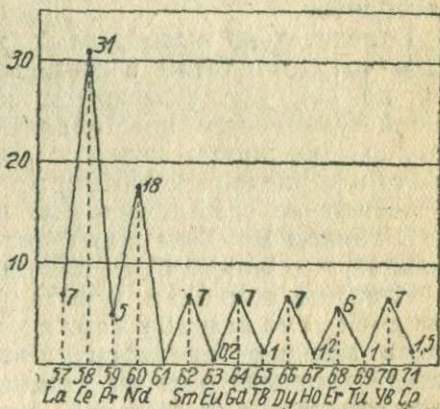


Рис. 6. Частота лантанидов, как функция от Z .

о присутствии и концентрации определенных элементов

в атмосферах звезд, весьма различной величины и температуры, и главное, — устанавливать, может ли вообще при данных физических условиях быть произведено спектральное определение соответствующего элемента.

Изучая эти вопросы, Х. Н. Руссель (H. N. Russell)¹ исследовал химический состав солнечной атмосферы и пытался установить концентрацию отдельных элементов, их ионов и соединений. Его данные, пересчитанные на атомные концентрации отдельных элементов, представлены в нижней части рис. 4. Вполне достоверные данные обозначены ●, менее достоверные цифры обозначены ○. Наименее достоверными являются данные гелия и бора. Мы видим поразительное сходство с кривыми верхней литосферы и метеоритов; здесь так же элементы группы литий-бериллий-бор дефицитны, так же железо более часто, чем соседние с ним элементы, а элементы четного порядкового номера приблизительно в десять раз более часты, чем нечетные.

Особое внимание заслуживает высокая концентрация водорода; этот элемент является преобладающим в солнечной атмосфере.

К совершенно подобным результатам привели исследования Пайнэ (C. N. Payne)² над составом атмосфер неподвижных звезд за исключением солнца. На основании найденных им концентраций элементов, представленных в верхней части рис. 4, для звездных атмосфер получается та же картина, какая наблюдается для солнечной атмосферы или метеоритов.

Относительно газообразных туманностей за последние годы получены также важные данные. Оказалось, что многие до сих пор казавшиеся загадочными спектральные линии туманностей представляют спектры таких элементов, как кислород, углерод, азот, распространенных для земли и солнечной атмосферы, но находящиеся конечно в совершенно особых условиях возбуждения.

В темном мировом пространстве содержится, например, кальций, что может быть доказано спектром поглощения.

Итак мы приходим к выводу, что материя везде, где она доступна нашему наблюдению, — на земле, в метеоритах, в звездных атмосферах — построена настолько химически однородно, что мы не можем установить каких-либо систематических отклонений, которые бы могли указать пути развития элементов.

Для дальнейшего развития наших наблюдений над количественным химическим составом материи, мы должны попытаться несколько углубить основные представления об имеющемся материале, как это уже сделали Астон (F. W. Aston) и Харкинс (W. D. Harkins).

¹ Astrophysical Journ. 1929.

² Stellar Atmospheres 1925 и более новые данные.

Понятие „химический элемент“ охватывает в общем не только один какой-нибудь вид сходных между собою атомов; ведь нам известны многие изотопные виды атомов, которые отличаются друг от друга весом атомных ядер, но имеют одинаковое число зарядов и, следовательно, одинаковый порядковый номер и поэтому являются однородными в химическом, спектроскопическом и других отношениях, связанных с рассмотрением свойств электронных оболочек, но не свойств веса и симметрии ядра. Таким образом, определяя частоту отдельных элементов, мы еще не достигаем изучения распределения количеств отдельных видов атомов, так как один химический элемент может охватывать до одиннадцати различных изотопных видов атомов.

Количественные соотношения изотопов данного химического элемента в общем одинаковы в различных частях вселенной, как это подтверждается определениями среднего атомного веса химических элементов из метеоритов, как, например, железа, никкеля, хлора, которые очень точно сходятся с атомными весами земных элементов. В большинстве современных исследований определения изотопов масс-спектроскопическим методом могут дать надежные результаты для изотопов, которые только в сто раз более редки, чем преобладающие виды атомов элементов. Благодаря влиянию массы атома на частоты молекулярных спектров, изотопы могут быть открыты до тысячной или десяти-тысячной доли господствующего вида атомов, например, у углерода, азота и кислорода.

Было бы неправильным, при рассмотрении земных и космических количественных соотношений атомов считать невозможными такие изотопы, как, например, виды кислорода с атомным весом 17 и 18.

При громадном общем количестве кислорода в сравнении со всеми тяжелыми элементами, количество кислородного изотопа атомного веса 18 в солнечной атмосфере больше, чем количество титана или хрома и количество кислородного изотопа 17, гораздо больше, чем общее число атомов цинка и свинца.

То, что химикам удалось почти без пробелов открыть ряд химических элементов до порядкового номера 92, объясняется, с одной стороны, тем, что большое число самих по себе редких элементов сосредоточивается благодаря естественным химическим процессам в верхней части литосферы, в особенности в магматических остаточных расплавах, но главным образом это обусловлено тем, что химический опыт сделал возможным отделение элементов, рассеянных в исходном материале, в соотношении до $1:10^7$, как это имело место для мазурия и рения, открытие и выделение которых И. и В. Ноддак, опиравшееся на рентгенов-

ские снимки Берга (O. Berg), может считаться одним из самых больших достижений минеральной химии.

В противоположность этому, как выше было указано, изотопные атомы, которые не могут быть отделены посредством химических методов, в общем могут быть открыты только в том случае, если разница в концентрациях не превышает $1:10^2$ (масс-спектрокопия) или $1:10^4$ (эффект масс в молекулярных спектрах). Только в случае радиоактивных атомов изотопы могут быть открыты при еще более неблагоприятных количественных соотношениях, благодаря свойствам радиоактивного распада.

Обширная область применения химических методов анализа является, без сомнения, причиной того, что мы склонны разделять атомы на группы, согласно их порядковым номерам; эти группы мы обозначаем, как химические элементы, при чем внутри каждой группы положительный заряд ядра, так называемый порядковый номер, являющийся разностью между числом протонов и электронов ядра, остается постоянным.

Таким образом группа, т. е. элемент, может охватывать до 11 различных видов атомов. Гораздо более удачным является предложение Астона сравнивать атомы, расположенные по числу протонов, т. е. атомные веса отдельных изотопов в связи с их частотой; такое разделение не применимо, однако, в случае так называемых изобар, т. е. атомов одинакового веса, но разного числа электронов.

Предложение Харкинса положить в основу исследований частоты атомов число электронов ядра имеет тот же недостаток, т. е. в нем отсутствует определенность, так как известно до 6 элементов с одинаковым числом электронов ядра.¹

Данные о количественных соотношениях атомов в солнечной атмосфере, расположенных по числу протонов или электронов, имеют всегда некоторое сходство с кривой распределения элементов, главным образом с ее минимальными значениями для атомов лития и бериллия.

Рациональная классификация атомов должна отвечать признаку определенности, каждый вид атомов должен занимать определенное место в системе. Это может быть достигнуто введением двух независимых переменных, — именно числа протонов и числа электронов. Этот вопрос затронут исследованиями Харкинса (Harkins) и Бека (Beck).

Я полагаю, что подобному делению атомов, позволяющему наиболее отчетливо установить закономерное распре-

¹ Интересный опыт П. Ниггли (P. Niggli) применения воззрений Астона и Харкинса к некоторым редким элементам (Fennia 1928. Sederholm - Festschrift) проведен, к сожалению, на весьма неточном цифровом материале, касающемся относительной частоты элементов, в котором взяты слишком низкие концентрации для редких халькофильных и сидерофильных элементов.

деление числа протонов и электронов, должно быть отдано предпочтение.

Такое деление может быть достигнуто введением E — числа электронов ядра и величины L , которую Харкинс

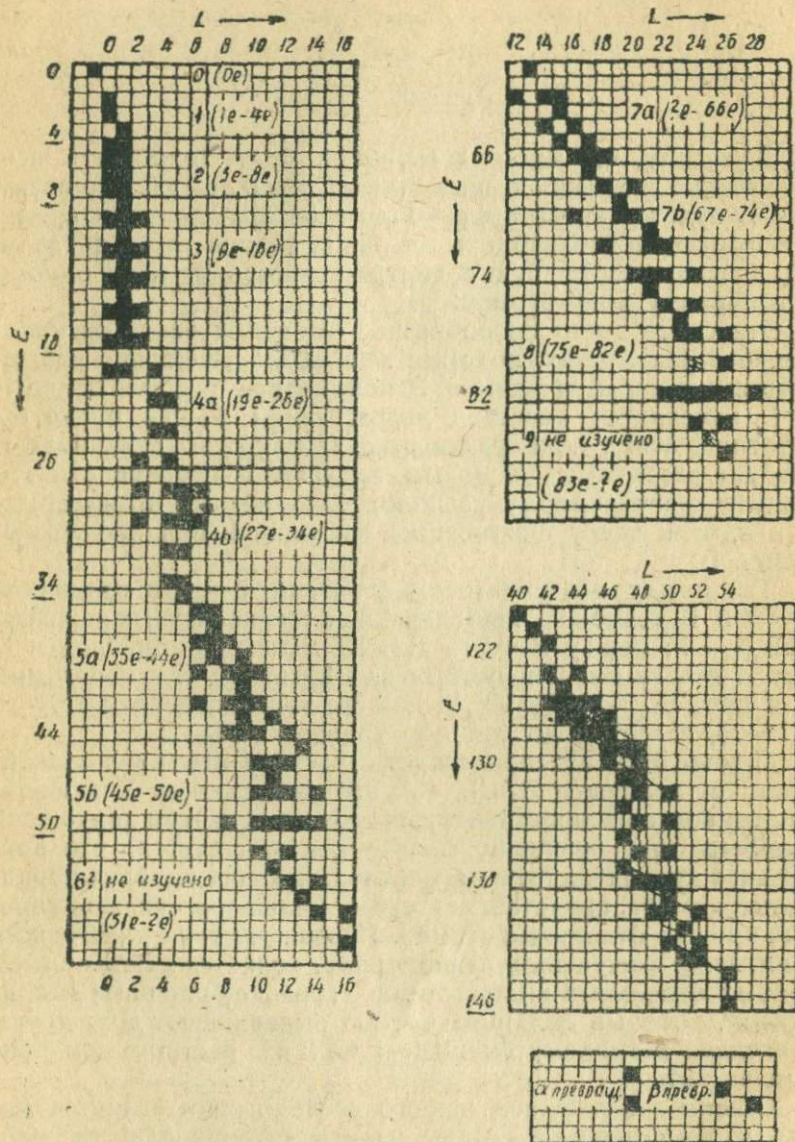


Рис. 7. До сих пор известные виды атомов, расположенные по E и L . обозначает, как изотопическое число, мы же в дальнейшем будем называть переменное число (Laufzahl) атомного ядра. Следующие выражения дают зависимость между этими величинами.

Число электронов = числу протонов — порядковый номер.

$$E = P - Z.$$

Переменное число (номер изотопов)

$$L = 2E - P$$

$$P = 2E - L$$

$$L = E - Z.$$



Допустим, что число электронов будет принимать всевозможные значения в целых числах от 0 до 146, в то время как L будет меняться от -1 до $+54$; мы получим схему, в которую можно вводить все виды атомов таким образом, что каждое место будет соответствовать только одному устойчивому виду атомов.

Эта схема имеет своеобразное геометрическое расположение в тех местах, которые заняты действительно наблюдавшимися видами атомов. Закономерное расположение E и L изменяется вместе с возрастанием E , как будто бы строение атома при различных абсолютных величинах E следует различным числовым законам. В особенности это относится к взаимному расположению четных и нечетных E и L , и к числу возможных значений L при неизменяющемся E .

Так между значениями E равными 5 и 8 и величиной $L = 0$ и 1 возможно любое расположение четных и нечетных E и L ; между $E = 9$ и $E = 18$ только комбинации четных E с четными L и четных или нечетных E с нечетными L ; в промежутке $E = 19$ до $E = 34$, за исключением $E = 29$ и $L = 5$, известны до сих пор только четные E .

Можно было бы представить частоту атомов в зависимости от величины E и L , как это уже сделано Харкинсом для наиболее распространенных атомов. При этом получается минимум при величине $E = 3-5$, и выясняется, что нормальная кривая частоты элементов, имеющих высокие порядковые номера, представляет сумму большого числа одиночных кривых отдельных атомов. Кривая частоты химических элементов, кажущаяся равномерной, является лишь суммой кривых отдельных видов атомов с гораздо большими амплитудами, которые большею частью выравнивают друг друга, благодаря взаимному смещению по E и L построенным кривым частоты.

Общим заключением нашего исследования является вывод, что распределение элементов определяется свойствами их электронных оболочек, частота же отдельных видов атомов зависит от свойств атомного ядра; законы, которым подчиняется частота элементов, повидимому одинаковы во всех до сих пор доступных наблюдению частях вселенной.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Несколько слов о Викторе Морице Гольдшмидте—А. Е. Ферсман	3
2. Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз. Перев. В. Щербины	7
3. Типы семейств изверженных пород. Перевод Е. Е. Костылевой	15
4. О метасоматических процессах в силикатных породах. Перевод Е. Е. Костылевой	24
5. Рентгено-спектрографические исследования распределения редких земель в минералах. Перевод И. Д. Борнеман-Старынке- вич	40
6. Кристаллическая структура окислов металлов редких земель. Перевод И. Д. Борнеман-Старынкевич	65
7. Обзор основных работ по кристаллохимии—И. Б. Боровский	75
8. О заполнении пространства атомами (ионами) и о природе лито- сферы. Перевод В. В. Щербины	201
9. Проблемы и методы геохимии. Перевод Н. В. Тагеевой	210
10. История металлов семейства железа в природе. Перевод Н. В. Та- геевой	221
11. Геохимические законы распределения и частота элементов в космосе. Перевод Н. В. Тагеевой	250



103