



550.4
0-75

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ГЕОХИМИИ

Выпуск III

550.4
075

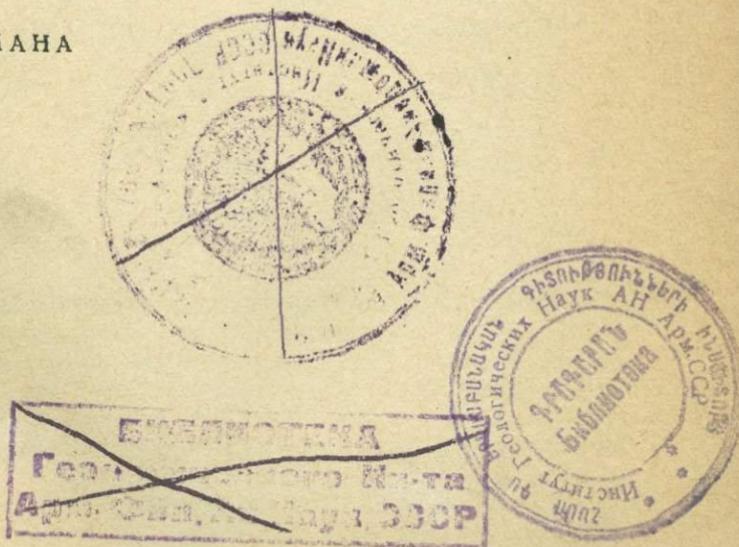
РАБОТЫ ПО СТРУКТУРЕ
СИЛИКАТОВ

Ф. МАХАЧКИ, В. Л. БРЭГГА,
Э. ШИБОЛЬДА и В. ТЕЙЛОРА

ПЕРЕВОДЫ НАУЧНЫХ РА-
БОТНИКОВ ЛОМОНОСОВ-
СКОГО ИНСТИТА А. Н.: Н. В.
БЕЛОВА, И. З. БОРОВСКОГО
и А. В. ПЭКА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
АКАД. А. Е. ФЕРСМАНА

652
105



ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ
Ленинград — 1937

ХЛ 43—5—4

Сборник статей по структуре силикатов — обзорные работы В. Л. Брагга и его учеников, Ф. Махачки и В. Тейлора, а также обширное систематическое изложение силикатных структур Э. Шибольда. Книга предназначена для научных работников, не только кристаллографов и минералогов, но также и химиков и физиков.

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ГЕОХИМИИ
ОНТИ—Химтеорет—Ленинград—1937

ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
15	12 снизу	получаются от скрещенных решеток	от скрещенных решеток получаются
24	9 "	кристалличиков	кристаллитов
37	17—16 "	стехиометрической формульной единицы	стехиометрической единицы
77	4 сверху в под- писи под рис.	лежат в гранях	расположены граням
82		В нижней левой фигуре рис. 17 выпали с левой стороны два белых кружка (атомы кислорода), аналогичные расположенным справа	
215	11 сверху	у D_{6h}^2	D_{6h}^2
246	1 "	$O^{H=}$	OH^-
295	15 снизу	cm^3 моль	$cm^3/моль$
325	21 } 27 } сверху	грамм-моль	грамм-мол.

ПРЕДИСЛОВИЕ

III выпуск „Основных идей геохимии“ посвящен структуре силикатов, того основного материала, с которым оперирует весь цикл геологических дисциплин.

Еще $1\frac{1}{2}$ десятка лет тому назад химия этих соединений, составляющих в своей массе 95% земной коры, была бесформенным местом в общей стройной шеренге химических знаний и во всяком случае не шла далее элементарнейших обобщений брутто-анализов отдельных минералов. Лучшая химическая трактовка силикатов, сделанная в 10-х годах нашего столетия, „La Silice“ знаменитого Ле-Шателье — по сравнению с его же „Le Carbone“, этим шедевром в ряду химических монографий, — оставляет впечатление полной теоретической беспомощности и как нельзя лучше отражает уровень знания тогдашнего теоретикахимика в области, казавшейся полузараптной.

Положение вещей резко изменилось за последние 10—12 лет. В результате усилий рентгеноскопистов-структурников и главным образом пионера в области рентгеноанализа — В. Л. Брэгга и многочисленных учеников, прошедших его манчестерскую лабораторию (Ф. Махачки, Р. Уоррен, В. Захариасен, В. Тейлор и др.), мы имеем сейчас большое число работ, посвященных данной области, и перед нашими глазами выросло уже стройное здание силикатной химии с безукоризненными отделами стехиометрии и стереохимии. Все детали нового здания исключительно просты и изящны, и не остается никакого сомнения, что оставшиеся пробелы будут закончены по тому же плану, который был намечен фундаментальными анализами манчестерской школы, а затем получил мощное теоретическое обоснование в работах целой плеяды ученых, среди которых на первом месте следует поставить американца Паулинга.

В предлагаемую вниманию читателя книгу и вошла прежде всего (вышедшая уже вторым изданием) классическая сводка работ по структуре силикатов, сделанная самим В. Л. Брэггом (1930—31) и подытоживающая результаты годов бурного развития (1925—1931).

Хотя эта работа была напечатана в *Zeitschrift für Kristallographie*, основными читателями которой и до сих пор являются минералоги и химики, и хотя нет сомнения в том, что она со-ставила эпоху в истории минералогии вообще, не трудно видеть, что она прежде всего явилась физическою работою.

В. Л. Брэгг и большая часть его сотрудников—физики, подошедшие к силикатам исключительно как к особо интересной главе в области общего учения о строении кристаллической материи. При всей глубине полученных ими результатов и огромном значении последних—все же раскрытие структуры силикатов было лишь одним из блестящих последовательных этапов деятельности манчестерской физической лаборатории, после завершения которой лаборатория тотчас перешла к следующим очередным структурным вопросам—строению сплавов, строению гидратов и т. д.

Неудивительно, что в результате такого отношения В. Л. Брэгг чрезвычайно осторожен и склон в своих высказываниях по поводу всего того, что выходит за рамки собственно физической—не химической и не минералогической—точки зрения.

Это делает понятным, почему центральное место в настоящем геохимическом сборнике занял обширный обзор силикатных структур, принадлежащий перу лейпцигского профессора Э. Шибольда.

Являясь крупным рентгеноскопистом-структурником, Шибольд, однако, прежде всего минералог, подходящий к добытым из структурного материала фактам, главным образом, с минералогической, в частности, с генетической точки зрения.

Руководитель крупной университетской минералогической кафедры—Шибольд—легко мог позволить себе то, чего нет у Брэгга,—т. е. значительного числа различных обобщений и новой постановки вопросов, выходящих подчас довольно далеко за пределы все еще весьма узкой области фактов, данных рентгенометрией. Эти обобщения, сопоставления и предсказания, обычно сделанные в отношении глубоко интересующих минералога и петрографа объектов, должны представлять для последних особый интерес и позволить им самим внести в это живое обсуждение тот обильный собственный материал наблюдений и вопросов, который имеется в распоряжении каждого минералога и петрографа.

В конце сборника поставлена небольшая статья Тейлора, трактующая специально тот раздел силикатов, который по-русски получил название „вязанных“ структур (А. Е. Ферсман) и который представляет особый минералогический и петрографический интерес, поскольку в него входят кварц, полевые шпаты и их заместители и, наконец, цеолиты. „Загадка воды“ последних до сих пор казалась имеющей лишь физическое объяснение, сейчас же, как показано в работе Тейлора, на фоне разрешенных „вязанных“ структур и в свете замечательной теории молекулы воды Бернала-Фаулера она получает строго химическое объяснение.

В виде введения к сборнику помещена статья Ф. Махачки, знакомящая читателя с принципами и терминами структурной рентгенометрии, которые лежат в основании всех выводов

современной силикатной химии, излагаемых в следующих статьях. Такое введение представлялось редакции совершенно необходимым, и статья Махачки, наиболее крупного из учеников Брэгга (Манчестер) и Гольдшмидта (Осло), была выбрана, поскольку она излагает нужные основы особенно просто и выпукло, не отвлекая внимания к мелочам и деталям, интересным лишь для специалистов.

В таком виде сборник, возможно, будет весьма полезною, высшею ступенью для читателя, познакомившегося с основами новой силикатной химии по соответствующим главам „Химии“ Т. Лаури и „Кристаллохимии“ О. Гасселя.

Структура кристаллов¹

(Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2 Aufl.)

1. Развитие структурной теории кристаллов

Открытие (во второй половине XVII века) законов, определяющих расположение граней в кристаллах, и непосредственно вслед за этим начавшееся развитие кристаллооптики одновременно поставили перед человеческой пытливостью вопрос о тех более глубоких причинах этих явлений, которые очевидно заключаются во внутреннем строении кристаллов. Сразу было ясно,

что все эти явления должны найти свое объяснение в закономерном распределении тех малейших частиц, из которых построены кристаллы. Таким образом Христиан Гюйгенс, который впервые подробно изучил явление двупреломления у известкового шпата и кварца (после открытия этих явлений Эразмом Бартолином в 1669 г.), пришел к заключению, что ромбоэдрический известковый шпат построен из эллипсоидов вращения

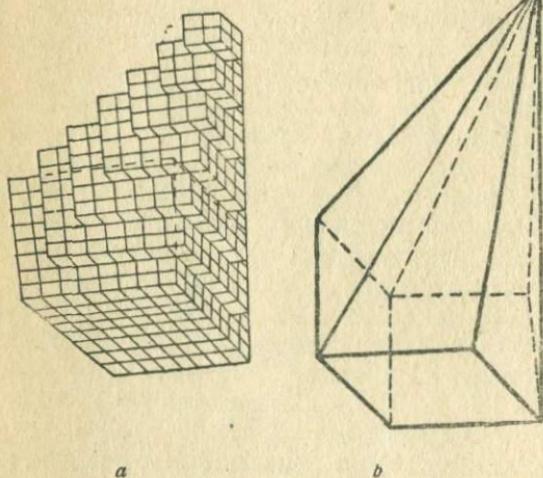


Рис. 1.

с определенным отношением осей, которые собраны в возможно более плотную упаковку при параллельном расположении всех главных осей.

Бергман и Ган (1773) приписали мельчайшим элементарным частицам известкового шпата характерную форму ромбоэдров спайности, которою они характеризуются в макросостоянии.

Это воззрение было распространено Гаюи (1781) на все „царство“ известных в то время кристаллов. Рис. 1 а и б

¹Перевод Н. В. Белова.

илюстрирует, каким образом по Гаюи нужно представлять себе скаленоэдр кальцита, а именно, из мельчайших и дальше уже неделимых ромбоэдров спайности, которые он назвал „интегральными молекулами“.

Совершенно подобным же образом Гаюи предполагал, что интегральные молекулы каменной соли представляют соответствующие кубы спайности. Вообще же Гаюи различает три основных типа „интегральных молекул“, а именно: тетраэдр (четырехгранник), трехгранную призму (пятигранник) и параллелепипед (шестигранник). Путем взаимного прикладывания подобных полиэдрических молекул мы придем к естественной кристаллической плоскости только в том случае, если кристаллическая форма и облик интегральной молекулы между собою совпадают. В большей части случаев поверхности кристалла оказываются построенными в виде террас (рис. 1а). Это террасообразное построение по Гаюи есть следствие правильного убывания (декресценции) числа интегральных молекул в каждом последовательном вновь нарастающем их слое на поверхности основной формы. Декресценция не противоречит возможности образования гладкой кристаллической грани, как то неоднократно ставилось в качестве упрека теории Гаюи, если принять во внимание чрезвычайно малый размер полиэдрических молекул, не дающий возможности обнаружить эту неровность террасообразной грани даже с помощью наиболее чувствительных оптических методов.

Теория Бергмана-Гаюи оказалась несостоятельной в виду совершенно других причин. Полиэдрическая форма мельчайших кристаллических компонентов и связанное с этим представление о непрерывном заполнении пространства в кристалле оказались в противоречии со всем дальнейшим ходом физического познания. Гаюи сам должен был уже допустить непоследовательность, а именно, для объяснения некоторых кристаллических форм (как, например, октаэдрических) ему пришлось предположить не совсем плотное взаимное прилегание своих молекул. В 1813 г. Волластон попытался обойти все противоречия путем замены всех полиэдрических компонентов кристалла шарами, которые за счет взаимного притяжения занимают положения наиболее близкие друг к другу. При этом он также отметил, что одинаково удачно вместо шаров можно предположить математические точки, которыедерживаются в своих положениях за счет всесторонне действующих притягательных и отталкивающих сил.

Зеебер, который в 1824 г. вместо соприкасающихся полиэдров Гаюи предположил в центрах этих полиэдров материальные точки-молекулы и свел взаимное равновесие молекул в кристалле к равновесию действующих между отдельными молекулами притягательных и отталкивающих сил,—впервые подошел к представлению о пространственной решетке. Это

понятие в дальнейшем было более точно определено Зеебером же, Франкенгеймом (1835), Деляфосом (1843). Согласно этой теории, составляющие кристалл молекулы располагаются в точках пересечения трех семейств из параллельных и равно отстоящих друг от друга плоскостей. Подобная пространственная решетка (рис. 2) может быть представлена разложеною на конгруэнтные ячейки (элементарные параллелепипеды), в восьми вершинах которых располагаются молекулы, таким образом пространственно разделенные друг от друга.

Франкенгейм вывел пятнадцать существенно отличных типов пространственных решеток. Бравэ, который в 1848 г. дал дальнейшее развитие теории Франкенгейма путем более точного определения пространственной решетки за счет введения понятий:

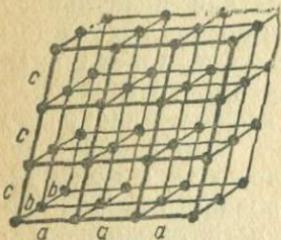


Рис. 2.

молекул в кристаллической решетке расположены с голоэдрической симметрией, но сами молекулы обладают низшою симметрией (симметрией одного из мероэдрических классов).

Четырнадцать типов пространственных решеток Бравэ изображены на рис. 3 в виде соответственных элементарных ячеек.

В каждой бесконечной решетке Бравэ расположение вокруг каждой точки совершенно тождественно с расположением вокруг любой другой.

Четырнадцать решеток Бравэ в настоящее время обычно обозначаются как трансляционные группы (решетки). Новейшее развитие кристаллографической структурной теории привело однако к заключению, что уменьшение симметрии по сравнению с голоэдрическим классом может быть объяснено не только за счет собственной низкой симметрии кристаллической молекулы, но и за счет того, что обычно мы имеем взаимное проникновение большего или меньшего числа конгруэнтных трансляционных решеток Бравэ. Точки отдельных трансляционных решеток переходят одна в другую за счет различных операций совмещения (трансляции, повороты, винтовые вращения, отражения).

Подобная пространственная решетка прерывна; она анизотропна, т. е. различные направления в ней, вообще говоря,

точечный ряд, точечная сетка и т. д., — показал, что имеется всего лишь четырнадцать различных типов пространственных решеток, элементарные ячейки которых, простые (примитивные) или составные (см. подпись к рис. 3), все характеризуются симметрией голоэдрического класса соответствующей кристаллической системы. Чтобы притти к объяснению симметрии неголоэдрических классов по Бравэ, необходимо допустить, что хотя центры тяжести

между собою не равнозначны; она однородна потому, что характеризующее какое-либо место решетки распределение масс повторяется в параллельном расположении на сравнительно весьма небольших расстояниях; эти расстояния в различных направлениях вообще различны между собою, но в одном и том же направлении всегда между собою равны. Соответствующие точки называются идентичными точками, а зависящие от направления кратчайшие расстояния двух идентичных точек — периодами идентичности в соответствующем направлении.

Дальнейшее развитие структурной теории Бравэ связано, главным образом, с именами Винера (1863), Зонке (1867), Федорова (1885) и Шенфлиса (1888). Оба последних исследователя доказали, что существует 230 различных между собою по симметрии систем точек (пространственные группы или пространственные системы), которые все могут быть распределены по 32 кристаллографическим классам.

Для каждой пространственной группы характерной является комбинация элементов симметрии, которые с подчинением условиям идентичности в бесконечной решетке повторяются в виде семейств из параллельно расположенных элементов. Комбинации элементов симметрии, поворотные оси, винтовые оси, зеркальные плоскости, зеркальноповоротные оси, плоскости скользящего отражения) различны для всех 230 пространственных групп. Если даны эле-

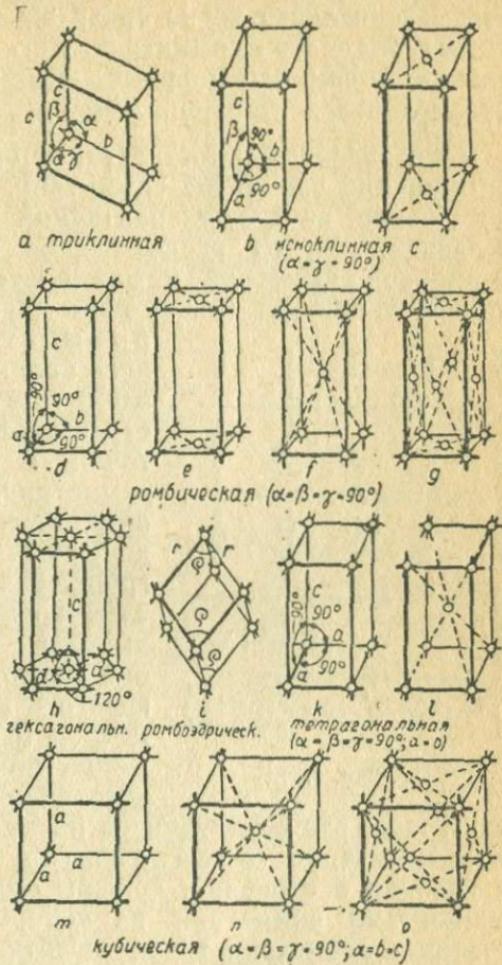


Рис. 3. 14 трансляционных решеток Бравэ (по Г. Марку). Трансляционные решетки (*a*, *b*, *d*, *h*, *i*, *k* и *m*), элемент ряда ячейка которых образована лишь 8-ю вершинными точками, называются простыми, все остальные — составными (двойными и четверьными). Так как все точки трансляционной решетки тождественны, то и составные решетки при ином выборе осей могут также быть сделаны простыми.

центры симметрии, поворотные оси, винтовые оси, зеркальные плоскости, зеркальноповоротные оси, плоскости скользящего отражения)

менты симметрии кристаллической решетки и, следовательно, известна сооответствующая пространственная группа, то стоит лишь материализовать одну из точек внутри решетки, чтобы эта материальная точка сразу же была повторена за счет имеющихся элементов симметрии. Рис. 4 дает пример распределения элементов симметрии в ромбически пирамидальной (гемиморфной) пространственной группе C_{2v}^{16} .

При заданной пространственной группе, т. е. при заданной комбинации элементов симметрии, помещенная в произвольное положение внутри элементарной ячейки материальная точка в зависимости от расположения ее в отношении имеющихся элементов симметрии может повторяться, вообще говоря, различное число раз (n). В этом случае говорят о n -ой повторяемости соответствующего точечного положения. В зависимости от числа элементов симметрии в заданной пространственной группе и расположения точки в отношении этих элементов симметрии, повторяемость точки может принимать различные значения от 1 до 192. В каждой пространственной группе точки, не лежащие на каком-либо элементе макросимметрии, обладают наивысшей повторяемостью, поскольку они повторяются за счет каждого имеющегося в ячейке элемента макросимметрии (общие положения). Точка в общем положении может сама не обладать никакой симметрией, в то время

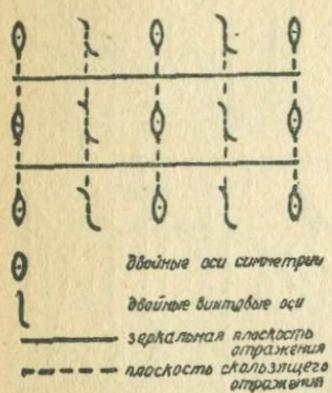


Рис. 4.

как точки, располагающиеся на одном или нескольких элементах симметрии (специальные положения), в согласии с учением о строении, должны обладать по меньшей мере теми элементами симметрии, на которых они располагаются (собственная симметрия точек решетки).

В изображенной на рис. 4 с помощью своих элементов симметрии пространственной группе C_{2v}^{16} повторяемость точки в общем положении — восемь, и точно так же точки, располагающиеся в плоскостях скользящего отражения и на винтовых осях, имеют ту же повторяемость восемь. В отличие от этого точки, располагающиеся на двойных поворотных осях и в зеркальных плоскостях, имеют повторяемость — четыре.

Таким образом кристалл строится из пространственных решеток Бравэ, которые взаимно вдвинуты друг в друга в большем или меньшем числе с подчинением определенным правилам симметрии. Подобно тому как простая решетка Бравэ описывается исчерпывающим образом путем задания формы и величины элементарной ячейки из восьми вершинных точек, точно

так же и любая сложная кристаллическая решетка может быть исчерпывающе описана путем задания одной ее элементарной ячейки. Эта последняя должна быть выбрана таким образом, чтобы она содержала по одной точке от всех без исключения взаимно вставленных друг в друга конгруэнтных примитивных трансляционных решеток. Она обычно определяется заданием длины и взаимного расположения ее ребер (осей элементарной ячейки, которые, вообще говоря, должны совпадать с соответствующими кристаллографическими осями) и, далее, указанием расположения всех материальных точек, лежащих внутри ее, либо на ее поверхности. При задании элементов симметрии соответствующей пространственной системы можно давать положения не всех материальных точек, но лишь тех, которые не могут быть выведены из других, уже помеченных за счет характерных для данной пространственной группы операций смещения. Точки, которые отграничивают элементарную ячейку, должны быть идентичными точками, т. е. они должны быть совершенно одинаковым образом окружены другими идентичными точками и должны взаимно переводиться одна в другую за счет операций смещения. Кроме того они должны — по крайней мере с точки зрения строгого учения о строении — также быть между собою тождественны в материальном смысле (последний принцип однако нарушается в многочисленных смешанных кристаллах — твердых растворах, у которых в кристаллографически тождественных положениях решетки могут располагаться частицы и химически различные, но занимающие одинаковые объемы и вообще подчиняющиеся условиям изоморфизма). Подобно тому как при следовании в направлении ребра элементарной ячейки и по прохождении определенного отрезка (расстояние идентичности) мы каждый раз будем наталкиваться на идентичные точки, точно так же с тем же явлением мы будем иметь дело при следовании и вдоль любого другого направления; однако расстояние идентичности в каждом направлении кристаллической решетки будет различно (анизотропия!). То же самое относится также и к любой другой точке внутри элементарной ячейки, например, к какой-либо точке той геометрически конгруэнтной, но не обязательно тождественной по роду частиц решетки, которая вставлена в основную пространственную решетку. Впрочем, уже самое понятие конгруэнтности указывает на то, что для вставленных трансляционных решеток взаимоотношения идентичности совершенно таковы же,

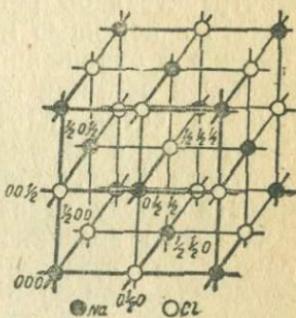


Рис.5. Элементарная ячейка решетки хлористого натрия. Положения начальной точки каждой из вдавинутых одна в другую трансляционных решеток заданы координатами, выраженными в долях соответствующих осей.

как те, которые имеют место в отношении точек, очерчивающих элементарную ячейку.

В качестве практического примера подобного изображения строения кристалла может послужить кубическая решетка хлористого натрия (рис. 5).

Совокупность начальных точек всех взаимно вставленных друг в друга простейших трансляционных решеток составляет базис данной решетки. На рис. 5 приведены координаты базисных атомов, при чем начало координат, как обычно, помещено у одного из атомов натрия, а соответственные координаты даны в долях ребра элементарного параллелепипеда.

Узловою плоскостью (точечной сеткою по Бравэ) обычно называется плоскость, проведенная через какие-либо точки пространственной решетки. Узловые плоскости принято обозначать с помощью миллеровских индексов, дающих их расположение в отношении осей элементарной ячейки совершенно подобным образом, как это делается с гранями макрокристалла. Узловые сетки, плотно заполненные материальными точками, имеют низкие индексы и преимущественно являются гранями кристалла, хотя, вообще говоря, строго пропорциональной зависимости между степенью заполненности узловых плоскостей и частотою возникновения соответствующих кристаллических граней не существует. Дело в том, что возникновение или невозникновение граней с низкими индексами, помимо заполненности соответствующих плоскостей, определяется также рядом других обстоятельств („партнерами“ в исходном растворе; в ионных решетках также способом этого заполнения, в частности вопросом, имеем ли мы в выбранной плоскости одинаковое число положительных и отрицательных ионов, либо, наоборот, чередование их по отдельным последовательным плоскостям). Плотно заполненные узловые плоскости разделены друг от друга сравнительно большими расстояниями; это понятно, поскольку каждое семейство параллельных друг над другом расположенных плоскостей должно в конечном счете охватить все материальные точки пространственной решетки; число же последних в единице объема остается постоянным вне зависимости от того, каким образом мы его рассечем параллельными плоскостями. Такие узловые плоскости являются кроме того преимущественными плоскостями спайности в кристалле, но конечно не в том случае, когда эти плоскости поочередно заполнены положительными и отрицательными ионами, что приводит к особо сильному электростатическому их взаимодействию между собою.

В результате установления 230 пространственных групп Федоровым и Шенфлисом проблема структуры кристаллов теоретически оказалась совершенно разрешенной. Однако вначале не имелось никакой прямой возможности установить строение кри-

сталла в каждом конкретном случае, хотя попыток к тому было сделано весьма значительное число. Так, в частности, еще в 1906 г. Барлоу и Поп пытались притти к строению различных кристаллических веществ, допуская расположение в них молекул наиболее плотным образом при соблюдении необходимых кристаллографических и в особенности химических требований.

Все же вплоть до второго десятилетия XX века единственно прочно установленным явилось лишь самое общее положение о том, что закономерности внешнего ограничения кристаллов, а также их физические и физикохимические свойства должны быть в конечном счете сведены к закономерному в виде пространственной решетки распределению их мельчайших компонентов. Не была, однако, известна даже такая, весьма существенная деталь микростроения, как то, имеем ли мы дело в материальных центрах решетки с молекулами, группами молекул или же с отдельными атомами или ионами. Гrott повидимому был первым, кто в начале 20-го столетия выставил категорическое утверждение, что в точках пересечения всех узловых плоскостей пространственной решетки расположены не молекулы, но атомы или ионы.

Совершенно так же вплоть до второго десятилетия XX века не было известно, какова природа открытого в 1895 г. Рентгеном и названного по его имени проникающего излучения. Строгое доказательство того, что мы имеем в этом случае волны, во много раз более короткие, чем световые, не могло быть дано из-за отсутствия подходящих дифракционных решеток. Исключительно удачное разрешение обоих вопросов, объединенных в один благодаря гениальной идее Лауз, было дано в 1912 г., когда совместные опыты Лауз, Фридриха и Книпинга показали, что в пространственной решетке кристаллов расстояния между центрами масс таковы, что она действительно является дифракционной решеткой для рентгеновских лучей, и обратно, что длина волны этих последних как раз настолько мала, чтобы осветить детали дифракционной решетки, как пространственной решетки кристалла. Как известно, сущность опыта Лауз-Фридриха-Книпинга свелась к тому, что при пропускании пучка параллельных рентгеновских лучей (белый свет) через тонкую кристаллическую пластинку на помещенной позади последней фотографической пластинке получилось действительно не только изображение первоначального неотклоненного луча, но также и значительного числа дифрагированных лучей. Таким образом сразу был проложен путь для работ в двух направлениях: с одной стороны, открылась возможность изучать свойства рентгеновских лучей с помощью дифракционных решеток в виде различных кристаллических решеток, в частности, можно было в точности измерить длину соответствующих рентгеновских волн; с другой стороны, из известной длины последних по дифрак-

ционным эффектам одних кристаллов можно было сделать определенное заключение о расположении атомов в различных других решетках. По этому последнему направлению исследования непосредственно вслед за открытием Лауз пошли В. Г. Брэгг и В. Л. Брэгг, и оно привело к исключительной важности открытию строения наиболее простых кристаллов, в частности, расположения в них отдельных атомов.

2. Возникновение рентгеновских интерференций в кристаллической решетке по Лауз и Брэггу

По Лауз, картина рентгеновских интерференций в кристаллической решетке сводится к явлениям дифракции в трехмерной дифракционной решетке. Если направить волну света на линейную систему точек (рис. 6) с постоянным расстоянием a между отдельными точками, то каждая из точек подобной линейной решетки становится исходным пунктом для новой волны, которая распространяется в виде шаровой волны. Эти, исходящие из соседних точек, вторичные волны, взаимно складываясь, дают в направлениях, соответствующих разностям хода, равным четному числу полуволн, — дифракционные спектры 0, 1, 2, 3-го и т. д. порядка.

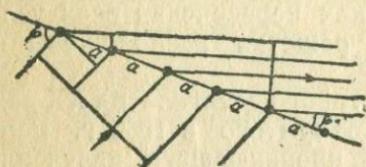


Рис. 6.

Волновые поверхности этих спектров являются коническими поверхностями 2-го порядка. Общим

условием возникновения спектра h -го порядка служит соотношение

$$(\cos\varphi' - \cos\varphi)a = h\lambda$$

в котором h должно быть целым числом. Спектр порядка $h=0$ после прохождения точечной решетки повторяет направление первоначального луча, т. е. соответствующее направление вместе с направлением отраженного луча определяют коническую поверхность спектра нулевого порядка. Таким образом, спектр нулевого порядка можно обозначить первичным лучом. Вышенаписанное уравнение накладывает на возможность возникновения спектров более высокого порядка некоторые ограничения; в частности, если мы хотим иметь только спектр первого порядка, то длина волны должна быть меньше $2a$.

Если мы от точечного ряда в одном измерении перейдем к двухмерной сетке, в частности, к одной из тех узловых плоскостей, на которые, согласно вышеизложенной кристаллографической структурной теории, может быть разложен кристалл (оптической аналогией является скрещенная решетка), то все предыдущие рассуждения должны быть повторены в отноше-

нии двух непараллельных прямых, заполненных материальными точками. Нужно иметь в виду, что в этом случае нетождественность различных направлений кристаллической решетки приведет к тому, что расстояния между идентичными точками на каждой из этих прямых будут между собою вообще различны (рис. 7, *a* и *b*).

Условиями возникновения дифракционного спектра служат при целочисленных h_a и h_b следующие уравнения:

$$\begin{aligned} (\cos\varphi_a - \cos\varphi_0) a &= h_a \lambda \\ (\cos\varphi_b - \cos\varphi_0) b &= h_b \lambda \end{aligned}$$

при чем φ_a и φ_b обозначают те углы, которые задают направление падающего луча в отношении двух выбранных из двухмерной сетки основных точечных направлений. φ_a и φ_b — соответствующие углы дифрагированного луча; h_a и h_b должны быть целыми числами, но, вообще говоря, не равными друг другу. Необходимость одновременного удовлетворения обоих этих уравнений накладывает чрезвычайно существенное ограничение на возможность возникновения соответствующих дифракционных спектров. Последние будут возникать уже не вдоль сплошной конической поверхности, но, при заданной длине волны, только вдоль тех направлений, по которым пересекаются две конические поверхности, отвечающие направлениям *a* и *b* решетки соответствующего порядка. Если зафиксировать такой спектр на пластинке или на экране, то мы получим не непрерывные кривые, характеризующие случай одномерной решетки (кривые пересечения поверхности дифракционного конуса с плоскостью проекции), но отдельные точки, вырезанные из этих кривых, а именно те, которые будут соответствовать каждой паре вышенаписанных условий. В оптике подобные спектры получаются от скрещенных решеток, если наблюдать отдаленный и незначительный источник света через тонкую пластинку с правильным повторением элементарных прямоугольников.

Кристаллическая решетка вообще является решеткой трехмерной, как это в наиболее общей и простой форме изображено на рис. 2 (стр. 18), и поэтому в приложении к этому общему случаю все, что выше изложено, должно быть сужено еще более. Из трехмерной пространственной решетки можно совершенно аналогично выделить три непараллельные направления, из которых в одной плоскости может лежать не более двух. Соответственное применение вышеприведенных принципов

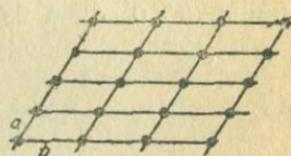


Рис. 7.

приводит к следующим трём условиям возникновения дифракционной картины:

$$\begin{aligned}(\cos\varphi_a - \cos\varphi_{a'})a &= h_a\lambda \\ (\cos\varphi_b - \cos\varphi_{b'})b &= h_b\lambda \\ (\cos\varphi_c - \cos\varphi_{c'})c &= h_c\lambda\end{aligned}$$

Необходимость удовлетворения всех этих уравнений столь сильно ограничивает возможность возникновения отражений, что, вообще говоря, при любой заданной длине волны и при любом направлении первичного луча возможен лишь спектр нулевого порядка, все же прочие спектры получаются лишь при условии возможности непрерывной вариации либо длины волны, либо угла падения.

Несколько отличным от лаузского метода изложения явления интерференции как результата дифракции в трехмерной решетке, но гораздо более наглядным является представление о ней по Брэггу. Последний трактует интерференционные лучи, как происходящие путем отражения первичного луча от семейства параллельных узловых плоскостей кристаллической решетки.

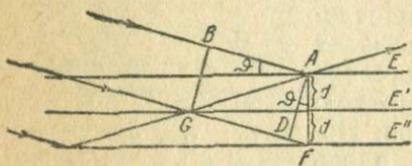


Рис. 8. Брэгговский закон избирательного отражения.

но, однако, при рассмотрении этого общего множителя, им определяется порядок отражения от соответствующей узловой плоскости с уже не имеющими общего делителя миллеровскими индексами (hkl):

$$h_a h_b h_c = n(hkl)$$

Брэгговское условие возможности отражения представлено на рис. 8.

Пространственная решетка может быть представлена различным образом разбитой на ряд параллельных плоскостей. На рис. 8 приведено подобное семейство параллельных и равно отстоящих узловых плоскостей. Рентгеновский луч, падающий на первую плоскость (E) под углом не равным 0° , отражается от нее, но, конечно, не полностью, а лишь весьма незначительной долей своей интенсивности. Остальная часть излучения проходит далее и далее вглубь кристалла и точно так же незначительной своей частью отражается у каждой последующей

параллельной узловой плоскости (E' , E'' и т. д.). Все отраженные от последовательных плоскостей лучи соединяются в общий отраженный луч, но только в том случае, если угол падения таков, что разность хода между плоскостями равна целочисленному кратному данной длины волны. Отражение от узловых плоскостей какой-либо кристаллической решетки происходит таким образом при заданной длине волны не при любом угле падения, как мы имеем в оптическом отражении, но имеет место лишь при условии выполнения брэгговского закона, который будет выведен ниже. Согласно рис. 8, общая разность хода между долями первичного луча, отраженными от первой и следующей узловой плоскости, будет $\overline{AG} - \overline{AB} = \overline{AG} - \overline{DG}$. Приравнивая $\overline{AG} = \overline{FG}$, мы получим:

$$\overline{AG} - \overline{DG} = \overline{FG} - \overline{DG} = \overline{DF}$$

и

$$\overline{DF} = \overline{AF} \sin\theta = 2d \sin\theta$$

где d — расстояние двух параллельных непосредственно друг за другом следующих одинаково заполненных узловых плоскостей E с заданным расположением в отношении осей элементарной ячейки; θ представляет собою так называемый „угол скольжения“, т. е. тот угол, который падающий луч образует с семейством параллельных узловых плоскостей. Эта разность хода \overline{DF} должна быть равна целому кратному длины волны применившегося излучения, и таким образом последняя строка может быть переписана в следующем виде (закон Брэгга):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

При нестрогом соблюдении этого уравнения происходит погасание, поскольку при интерференции лучей приходится считаться не с двумя только узловыми плоскостями, но с весьма большим числом их, следующих друг за другом на одинаковом расстоянии. В самом деле, даже при незначительном отличии от целого числа n волн разности хода между первой и второй узловыми сетками, соответствующая разность между первою и x -ю успевает возрасти до нечетного кратного полуволны, в результате чего взаимно уничтожаются эффекты плоскостей 1-ой и x -ой, далее 2-ой и $(x+1)$ -ой и т. д. и т. д.

θ представляет угол, который первичный луч образует с отраженным. Его обычно обозначают как угол дифракции (X).

Если изменять угол падения по отношению к отражающим узловым плоскостям от 0° до 90° , то, как правило, мы будем иметь несколько значений угла, при которых происходит отражение. Все эти углы, очевидно, будут иметь целочисленное отношение их синуса к синусу соответствующего наименьшего угла скольжения. При этом проходит ряд последовательных

целочисленных значений, возрастающих от 0 (скользящий луч) до некоторого максимума. Соответствующие отдельным значениям угла скольжения величины n обозначаются как порядок отражения от данной узловой плоскости с миллеровскими индексами (hkl).

3. Важнейшие методы определения кристаллических структур

Как из лаузских уравнений дифракции, так и из брэгговского условия отражения следует, что для того, чтобы получить какие-либо интерференции от соответствующей кристаллической решетки, мы должны иметь возможность либо варьировать длину применяемой волны, либо изменять установку кристалла в отношении падающего луча. Первому требованию можно удовлетворить путем применения так называемого „белого“ рентгеновского света, который заключает в себе непрерывный спектр, начиная с некоторой минимальной длины волны, определяемой накладываемым на трубку напряжением; второе же условие при применении „цветного“ монохроматического рентгеновского излучения, длина волны которого определяется анодным материалом трубки, достигается за счет изменения угла падения рентгеновского луча к узловым плоскостям кристалла, различным образом ориентируемым путем вращения последнего, или, наконец, за счет того, что можно вместо отдельного монокристалла применить порошковый препарат, составленный из многочисленных отдельных частиц, занимающих все возможные положения. Этим и ограничиваются имеющиеся на сегодняшний день пути получения экспериментального материала для анализа кристаллической структуры.

В качестве анодного материала для образования характеристического „цветного“ рентгеновского излучения (одновременно, однако, с более слабым „белым“ излучением) применяются, в соответствии с имеющимися возможностями, а также в зависимости от условий поглощения в данной кристаллической решетке, главным образом следующие металлы: Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd. Каждый из этих металлов дает ограниченное число соответствующих характерных длин волны K -серии. У хрома наибольшая длина волны (самое мягкое излучение), у палладия — наиболее короткая (самое жесткое излучение). Наряду с обеими интенсивными и весьма близко друг к другу лежащими по длине волн линиями K_{α} заметны также соответствующие линии K_{β} . Если последние почему-либо являются мешающими в анализе, то эти более коротковолновые и менее интенсивные лучи уничтожаются с помощью соответствующих тонких металлических фильтров, абсорбционный кант которых расположен между длинами волн K_{α} - и K_{β} -излучения выбранного анодного материала. Так, для уничтожения K_{β} -излучения меди ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1,539 \text{ \AA}$)

$\lambda_{K\beta} = 1,389 \text{ \AA}$) превосходным фильтром является никелевая фольга (соответствующий кант поглощения для никеля $\lambda = 1,489 \text{ \AA}$).

А. Методы с монохроматическим („цветным“) рентгеновским излучением

а) Наиболее наглядным и наиболее просто и однозначно истолковывающимся является предложенный Брэгом спектрометрический метод. Но нужно иметь в виду, что это отнюдь не самый быстрый способ получения необходимого для определения структуры большого материала из отдельных данных. Весьма большое достоинство метода в том, что он позволяет определить абсолютные и относительные интенсивности всех наблюдавшихся отражений.

Грань с известными миллеровскими индексами помещается вертикально в центре гониометрического столика и освещается горизонтально падающим пучком рентгеновских лучей. Кристалл первоначально устанавливается так, чтобы выбранные для отражения узловые плоскости были параллельны направлению рентгеновского луча ($\theta = 0^\circ$), и далее вращается до тех пор, пока не наступает отражение, обусловленное брэгговским уравнением. Соответствующий угол θ определяет в согласии с этим уравнением характеризующее данное семейство узловых плоскостей расстояние d . Дальнейшее вращение дает углы, соответствующие значениям $n = 2, 3, 4$ и т. д. Эта процедура повторяется с возможно большим числом соответственно выбранных узловых плоскостей, и взаимною комбинацией полученных данных может быть определена как форма, так и размеры элементарной ячейки исследуемой кристаллической решетки. Принцип устройства аппарата дается рис. 9.

При большой важности установления по меньшей мере относительных интенсивностей различных отражений для полного определения структуры аппарат Брэгга обычно связан с так называемым ионизационным спектрометром. Для этой цели на одном из колен гониометрического столика закрепляется наполненная газом камера (l/k), которая вращается вокруг той же оси, что и сам кристалл. Для наполнения камеры применяются газы с достаточной поглощающей способностью в отношении применяемого излучения, обычно иодистый или бромистый метил, аргон, сернистый газ. Через узкую щель в стенке камеры газ просвечивается отраженным от кристалла лучом и в зависимости от интенсивности последнего ионизи-

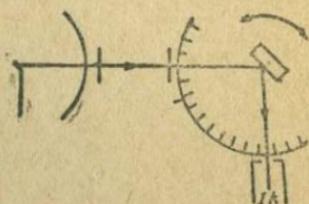


Рис. 9.

руется в различной степени и становится проводящим. Величина отклонения соответствующего электрометра (электроскоп с золотыми листочками, либо квадрантный электрометр) или измерение с помощью потенциометра позволяют установить численную величину этой ионизации, которая в известных пределах пропорциональна интенсивности вызвавшего ее рентгеновского луча.

Чтобы избежать отдельных измерений, сконструированы непрерывно действующие саморегистрирующие инструменты. Практическое распространение их, однако, невелико; напротив, механическое вращение кристалла с фиксацией интенсивности отраженного луча на фотографической пластиинке или пленке применяется в описываемом далее методе вращающегося кристалла.

Брэгговский метод отражения от известной узловой плоскости с фотографической регистрацией различных порядков отражения в комбинации с автоматическим вращением кристалла применяется также в спектрографах, которые служат для определения длины волны рентгеновских лучей путем отражения от заданной узловой плоскости с заданным между

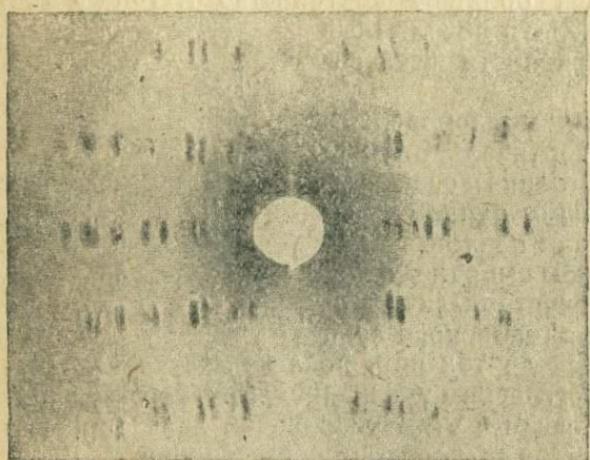


Рис. 10. Полная диаграмма вращения ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, вращение вокруг ребра кубической грани); исходящие из центра и соединяющие между собою отдельные точки линии обусловлены действием того слабого (белого) спектра, который всегда сопровождает основное монохроматическое излучение трубки.

плоскостным расстоянием d . Таковы спектрографы Зигбана, Зеемана и целый ряд других.

б) Метод вращающегося кристалла и его разновидности. Первые снимки по этому методу были осуществлены в 1913 г. де-Бройлем. Однако для практического исследования кристалла этот способ приобрел значение и распространение лишь значительно позже, в результате работ Поляни, Шибольда и Зеемана. Зееман определяет этот метод — в противоположность методу Брэгга, которому, собственно говоря, и следует присвоить название метода вращающегося кристалла, — как „метод полной диаграммы“, потому что при нем получаются отражения не от отдельных выбранных узловых

плоскостей, но — путем фотографической регистрации на цилиндрической пленке либо на плоской пластинке — фиксируются в один прием все отражения от различных плоскостей целой зоны кристалла, соответствующей некоторой определенной оси (и кроме того обычно также и от многих узловых плоскостей, которые и не расположены параллельно этой оси). Узкий пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей направляется вообще перпендикулярно оси вращения (в качестве последней обычно выбирается ось зоны с простыми индексами). Кристалл, который должен иметь по возможности небольшую и равномерную толщину вокруг этой оси, для получения обычных вращательных диаграмм (гиограмм) вращается непрерывно и с постоянной угловой скоростью вокруг этой оси. Отражаемые различными узловыми плоскостями лучи обычно фиксируются на неподвижно закрепленной вокруг оси и параллельно ей концентрической пленке либо просто на плоской фотографической пластинке. Число интерференций, могущих быть одновременно заснятыми подобным образом, весьма велико.

Геометрическая расшифровка такой диаграммы вращения (которая конечно будет различна в зависимости от того, имеем ли мы цилиндрическую пленку или плоскую пластинку) позволяет при известном расстоянии кристалл — пленка (пластинка) вычислить углы скольжения для каждого отраженного пятна и далее, в зависимости от варианта метода, дает возможность осуществить более или менее однозначное индицирование соответствующих узловых плоскостей. На диаграмме вращения вокруг оси с небольшими индексами, как то показывает рис. 10 (обычная диаграмма вращения с полным поворотом всего кристалла и с цилиндрической пленкою), все отражения группируются в так называемые слоевые линии (шихтилиции), в соответствии с чем диаграммы вращения часто называются также слоевыми диаграммами. Эти линии при условии применения цилиндрических пленок оказываются прямыми линиями. Центральная слоевая линия на высоте первичного пятна носит название экваториальной линии. На ней располагаются отражения всех тех узловых плоскостей, которые принадлежат к зоне оси вращения. Сверху и снизу экваториальной линии располагаются слоевые линии первого, второго и т. д. порядков. Индицирование диаграмм вращения чрезвычайно облегчается применением зависимости (Поляньи):

$$hu + kv + lw = n$$

В этом уравнении $[uvw]$ — индексы оси вращения, (hkl) — индексы отражающих узловых плоскостей, n — порядок соответствующей слоевой линии (для экваториальной линии $n = 0$). При вращении вокруг оси $[uvw]$ на шихтилинию порядка n отражаются только те узловые плоскости, для которых соблю-

дено вышеписанное уравнение с соответствующим n . При вращении, например, вокруг оси [001] на экваториальной линии получаются отражения лишь от тех плоскостей, индексы которых имеют форму $(hk\bar{0})$, на первой слоевой линии располагаются отражения плоскостей, индексы которых имеют форму $(hk1)$ и т. д.

Далее диаграмма вращения позволяет сразу же определить период идентичности J вдоль оси вращения с помощью соотношений (Поляньи):

$$J = \frac{\lambda}{\sin \varphi} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{2e}{2r}$$

где r — радиус камеры, равный расстоянию кристалл — пленка, e — половина нормального расстояния двух слоевых линий первого порядка. (Само собой разумеется, этот же период идентичности можно получить также из расстояний слоевых линий n -го порядка, а именно $J = \frac{\lambda}{\sin \varphi}$, при чем в данном случае e заменяется на e_n — расстоянию между соответствующими слоевыми линиями n -го порядка).

Индцирование полученных на диаграммах вращения отражений, располагающихся на отдельных слоевых линиях и подчиненных соотношению $hu + kv + lw = n$, может быть осуществлено чисто вычислительным путем из находимого для каждого отражения угла скольжения и соответствующей квадратичной формы (см. ниже раздел с), либо же, — при твердо заданном расстоянии кристалл — пленка (пластиинка), — может быть осуществлено весьма просто графически с помощью метода обратной решетки (Эвальд). Весьма практические способы графического индцирования диаграмм вращения были разработаны Шиболльдом и Берналом.

Чем крупнее индексы оси вращения, тем теснее сближаются отдельные слоевые линии различных порядков и тем слабее заполнены они соответствующими отражениями, и наконец при осах со сложными или иррациональными индексами отдельные слоевые линии теряют всякую различимость.

Из вариантов методов вращения мы вкратце остановимся на следующих:

Метод качания (осцилляционный). Вращение кристаллического препарата на 360° , как то имеет место в обычных диаграммах вращения, обладает тем недостатком, что из этих диаграмм выводится не всегда однозначное заключение о симметрической группе соответствующего кристалла, поскольку при этом часто накладываются друг на друга отражения от кристаллографически неоднозначных узловых плоскостей. В подобных случаях поэтому же ничего не может быть сказано уже просто о наличии и в особенности об интенсивности отдельных отраже-

ний. Другим недостатком обыкновенной диаграммы вращения является то, что величина, форма и интенсивность отдельных интерференционных линий зависят от диаметра и от физических свойств (поглощательная способность) самого кристалла, что может весьма сильно отразиться как на геометрической точности измерения, так и на необходимом для окончательного установления структуры сравнении интенсивностей. Эти недостатки могут быть в значительной степени устранены с помощью диаграмм качания. При получении этих последних кристалл вращается в прямом и обратном направлении от выбранного исходного положения лишь внутри некоторого угла (обычно 30° , в некоторых же случаях еще менее) с постоянной угловой скоростью (с помощью соответствующего переключателя или кулачного механизма). Вращение кристалла происходит вокруг соответственным образом выбранной и расположенной на его поверхности оси. Для фотографической фиксации отражений служат в связи с малым углом поворота почти исключительно плоские пластиинки. Путем применения клиньевых экранов можно добиться того, что отражается лишь очень незначительный и безукоризненный участок кристаллической поверхности, что чрезвычайно важно для образования резких и узких интерференционных линий, необходимых для прецизионных измерений.

Диаграммы вращения с одновременным поступательным перемещением пластиинки или пленки. Из многочисленных предложенных соответствующих способов наиболее часто применяют метод вейсенберговского рентгеновского гoniометра. Кристалл, который, как при обычной диаграмме вращения, за время экспозиции совершает некоторое число полных оборотов, располагается по оси концентрического металлического цилиндра, на внутренней стенке которого натянута фотографическая пленка. Вращение кристалла синхронно связано с поступательным перемещением цилиндрической пленки параллельно оси вращения. Каждый раз снимается только одна слоевая линия, что достигается с помощью экранирования всех остальных. Аппарат таким образом позволяет осуществить непосредственное гониометрическое измерение кристаллов и одновременно дает соответственное индицирование, поскольку за счет синхронного с вращением поступательного перемещения пленки для каждого отражения могут быть прочитаны сразу две координаты. Кроме того перемещение цилиндрической пленки позволяет расщеплять те отражения, которые в обычной диаграмме вращения, как указано выше, сливаются между собою. Снимки с помощью вейсенберговского гoniометра оказываются исключительно полезными при детальном установлении кристаллической структуры. Несколько усложненная техника и большая длительность экспозиции с избытком компенсируются за счет того, что уже немногих снимков вполне достаточно для получения полного числа необходимых данных.

Другие типы рентгеновских гониометров были предложены Даусоном, Шибольдом и Берналом.

Полная диаграмма вращения, а также диаграмма качания с одновременным вращательным движением пленки или пластиинки требуют несколько измененного геометрического расчета. Они применяются редко, но обладают тем преимуществом, что в них интерференционные пятна попадают на пластинку под наиболее выгодными углами, и кроме того они позволяют собрать большое количество данных на весьма небольшой поверхности светочувствительной пленки.

Принципиально весьма мало отличны от диаграмм с полным вращением кристалла так называемые текстурдиаграммы или фазердиаграммы. Многие вещества, хотя и не допускают образования хорошо развитых монокристаллов, легко, однако, дают такие кристаллические агрегаты, в которых индивидуальные кристаллы располагаются своими осями параллельно одному и тому же направлению. Общая ось всех партнеров такого агрегата, как показывает опыт, всегда имеет весьма небольшой период идентичности и потому оказывается направлением преимущественного роста; ее обычно называют осью текстуры. Ориентация прочих осей в агрегате вообще произвольна (одномерная идеальная текстура по Поляни). Если рентгеновский пучок падает на препарат перпендикулярно направлению волокон, то препарат дает при достаточной экспозиции без всякого вращения диаграмму, которая весьма близко сходна с обычными слоевыми диаграммами. Получающееся при вращении вокруг определенной оси множество положений монокристалла в подобных параллельных агрегатах заменяется произвольной ориентацией отдельных кристалликов вокруг общей оси. Если подобный препарат просвечивать в направлении общей оси текстуры, то возникают замкнутые интерференционные кривые, которые вполне соответствуют диаграммам порошков. Многие, вообще говоря, неориентированные совокупности мелких кристаллов, — например, металлы в виде проволоки, — очень часто за счет растяжения, формовки, вальцовки или термической обработки получают ориентировку, при которой одно определенное направление (в более трудно различимом случае таких направлений может быть два, и тогда мы имеем двумерную идеальную текстуру) становится ясно выраженным в строении кристалликов. Металл приобретает текстуру, диаграммы которой очевидно будут исключительно ценные для суждения о свойствах обработанного металла. Чрезвычайно важным оказалось применение способов расчета, разработанных для метода вращающегося кристалла, к рентгенограммам многочисленных органических веществ, представляющих собой параллельные пучки кристалликов, как-то: целлюлозы, фиброна (шелка), волос, мускульной и первичной ткани, белков и каучука.

с) Метод порошков (Дебая-Шерера). Этот способ был предложен Дебаем и Шерером в 1915 г. и вскоре затем вполне независимо от них (1917) Хэллом. Многие кристаллические вещества не дают возможности получения достаточно больших и хорошо ограниченных монокристаллов, которые необходимы для спектрометрического анализа. В частности, это имеет место в отношении веществ, не вполне твердых при нормальных условиях, а также для тех высокотемпературных модификаций, которые мало устойчивы при обычных температурах. Метод порошков и предназначался первоначально специально для этих случаев. В центре цилиндрической камеры, вдоль стенки которой натянута фотографическая пленка, помещается в параллельном оси камеры положении тонкий цилиндрический препарат, состоящий из многочисленных произвольным образом ориентированных частиц исследуемого вещества. Этот кристаллический порошок либо спрессовывается и заключается в тонкостенную легко проницаемую для рентгеновских лучей капсулу из веществ (желатин, линдемановское бериллиевое стекло), которые сами не дают интерференционной картины, либо же наносится на подвешенную тонкую шелковую или стеклянную ниточку. То, что при снимках с вращением осуществляется за счет поворота монокристалла, а именно, последовательное подведение под падающий рентгеновский пучок все новых и новых узловых плоскостей в нужные для отражения положения, при диаграммах порошков достигается одним ударом за счет совершенно беспорядочной ориентировки весьма большого количества кристалликов, которая характеризует порошковый препарат, и которая, понятно, дает также и все нужные направления граней, обусловливающие брэгговское отражение.

Если в порошке имеется недостаточно большое количество частиц — некоторые вещества допускают размельчение лишь с весьма значительной затратой труда, — то добавочное вращение порошкового препарата может все же привести к нужному статистическому разнообразию необходимых положений. При диаграммах порошков точно так же, как при диаграммах с вращением, а также при лаузограммах, в качестве источника параллельного пучка лучей служит обычно глубоко заходящая внутрь цилиндрической камеры длинная металлическая трубка со свинцовыми обкладками и со щелебородным или цилиндрическим выпускным отверстием (рис. 11).

Все полученные от порошковых препаратов при облучении их параллельным пучком лучей отражения одного и того же порядка от отдельных узловых плоскостей располагаются на

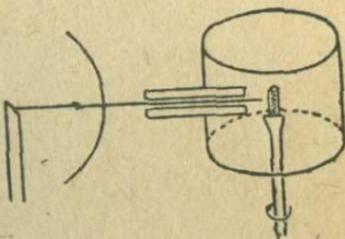


Рис. 11. Схема получения дебаевских диаграмм и диаграмм вращения.

конической поверхности, ось которой определяется направлением первичного луча и вершина которой лежит в просвечивающем кристаллическом порошке. Угол раствора соответствующей конической поверхности равен четырехкратному углу скольжения θ , т. е. удвоенному углу дифракции X . Линия пересечения этих различных конических поверхностей с цилиндрической пленкою вблизи точки выхода первичного луча имеет форму почти правильной окружности. По мере отхода от центрального пятна кривые становятся все более плоскими и при угле скольжения 45° вырождаются в прямые, а далее снова увеличивают свою кривизну в обратную сторону, т. е. выпукло по отношению к первичному пятну. При достаточно мелкой раздробленности порошка эти линии пересечения представляются совершенно сплошными (рис. 12). Если число частиц в порошко-

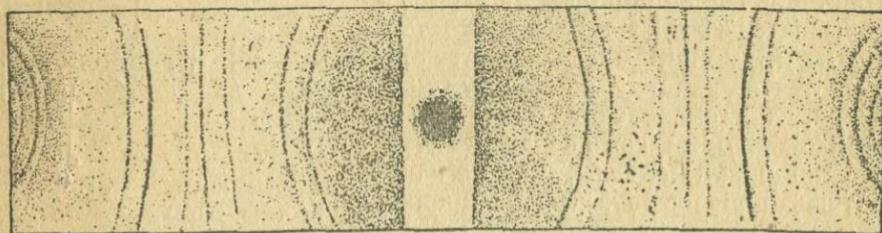


Рис. 12. Диаграмма порошков.

вом препарate слишком мало, то соответствующие кривые распадаются на отдельные точки, что делает диаграмму негодною для точных измерений. Наоборот, при слишком далеко зашедшем размельчении порошка или при весьма малых размерах кристалликов линии на диаграммах сильно расширяются, что также чрезвычайно затрудняет точное истолкование фотограммы (по степени расширения интерференционных линий диаграмм порошков в соответствии с этим можно сделать довольно точные количественные выводы о размерах зерен порошка).

Расшифровка диаграммы порошков производится следующим образом.

По средней линии пленки, которая для внутренних (вогнутых) кривых соединяет точки наибольшего расстояния от первичного пятна, для наружных же (выпуклых) кривых — точки наибольшего приближения, — измеряется расстояние между каждой парою симметрически расположенных интерференционных кривых от одного внешнего канта до другого. Эти значения D , исправленные, путем вычитания, на толщину препарата S (которая обычно не должна превышать 1 $мм$), и кроме того исправленные также на то незначительное рассеяние, которое всегда

имеется в рентгеновском пучке, — являются исходными для вычисления соответствующих углов скольжения из равенства

$$\theta = \frac{90^\circ(D - S)}{2r\pi}$$

В этой формуле $(D - S)$ — исправленное расстояние между внешними кантами соответствующих интерференционных линий и $2r$ — диаметр камеры.

При выборе надлежащего диаметра камеры (например, 57,3 или 114,6 мм) вычисление может быть значительно упрощено, а именно, как легко видеть, в этих двух случаях упрощенные формулы будут:

$$\theta = \frac{D - S}{2} \text{ и соответственно } \frac{D - S}{4}$$

Следующей стадией расшифровки диаграммы является сопоставление интерференционных кривых с узловыми плоскостями определенных индексов $n(hkl)$. Это осуществляется с помощью тех квадратичных форм, о которых упоминалось выше при разъяснении методов вычисления диаграмм вращения. Квадратичные формы имеют различный вид в зависимости от кристаллической системы исследуемого вещества.

Квадратичные формы лучше всего определяются с помощью упоминавшихся раньше обратных решеток. Обратная решетка находится в следующем отношении с реальной атомной решеткой. Отрезки, на которые некоторая определенная прямая рассекается в обратной решетке точками, — обратнопропорциональны тем отрезкам, на которые та же прямая в обыкновенной решетке рассекается соответственными перпендикулярными узловыми плоскостями.

Квадратичная форма для триклинических кристаллов, элементарная ячейка которых задается с помощью трех различных ребер a , b , c , составляющих между собою углы: $\angle ab = \gamma$, $\angle ac = \beta$, $\angle bc = \alpha$, имеет вид:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} (Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + EhI + Fkl)$$

В этой формуле:

$$A = \frac{1}{V^2} b^2 c^2 \sin^2 \alpha, \quad B = \frac{1}{V^2} a^2 c^2 \sin^2 \beta, \quad C = \frac{1}{V^2} a^2 b^2 \sin^2 \gamma,$$

$$D = \frac{2}{V^2} abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \quad E = \frac{2}{V^2} acb^2 (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta),$$

$$F = \frac{2}{V^2} bca^3 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

V — объем элементарной ячейки =

$$= \sqrt{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — постоянные решетки элементарной ячейки;
 λ — длина волны применяемого монохроматического излучения;
 θ — угол скольжения.

Для прочих кристаллических систем выражения квадратичных форм упрощаются, а именно:

Моноклинная система ($\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \geq 90^\circ$):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta \right) + \frac{\lambda^2 k^2}{4 b^2}$$

Ромбическая система ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Тетрагональная система ($a = b \geq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2}$$

Кубическая система ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Гексагональная система ($a = b \geq c, \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2}$$

Ромбоэдрическая система [$a = b = c \equiv r$ (ребро ромбоэдра),
 $\alpha = \beta = \gamma \equiv \rho \geq 90^\circ$ (полюсный угол элементарного ромбоэдра)]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4r^2} \frac{\sin^2 \rho (h^2 + k^2 + l^2) - 4 \sin^2 \frac{\rho}{2} \cos \rho (hk + hl + kl)}{1 - 3 \cos^2 \rho + 2 \cos^3 \rho}$$

Диаграмма порошков кубического кристалла расшифровывается с помощью квадратичных форм непосредственно и однозначно, если пренебречь тем обстоятельством, что в этой системе отражения от различных узловых плоскостей частично перекры-

ваются, как, например, отражения от (511) и 3 (111), или же 2 (221) и 6 (100). Всё вычисление в этом случае сводится к разложению полученных из промера пленки значений $\sin^2 \theta$ на постоянный множитель $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ и на переменный множитель $(h^2 + k^2 + l^2)$, который может принимать значение сумм квадратов любых трех целых чисел, не превышающих определенного максимума. Из полученного подобным образом постоянного фактора $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ определяется постоянная решетки a , т. е. длина ребра элементарного куба, поскольку длина волны применяющегося излучения заранее известна. Значительно более затруднено индицирование диаграмм порошков кристаллов, принадлежащих к системам с низшей симметрией. При тетрагональных, гексагональных и ромбоэдрических кристаллах правая часть квадратичных форм содержит уже две неизвестные постоянные, которые, будучи умножены на соответствующие целочисленные переменные множители, и дают все наблюдаемые значения $\sin^2 \theta$. В ромбических кристаллах число неизвестных постоянных в квадратичной форме становится равным 3 и т. д. При отсутствии полученных каким-либо другим образом данных, по крайней мере, об одной из трех постоянных a , b , c , сколько-нибудь удовлетворительное индицирование диаграммы порошков ромбического кристалла становится вообще невозможным. При дальнейшем снижении симметрии решетки число интерференционных линий возрастает чрезвычайно значительно, и, что гораздо хуже, соответственно увеличивается число случаев совпадения отражений (к тому же весьма неполного) от различных узловых плоскостей.

Для кубических, гексагональных, ромбоэдрических и тетрагональных кристаллов выработаны методы, которые допускают механическое индицирование диаграмм порошков. Таковы методы Ионсена и Теплица (1918), а также Хэлла и Дэви (1921). Особенным распространением пользуется последний графический метод (индицирование с помощью хэлловских семейств кривых), который при диаграммах вращения может быть распространен даже на ромбические кристаллы. Этот способ, в частности, дает возможность непосредственного прочтывания отношения осей $c:a$ и индексов наблюдаемых отражений. Однако за исключением кубических кристаллов этот метод не всегда позволяет иметь однозначное индицирование. Рунге (1917) дал также теоретический метод индицирования диаграмм порошков триклинических кристаллов, который, однако, на практике встретился с чрезвычайно большими затруднениями и потому не находит особого применения.

Поэтому при некубических кристаллах всегда нужно стараться начать с диаграмм вращения вокруг осей элементарной ячейки, приводящих к приближенным значениям периода

идентичности вдоль каждой из этих осей. Эти данные позволяют вычислить соответствующие квадратичные формы, с помощью чего уже менее трудно приступить к индицированию диаграмм порошков. Как выше было указано, с помощью квадратичных форм индицируются также и диаграммы вращения, которые вообще по разносторонней своей применимости превосходят диаграммы порошков. Так, в частности, если в качестве оси вращения взять одно из ребер элементарной ячейки, то соответствующий период идентичности легко получается из расстояния между слоевыми линиями, а тем самым дается постоянная квадратичной формы, отвечающая этой оси, т. е. исключается одна из неизвестных. Для однозначного индицирования весьма важным является также и то обстоятельство, что распределение отражений на каждой отдельной слоевой линии n -го порядка подчиняется условию $hu + kv + lw = n$.

Метод порошков очень удобно применять во всех тех случаях, когда постоянные решетки получены каким-либо другим способом, и тем самым может быть сильно облегчено индицирование дебаевской диаграммы. Диаграммы порошков имеют то весьма существенное преимущество, что в них интенсивности отдельных отражений могут быть сравниваемы непосредственно без особых поправок, которые играют чрезвычайно большую роль при сравнении интенсивностей на лаузограммах и диаграммах вращения. Кроме того дебаевские диаграммы в конечном счете являются средством для получения особо точных значений постоянных решетки, которые из диаграмм вращения обычно получаются лишь с довольно грубым приближением (если не работать с особыми прецизионными камерами по методу клиньевых экранов). Для прецизионного измерения постоянных решетки по методу порошков предложен целый ряд способов.

а) Применение особенно точно построенных камер большого диаметра, при чем для вычисления констант используются исключительно отражения с большими углами скольжения. При надлежащих условиях опыта и при больших углах скольжения отражения дублетов $K_{a_1 a_2}$ легко могут быть расщеплены, что при введении необходимых поправок чрезвычайно увеличивает точность измерения постоянных решетки.

б) Однако и в обычной хорошей дебаевской камере можно получать весьма точные, вплоть до $0,5\%$, значения постоянных решетки при индицировании диаграммы по Выкову. При этом способе к порошку исследуемого вещества прибавляется в соответствующей пропорции порошок какого-нибудь, обычно кубического, вещества с весьма точно известными постоянными (каменная соль, магнезия или весьма чистое серебро). Для этих эталонов теоретические углы скольжения от различных узловых плоскостей вычисляются из их постоянных решетки чрезвычайно точно. Если после этого провести все ранее упомяну-

тые поправки на толщину столбика вещества, на расходжение пучка лучей и т. д., то легко видеть, что измеренные углы скольжения все же будут отличаться от теоретических углов. Найденная разница между теоретическими и экспериментальными углами скольжения дает возможность построить для всех точек цилиндрической пленки эмпирическую поправочную кривую, которая позволяет затем с удобством перенести эти опытные и чрезвычайно точные поправки на любое изучаемое вещество.

С) Прецизионные измерения постоянных решетки могут быть также осуществлены с помощью следующего довольно существенного изменения метода порошков. Соответственные конструкции камер разработаны Зееманом-Болиным, Вестгреном-Хэгом, Брэггом-Брентаном. Эти измененные методы порошков используют так называемые фокусирующие свойства рентгеновских лучей, на которые впервые было обращено внимание В. Г. Брэггом.

Схематический рисунок 13 показывает, что если при применении расходящегося пучка лучей $AS - AS'$ и при заданном угле скольжения краевые лучи пучка (AS), при расположении кристаллической пластинки параллельно $S - R$, попадают в точку B цилиндрической пленки, то в ту же точку B , при том же самом угле скольжения, отражаются и лучи AS' , но только при условии поворота кристаллической пластинки в положение касательной к точке S' . Условием возникновения отражения, резко сфокусированного в одну точку цилиндрической пленки, является расположение на одной и той же окружности: а) бленды, пропускающей расходящийся пучок, б) оси вращения кристаллической пластинки и в) светочувствительного слоя пленки (который может быть заменен щелью ионизационной камеры). В построенных по этому принципу дебаевских камерах препарат помещается уже не в форме столбика по оси камеры, но в форме раскатанного тонкого слоя по периферии камеры. Вышеуказанное поворачивание монокристаллической пластинки таким образом заменяется большим числом мелких кристалликов, занимающих всевозможные, и в том числе необходимые для отражения, положения. Линии, полученные в подобных диаграммах порошков, отличаются весьма резкими краями, и при расшифровке их поправки на толщину столбика, расходжение пучка, поглощение лучей и пр. становятся совершенно ненужными. Недостатком метода является значительное сужение диапазона наблюдаемых углов скольжения. Этим принципом фокусирования возможно пользоваться также и в спектрографе, и при методе Брэгга, и, наконец, при методе с экранирующими клиньями.

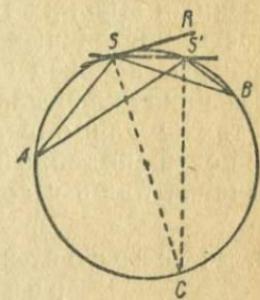


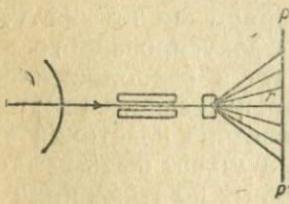
Рис. 13. Принцип фокусирования.

Вместо пленки при регистрации и, в особенности, при сравнении интенсивностей, как при обычном методе порошков, так и при снимках по принципу фокусирования, с успехом может быть применена ионизационная камера (Брэгг, Выков), которая допускает особенно точное сравнение интенсивностей.

Весьма многочисленны конструкции, которые дают возможность производить дебаевские снимки, а также все другие рентгенограммы при температурах, значительно отличающихся от обычных условий опыта. Эти конструкции позволяют также осуществлять определение структуры тех веществ, которые при комнатной температуре жидкы или газообразны, а также таких полиморфных модификаций, которые при нормальных условиях являются неустойчивыми. Подобные прецизионные камеры для низких и высоких температур позволяют также выяснить зависимость постоянных решетки от температуры. Дебаевские диаграммы наконец служат могущественным средством для установления кристаллической природы псевдоаморфных веществ, а также для определения смесей различных кристаллических веществ (подобный „качественный анализ“, однако, возможен, начиная лишь с содержания 10%).

В. Исследование кристаллов с помощью белого рентгеновского излучения

Белое рентгеновское излучение употребляется в первоначальном методе Лауз, наиболее старом из всех методов рентгеноскопии, с помощью которого в 1912 г.



Б. Л. Брэгг произвел первое полное определение кристаллической структуры бромистого калия, хлористого калия и хлористого натрия. В этом методе монокристалл закрепляется неподвижно и, как то указывалось раньше, этот способ при монохроматическом освещении, вообще говоря, не дает никаких интерференционных картин.

Если же, однако, применить излучение с достаточною широкую областью спектра, то для различных присутствующих узловых плоскостей всегда можно подобрать в этом разноцветном пучке такую длину волны, чтобы для одного или нескольких порядков закон отражения удовлетворился полностью, и тогда в соответствующем направлении мы получим пятно, хотя разные пятна и будут теоретически различного между собою „цвета“.

Принцип метода Лауз заключается в следующем.

Пучок параллельных лучей белого рентгеновского света падает перпендикулярно к тонкой плоскопараллельной кристаллической пластинке (рис. 14) с определенной ориентацией, при чем каждая узловая плоскость выбирает из пучка и отражает волны

тех длин, при которых для нее выполняется брэгговский закон отражения. Дискретные интерференционные пятна фиксируются на помещенной позади кристалла также перпендикулярно к направлению первичного луча фотографической пластинке *PP* (в предварительных опытах светочувствительная пластина обычно заменяется светящимся экраном).

Все эти отражения имеют точечный характер, и пластина покрывается рядом более или менее размытых пятен (рис. 15). Для расчетов диаграмм необходимо заранее знать расстояние *r* между кристаллом и пластинкой.

Индикация лаузграмм осуществляется либо с помощью легко распознаваемой на снимках группировки отражений от таутозональных узловых плоскостей в зональные эллипсы и перехода к соответствующей стереографической проекции, либо еще более удобно и точно при посредстве гномонической проекции. Мы здесь вкратце остановимся на этом последнем способе, наиболее часто применяемемся в лабораториях.

Согласно рис. 16, расстояние *g* гномонической проекции *G* от центра первичного луча *O* связано с расстоянием *l* между соответствующей точкой Лауз *L* и центром первичного пятна следующею простою зависимостью:

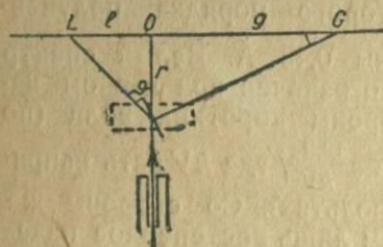


Рис. 16.

Это соотношение используется в так называемой гномонической линейке Выкова, на которой, как показывает рис. 17, с одной стороны нанесены величины *l*, с другой же — соответствующие величины *g*. Гномоническая линейка должна быть приложена к лаузограмме таким образом, чтобы точка разделения обеих шкал попадала в центральную точку первичного пятна. При этом условии гномоническая проекция каждой точки лаузограммы прочитывается непосредственно на второй шкале. Каждая гномоническая линейка, разумеется,

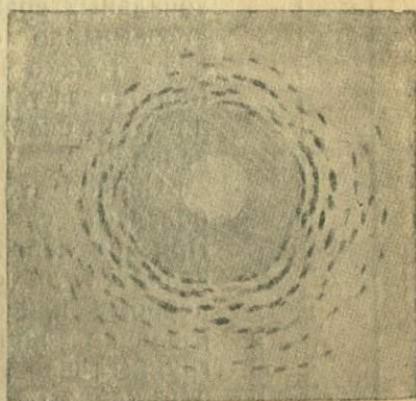


Рис. 15. Лаузограмма. Так как первичный луч перпендикулярен к базисной грани гексагонального кристалла (турмалин), то на диаграмме отчетливо выступают 6-ная ось и плоскости симметрии.

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{1}{r}$$

$$g = \frac{r}{\operatorname{tg} \theta}$$

годится лишь для одного строго определенного значения расстояния между кристаллом и пластинкой.

На гномонической проекции, которая таким образом строится либо чисто механически с помощью гномонической линейки, либо путем соответствующего расчета, все отражения от тауто-зональных граней попадают на одну прямую, что чрезвычайно облегчает полное индицирование, если только известно направление пучка лучей (обычно за таковое принимается одна из кристаллических осей) и прочих ориентирующих кристалл величин.

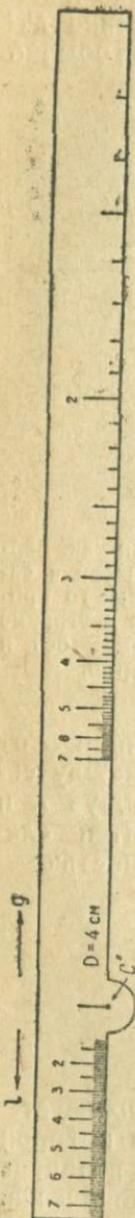
Способ этот по сравнению с ранее описанными обладает следующим серьезным недостатком. При нем невозможно непосредственно различить, является ли отражение (hkl) соответствующим первому или более высокому порядку, а такое различие при определении пространственной группы чрезвычайно важно. В лаузограммах все отражения от какой-либо определенной узловой плоскости совпадают в одной точке независимо от порядка этих отражений, и так как ни об одном из отражений невозможно заранее сказать, какою длиною волны оно вызвано, то тем самым в общем случае исключается возможность установления порядка соответствующего отражения. Так, в частности, отражение, индицируемое (hkl) , может одинаково быть либо отражением первого порядка, полученным с помощью волны в $0,90 \text{ \AA}$, либо отражением второго порядка, получен-

ным с помощью волны $0,45 \text{ \AA}$. Белый спектр рентгеновской трубки ограничен при данном напряжении лишь со стороны коротких волн (по

закону Эйнштейна $\lambda_{\min} = \frac{12,34}{kV}$, где kV есть напряжение трубки в киловольтах). Со стороны же длинных волн мы имеем лишь постепенное падение интенсивности первичных лучей, обусловливающееся весьма значительным поглощением лучей с длиною волны и потому особенно мягких. В этом поглощении на пути от антикатода к пластинке поочередно участвуют материал окна рентгеновской трубки, вещество кристалла и наконец воздух. Конечно, возможно было бы

учесть это обстоятельство с помощью аппаратов, стабилизирующих вольтаж (либо, наоборот, при постоянном вольтаже применять светопоглотители), которые дали бы возможность

Рис. 17. Гномоническая линейка.



получать целые серии лауэграмм с постоянно уменьшающимся напряжением и с вызываемым за счет этого исчезновением пятен, связанных с наиболее короткими длинами волн. Однако обычно этих способов не применяют из-за их большой мешкотности. Подобный способ во всяком случае позволил бы установить для каждого отдельного пятна не только индексы, но и соответствующую длину волны. Гораздо более просто все же установить значение постоянных решетки для исследуемого кристалла на основании хотя бы диаграмм вращения, а тогда нетрудно для каждого проиндицированного отражения лауэграммы установить с помощью соответствующих квадратичных форм максимальную дающую отражение длину волны, которая при наличии отражений более высокого порядка может быть разделена на более дробные волны вплоть до дающейся из напряжения λ_{\min} . С помощью включения соответствующих светофильтров легко достичь того, чтобы $\lambda_{\max} < 2\lambda_{\min}$, т. е. добиться такого положения, при котором каждое наблюденное отражение будет связано только с одним порядком.

Вообще говоря, с помощью лауэграмм полное определение структуры может быть проведено в отношении лишь наиболее просто построенных кристаллов. Но зато в соединении с другими методами роль лауэграмм чрезвычайно высока. Прежде всего, одна единственная лауэограмма дает исключительно большое число данных в отношении различных отражающих узловых плоскостей. Далее, в противоположность тому, что мы имеем при диаграммах с полным вращением, из диаграмм Лауэ легко могут быть сделаны выводы о соответствующем классе симметрии, в особенности для тех классов, которые не сразу распознаются из макрокристаллов. При этом всегда нужно иметь в виду, что в рентгеновских диаграммах симметрия кристалла кажется увеличенной за счет добавочных центров симметрии (закон Фриделя: а именно — каждому отражению (hkl) в верхней части соответствует отражение $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ в нижней части). Это приводит к тому обстоятельству, что в рентгенограммах вместо 32 кристаллографических классов может быть различимо только 11 групп из этих 32 классов.

С. Применение электронных лучей для анализа структуры кристаллов

Эта область сейчас находится еще в более или менее зачаточном состоянии, однако несомненно, она теснейшим образом связана по своим методам с рентгеноскопией. Экспериментальное доказательство предположенного Бройлем и Шредингером существования волн материи явилось следствием открытия Лауэ в 1912 г. Оно было проведено Дэвисоном и Джермером и впервые осуществлено фотографически в 1927 г. Томсоном и Ридом. Доказательство существования волн материи и изуче-

ние их свойств было связано первоначально с теми кристаллическими решетками, внутренние свойства которых уже ранее были установлены рентгеноскопически. Применение быстрых лучей за последнее время, однако, сильно расширило число объектов анализа. С помощью электронных лучей также возможно исследование как монокристаллов, так и поликристаллических порошковых препаратов.

Так как электронные волны вступают с атомами кристаллической решетки в гораздо более энергичные взаимодействия, чем рентгеновские лучи (что, в частности, обуславливает значительно меньшую способность проникновения электронных лучей в глубину кристалла), то с помощью электронных лучей получаются весьма интенсивные интерференционные картины уже даже при самой незначительной толщине кристаллического препарата. При некоторых обстоятельствах можно говорить и просто о плоскорешеточных интерференциях, практически независящих от третьего измерения решетки.

Так, например, с помощью электронных лучей Кирхнер в 1930 г. показал, что в тонких пленках целлулоида и коллодия находятся кристаллы, которые не могли быть прослежены никакими другими известными методами. Кроме того им было установлено, что в тонких кристаллических слоях всегда оказывается параллельно поверхности слоя строго определенная кристаллическая грань, если только величина зерна значительно превосходит толщину слоя.

Другая область кристаллоструктурного анализа с помощью электронных лучей — это возможность исследования чрезвычайно тонких поликристаллических (например, полученных испарением в вакууме) слоев по принципу метода порошков (Кирхнер [1930], Брэгг и Дербишайр [1932]). Помимо чисто структурных исследований (новые работы Финка и Кворела привели к открытию явления псевдоморфизма базисной грани) — новые способы допускают также исследование изменений величины зерен в тонких слоях, которые могут либо быть спонтанными, либо обуславливаться внешними воздействиями. Электроноскопические интерференционные картины позволяют также сделать заключение о строении „грубой“ поверхности монокристалла.¹

4. Общий ход анализа структуры кристаллов

Описанные в предыдущих разделах рентгенографические методы совместно с кристаллографическими и кристаллофизическими данными являются теми необходимыми основаниями, на которых базируется кристаллоструктурный анализ. Полный анализ может быть разбит на следующие основные ступени:

¹ О применении электронных лучей к изучению внутримолекулярных и внутриатомных расположений частиц см. книгу Марка и Вирля „Дифракция электронов“ (русский перевод проф. А. А. Лебедева, Лигр. 1934).

1. Получение постоянных решетки a , b , c ; α , β , γ . Наиболее удобный способ — это применение метода вращения, основывающегося на ранее произведенном кристаллографическом обмере. Окончательное определение постоянных решетки осуществляется либо с помощью прецизионного метода порошков, либо спектрометрически.

2. Из найденных постоянных решетки вычисляется объем элементарной ячейки. Условия идентичности требуют, чтобы эта элементарная ячейка содержала целое число молекул (или стехиометрических единиц) соответствующего вещества.

Вместо выражения стехиометрическая единица обычно употребляется молекула. Однако структурный анализ многочисленных неорганических соединений показал, что в кристаллических решетках подавляющего большинства неорганических соединений (NaCl !) невозможно выделить отдельные молекулы, а чрезвычайное распространение и исключительное разнообразие смешанных кристаллов часто делает невозможной формулировку молекулы также и в обычном химическом смысле. Все это побуждает настаивать на замене для неорганических кристаллов выражения молекула стехиометрической единицей. Под последнюю подразумевается наиболее простая целочисленная единица состава, из которой все кристаллохимически различные составные части могут быть получены в правильном числовом отношении друг к другу.

Из объема элементарной ячейки и определенного каким-либо другим способом, хотя бы приближенно, удельного веса, легко выводится число z стехиометрических единиц в данной ячейке, а именно

$$z = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}$$

где z — число стехиометрических единиц, V — объем элементарной ячейки, ρ — удельный вес, M — вес стехиометрической формульной единицы (молекулярный вес), отнесенный к $\text{O}=16$; $1,65 \times 10^{-24}$ — обратное значение числа Лошмидта.

Обратно, точно измеренные постоянные элементарной ячейки, число молекул в которой вычисляется уже из грубо измеренного удельного веса, дают возможность совершенно точного определения удельного веса, которое становится таким образом независимым от всех тех случайностей, которыми оно сопровождается при обычном определении (посторонние включения всякого вида, которые не вполне могут быть удалены, форма зерен вещества и их размеры и т. д.).

3. Определение класса симметрии на основании внешнего распределения граней в кристаллах, далее из фигур травления, пьезоэлектрических свойств, а также на основании лаузграмм.

4. Индицирование возможно большего количества однозначных отражений. Снимки по Вейсенбергу и лаузграммы

дают для этого особенно богатый материал. Собранный в них, обильная статистика отражений позволяет прежде всего найти лежащую в основании структуры кристалла соответствующую трансляционную решетку Бравэ, знание которой вместе с предварительным возможно более точным определением класса симметрии, приводит к выбору наиболее вероятной пространственной группы. В примитивных пространственных решетках отражения происходят при всех комбинациях индексов и для всех порядков, вплоть до предела, определяющегося некоторым максимальным углом скольжения. Но уже взаимное сочетание нескольких примитивных решеток в одну составную решетку Бравэ заставляет исчезнуть определенные отражения, что приводит к характерным для данной составной трансляционной решетки погасаниям. Так в объемноцентрированных трансляционных группах (рис. 3, f, l, n) могут иметь место лишь отражения с четными значениями сумм индексов; во всесторонне гранецентрированных трансляционных решетках (рис. 3 g, o) только такие отражения, для которых h, k, l либо все четны, либо все нечетны (само собою разумеется, при этом должно принимать во внимание рентгенографические индексы, не сокращенные на общего делителя).

При отсутствии рентгеновского гoniометра трансляционная группа определяется несколько медленнее из диаграмм вращения вокруг последовательно выбранного ряда ребер после установления периодов идентичности вдоль этих ребер.

Совершенно аналогично трансляционным группам также и отдельные пространственные группы различаются между собою тем, что в них к погасаниям, характерным для соответствующей трансляционной группы, прибавляются еще погасания, характерные для данной пространственной группы, отсутствие которых позволяет сразу и с уверенностью исключить некоторые невозможные группы. Однако обратный вывод об обязательном наличии некоторой группы из-за отсутствия соответствующих отражений не всегдаителен, так как помимо тех погасаний, которые характерны для данной пространственной группы, в кристаллической решетке возможны еще и такие погасания, которые обусловлены определенными атомными группировками и потому являются случайными в отношении пространственных групп. Во всех случаях лауэграммы с их весьма богатым выбором отражений служат наиболее полезным средством для выяснения имеющихся погасаний, на которых главным образом и основывается определение пространственной группы. В особенности удобны лауэграммы в том случае, если на них при помощи соблюдения условия $\lambda_{\max} < 2\lambda_{\min}$ тем самым однозначно определен порядок каждого отражения.

При известном числе молекул (стехиометрических единиц) в элементарной ячейке также можно сразу отбросить значительное количество пространственных групп, именно тех, в которых

структурно однозначные атомы не могут быть размещены по местам с наименьшей повторяемостью.

Следует заметить, что первые полные структурные анализы В. Л. Брэгга для сравнительно простых решеток были произведены без помощи учения о пространственных группах. Однако при сложных кристаллических решетках без установления пространственных групп обойтись совершенно невозможно.

5. Во всех случаях наиболее затруднительной ступенью кристаллоструктурного анализа является установление координат тех центров тяжести, вокруг которых в кристаллической решетке атомы совершают свои колебания с зависящей от температуры амплитудой. Совокупность минимального количества требующихся координат, как выше было сказано, составляет базис кристаллической решетки. Установленная пространственная группа дает нам набор возможных в ней точечных положений (в виде соответствующих таблиц). В зависимости от специального расположения их в отношении элементов симметрии данной пространственной группы, эти точечные положения характеризуются либо тремя вполне определенными координатами (точечные положения без степеней свободы), либо 1, 2 или 3 переменными координатами (положения с 1, 2 или 3 степенями свободы). В последнем случае эти переменные координаты должны быть определены по возможности точно из экспериментальных данных. Полный структурный анализ может быть выполнен только в результате тщательного анализа интенсивности отражений нескольких порядков, исходящих от различных узловых плоскостей. Однако в настоящее время, в результате накопленного обширного материала о пространственном заполнении („ионные радиусы“) различными атомами, а также об их окружении (координационные числа),¹ количество подлежащих рассмотрению случаев может быть уменьшено весьма значительно, поскольку все структуры, несогласные с этими правилами кристаллохимии, заранее исключаются без необходимости рассмотрения соответствующей интерференционной картины. Тем не менее, во всех случаях нужно иметь в виду, что всякая предложенная структура, которая в недостаточной степени опирается на соответственные данные из картины интенсивностей или сохраняет неустранимые противоречия с последней, имеет в значительной степени гипотетический характер и в конечном счете может оказаться совершенно неправильной.

Определение интенсивностей, как видно из имеющегося экспериментального материала, чаще всего производится на основании фотографических снимков, при чем оценка интенсивностейдается либо на-глаз, либо с помощью соответствующих фотометрирующих аппаратов. Последних предложено достаточно большое

¹ См., например, О. Гассель, Кристаллохимия. Лнгр., Химтеорет., 1936.

количество; однако возможны и визуальные количественные оценки с помощью различных фотопленок с системою эталонов почернения. Следует еще иметь в виду, что при всяком сравнении интенсивностей на светочувствительных пленках как экспозиция, так и в особенности проявление пластиноч должны производиться с весьма большими предосторожностями. До сих пор наиболее могущественным средством для количественного сравнения интенсивностей рентгеновских отражений от кристаллических решеток является ионометрический метод Брэгга, который с помощью ионизационной камеры измеряет интенсивности отдельных отражений (обычно от монокристалла, но метод применим также и для порошковых препаратов). Он позволяет прежде всего сделать относительное сравнение между собою интенсивностей от различных узловых плоскостей данного кристалла и далее, путем сравнения с интенсивностью отражения от кристалла с известным строением (обычно каменной соли), также и абсолютное количественное измерение. Для более сложных кристаллических структур применение ионометрического метода В. Л. Брэгга не может быть заменено каким-либо другим методом (относительно применения абсолютных ионометрических интенсивностей для вычисления электронных плотностей с помощью разложения последних в ряды Фурье см. ниже). Применение счетчиков Гейгера-Мюллера для определения интенсивностей вместо ионизационной камеры до сих пор не нашло еще себе сколько-нибудь широкого применения.

Если нет возможности применить к монокристаллу или порошковому препарату ионометрического метода определения интенсивностей, то для непосредственного сравнения интенсивностей лучше всего воспользоваться порошковыми диаграммами. При этом всегда должно иметь в виду, что в кристалликах порошкового образца некоторые грани встречаются значительно чаще, чем другие, что, например, может быть обусловлено особенно большою спайностью по этим граням; при том же материале, который сам по себе уже является мелокристаллическим, такое преимущественное возникновение некоторых граней является следствием преимущественного развития некоторых определенных граней. Понятно, что интенсивность отражений от подобных граней может в значительной степени превзойти интенсивность отражения от прочих граней. Еще большие принципиальные затруднения имеют место при сравнении интенсивностей в диаграммах вращения. В числе таких обстоятельств, сильно изменяющих истинную картину интенсивностей, имеется при мягких лучах преимущественное отражение только от внешних граней (меньшая абсорбция!), далее различная длина пути от кристалла до проекции луча на пленке, наконец, различная толщина кристалла, которую приходится преодолевать лучу, отраженному под более или менее косым углом к сенсибилизированному фотографическому слою. Приходится считаться

также с тем обстоятельством, что при вращении различных узловых плоскостей их угловая скорость может меняться в довольно значительных пределах в зависимости от различного угла их наклона к оси вращения.

При сравнении интенсивностей на лауэграммах следует иметь в виду, что в них отдельные отражения вызываются лучами различной длины волны, различным же длинам волн уже в первичном пучке могут соответствовать совершенно несходные интенсивности лучей. Немаловажную роль играет также то обстоятельство, что внутри светочувствительного слоя фотографической пластиинки происходит особенно сильное поглощение лучей с теми длинами волн, которые меньше границы поглощения серебра и брома.

При расчете интенсивностей приходится иметь дело с большим количеством множителей различной степени важности. Наиболее существенным является так называемый структурный фактор (множитель). Выше было показано, что вставка добавочных конгруентных решеток в простую пространственную решетку никогда не может привести к новым интерференциям, но, как раз наоборот, значительная часть интерференций простой решетки в результате такой вставки может быть более или менее сильно ослаблена соответственно смещению фаз между отдельными отражающими решетками (последнее имеет, например, место в виде тех погасаний, которыми характеризуются составные пространственные группы в отличие от простых). Структурный множитель, который для этих простых случаев обращается в нуль, вообще говоря, представляет абсолютную величину той части максимальной амплитуды, которая сохраняется в результате алгебраического суммирования отражений, происходящих от отдельных вставленных друг в друга и смещенных по фазе решеток. Структурный множитель есть единственный фактор, который определяет интенсивность отражений на основании чисто структурных деталей картины решетки, поэтому он является интегральной составной частью всякого определения интенсивностей. Структурный множитель S дает таким образом ту сумму интенсивностей отражений, которую дают все базисные положения в любом направлении (либо от определенной узловой плоскости с индексами hkl): обычно его представляют, исходя из картины распространяющихся от отдельных атомов шаровых волн, в виде

$$S = \Sigma \Phi e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

(x, y, z — координаты отдельных атомов базиса, по которым суммируется амплитуда структуры; h, k, l — индексы отражающей узловой плоскости; Φ в этой формуле выражает рассеивающую способность отдельных атомов, которая для всех отражений в первом приближении, независимо от угла скольжения,

пропорциональна атомному весу, во втором же приближении пропорциональна числу электронов в оболочке соответствующего атома или иона).

Интенсивность отражения обычно считается пропорционально выражению $(A + iB)(A - iB)$, т. е. пропорционально $A^2 + B^2$, при этом A обозначает действительную часть вышенаписанного структурного множителя, а iB — мнимую (последняя отпадает в кристаллических решетках с центром симметрии).

Помимо структурного множителя, который главным образом определяет интенсивность отраженного луча и в особенности сильно изменяется с координатами x, y, z , на интенсивность отражений влияет еще целый ряд других факторов, количественный расчет которых до сих пор еще не может быть произведен вполне рационально. Значения, которые им придаются, только частично обосновываются на теоретических выводах, в значительно же большей своей части они являются эмпирическими. Так, В. Л. Брэгг еще в 1912 г. обратил внимание при своих первых структурных расчетах, что интенсивность отражений различного порядка от граней куба поваренной соли не остается постоянной, но падает с повышающимся порядком в отношении приблизительно $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{9} : \dots$ (брэгговский закон нормального падения интенсивностей). Приближенно это падение интенсивностей для всех отражений от всех кубических кристаллов дается выражением $\frac{1}{k^2 + k^2 + l^2}$,

причины, вызывающие его, однако весьма различны. Значительную роль в смысле уменьшения интенсивностей с возрастающим углом скольжения играет так называемый атомный фактор. Этот фактор определяется распределением плотности отражающей материи внутри отдельного атома. Рассеивающая способность атома, как это видно прежде всего из опыта, а кроме того может быть вычислено из известного распределения электронов внутри атома (Томас-Ферми, Гартри), не остается постоянной для различных углов скольжения, но уменьшается с этим углом сначала весьма быстро, а затем все более медленно. При этом интенсивность отражений от более удаленных внешних электронов атома с увеличивающимся углом падения уменьшается гораздо быстрее, чем от внутренних электронов. В частности, в силу этого отрицательные ионы характеризуются значительно более быстрым падением интенсивностей, чем положительные (ср. ниже O^{2-} и Na^{1+} !). В качестве примера зависимости атомного фактора от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ в нижеследующей таблице

приводятся значения рассеивающей способности некоторых атомов и ионов по Джемсу и Бриндлею (вычислявшим эту таблицу по Гартри и Томасу-Ферми).

$\frac{S \sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	C	O ²⁻	Na ¹⁺	S ⁶⁺	S ²⁻	S
0	6,0	10,0	10,0	10,0	18,0	16,0
0,1	4,6	8,0	9,5	9,85	14,3	13,6
0,2	3,0	5,5	8,2	9,4	10,7	10,7
0,3	2,2	3,8	6,7	8,7	8,9	8,95
0,4	1,9	2,7	5,25	7,85	7,85	7,85
0,5	1,7	2,1	4,05	6,85	6,85	6,85
0,6	1,6	1,8	3,2	6,05	6,0	6,0
0,7	1,4	1,6	2,65	5,25	5,25	5,25
0,8	1,3	1,5	2,25	4,5	4,5	4,5
0,9	1,2	1,4	1,95	3,9	3,9	3,9
1,0	1,0	1,35	1,75	3,35	3,35	3,35
1,1	0,9	1,25	1,6	2,8	2,9	2,9

Из других факторов, влияющих на интенсивность отражений, должны быть отмечены следующие:

Лоренцовский фактор учитывает то обстоятельство, что некоторая доля интенсивности приходится не только на лучи, которые возникают в результате строгого выполнения условия отражений, но также и на долю тех направлений, которые лишь весьма близки основным направлениям. Этот лоренцовский фактор в случае применения белого рентгеновского излучения (метод Лауэ) равен $\frac{1}{\sin^2 \theta}$; при методах с монохроматическим освещением его выражение будет $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}$.

Температурный фактор (дебаевский фактор) учитывает роль колебаний отдельных атомов в решетке вокруг их положений равновесия. Этот температурный фактор снижает интенсивность отражений при повышающейся температуре. Дать его выражение весьма затруднительно, и большею частью при вычислении структурного анализа его опускают.

Коэффициент абсорбции (поглощения лучей массою кристалла).

Фактор затухания (экстинкции) учитывает то ослабление, которое первичный луч претерпевает при последовательном отражении от узловых плоскостей за счет потери части энергии на отражение. При несовершенно построенных кристаллах (мозаичная структура, по Дж. Дарвину) он имеет значительно меньшее значение, чем при идеальных кристаллах.

Фактор поляризации (томсоновский фактор) учитывает зависимость интенсивности дифрагированных волн от угла скольжения; обычно его полагают равным $(1 + \cos^2 \theta)$.

Спектральный фактор важен при определении интенсивностей отражений на диаграммах Лауэ, в которых, как выше было показано, почернение пластиинки вызывается лучами с со-

вершенно различными длинами волн и потому с весьма разнообразными первичными интенсивностями.

Очень важный фактор при диаграммах вращения и при дебаевских диаграммах это — фактор частоты. В порошковых препаратах все отдельные узловые плоскости попадают в положения отражения статистически одинаково часто. Однако, в зависимости от комбинации индексов, число эквивалентных узловых плоскостей, отражения от которых суммируются в одну и ту же кривую диаграммы, различно в самом кристалле, и это число и определяет ту относительную частоту, с которой определенная узловая плоскость будет попадать в нужное для отражения положение. Таким образом интенсивность зависит также от геометрической частоты узловой плоскости, определяемой элементами симметрии кристалла, и положением грани в отношении кристаллографических осей. В кубической системе узловые плоскости куба попадают в нужное для отражения положение в трех случаях: (100), (010), (001). Но уже для граней октаэдра таких положений четыре: (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$) и ($1\bar{1}\bar{1}$). При этом параллельные противоположные грани, конечно, считаются за одну узловую плоскость. В соответствии с этим фактор частоты при отражениях от узловых плоскостей октаэдра ($hh\bar{h}$) будет 4, при отражениях от плоскостей куба ($h00$), равен 3, далее, при отражении от узловых плоскостей, соответствующих ромбическому додекаэдру ($h\bar{h}0$) он равен 6 и, наконец, для узловых плоскостей в общем положении с 3 различными индексами (hkl) он составит 24 [в кубических классах T и T_h он будет только 12, поскольку частота (подобных!) граней в этих двух кристаллических классах равна лишь половине соответственной частоты в гольоэдрическом классе и, например, для граней ($h\bar{k}0$) равна 6]. Подобным же образом этот фактор частоты нужно учитывать и при расчете полных диаграмм вращения, потому что и в этом случае одинаковые отражающие узловые плоскости попадают в нужные положения относительно соответствующей точки на пленке с различной частотой в зависимости от характеризующих их комбинаций индексов. При полных диаграммах вращения приходится принимать во внимание также и то обстоятельство, что каждая отдельная узловая плоскость во время оборота на 360° попадает в нужное для отражения положение четыре раза. Для узловых плоскостей, которые расположены не параллельно осям вращения, эти четыре отражения располагаются симметрически по четырем квадрантам диаграммы вращения (двойная симметрия полных диаграмм вращения), в то время как для тех узловых плоскостей, которые параллельны осям вращения, каждые два отражения по обеим сторонам первичного луча налагаются друг на друга в экваториальной линии. Таким образом при одинаковой частоте определенных узловых плоскостей фактор частоты для экваториальной линии вдвое больше

по сравнению с тем же фактором для остальных слоевых линий.

Все эти далеко еще недостаточно изученные факторы, влияющие на интенсивность, обычно учитываются в структурном анализе скорее путем интуитивной оценки их исследователем, чем на основании строго рационального выбора.

Совершенно новый путь для проведения этой наиболее затруднительной части кристаллоструктурного анализа был методически разработан в 1929 г. В. Л. Брэггом, которому мы, впрочем, обязаны разработкой и только что изложенного метода полного определения структуры кристаллов с любым количеством параметров, основывающегося на абсолютном измерении интенсивностей. В. Г. Брэгг (и впоследствии независимо от него Дьюан) обратил внимание на то, что электронная плотность в различных местах кристаллической решетки, вычисленная на основании измеренных соотносительным образом приведенных абсолютных интенсивностей может быть выражена в виде тройного ряда Фурье, а именно при наличии центра симметрии в виде выражения:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(h, k, l) \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

В этой формуле h, k, l — миллеровские индексы; x, y, z — координаты взятой в пространстве точки. $F(h, k, l)$ представляет собою отношение амплитуды волны в определенном направлении кристаллической решетки, которая обусловлена всеми атомами элементарной решетки, — к той амплитуде, которая вызывается при тех же условиях одним единственным электроном по классической формуле.

В. Л. Брэгг впервые показал, что анализ по Фурье абсолютных значений интенсивностей чрезвычайно полезен для определения сложных кристаллических структур, поскольку он делает ненужным обычно весьма мешковатое испытание последовательного ряда различных возможных значений параметров. Все же и в кристаллах с центрами симметрии остается необходимым, — поскольку измеряющиеся интенсивности могут дать только квадрат коэффициентов Фурье $F(h, k, l)$, найти сперва приближенное положение атомов, обусловливающих наибольшую часть наблюдающихся интенсивностей по обычному методу „проб и отбрасываний“. Это дает знак соответствующих величин F . В целях упрощения бесконечных числовых разложений Брэгг использует интенсивности лишь от таких узловых плоскостей, у которых один из индексов равен нулю. Ограничение индексов $h k l$ пределами $-10, +10$ при условии $F(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = F(h k l)$ позволяет для расшифровки интенсивностей обойтись двойными рядами Фурье, с числом слагаемых не более 200. В частности, по этому упрощенному способу вычисляются проек-

ции электронных плотностей на все 3 грани элементарной ячейки.

Соответствующие выражения разложений по граням bc , ca и ab :

$$\rho(y, z) = \frac{1}{bc \sin \alpha} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} F(0kl) \cos 2\pi(ky + lz)$$

$$\rho(z, x) = \frac{1}{ca \sin \beta} \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} F(h0l) \cos 2\pi(hx + lz)$$

$$\rho(x, y) = \frac{1}{ab \sin \gamma} \sum_{h=+\infty}^{h=+\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} F(hk0) \cos 2\pi(hx + ky)$$

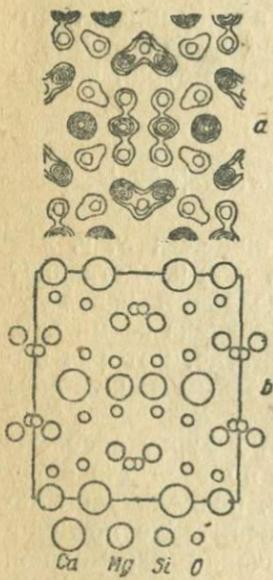


Рис. 18. *a* — проекция электронных плотностей в диопсиде, полученная с помощью разложения их в ряд Фурье; *b* — проекция элементарной ячейки диопсида на ту же плоскость, полученная из структуры, установленной обычным путем.

В качестве примера на рис. 18 приведены данная В. Л. Брэггом проекция структуры моноклинного диопсида $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ на (001), полученная обычным способом, и соответствующая проекция на ту же плоскость кривых одинаковой электронной плотности, полученных с помощью „рентгеновского микроскопа“, т.е. из двойных рядов Фурье, построенных на интенсивностях отражений $(hk0)$ (рис. 18).

Линии одинаковой электронной плотности тесно собраны вокруг дискретных рассеивающих атомов, в отдельных же случаях (при проектировании на соответствующую плоскость) соединяют между собою сблизившиеся атомы. Эти линии располагаются более густо вокруг тяжелых атомов. Совпадение обеих проекций между собою весьма полное и показывает, что разложение плотностей с помощью абсолютных интенсивностей в ряды Фурье еще одним способом подтверждает полученные ранее структурные картины. Оно служит также иллюстрацией того, каким теоретически совершенно однозначным способом получается решение задачи (установления параметров), которая при обычном способе требует многократных вычислений одних и тех же формул с тем, чтобы в итоге остановиться лишь на одном из одного-двух десятков возможных расположений, полученных в результате очень большой затраты труда.

Структура силикатов¹

(The structure of silicates by W. L. Bragg.
Z. Krist. 74, 237—305, 1930)

1. Введение

В течение последних нескольких лет в манчестерской физической лаборатории методом рентгенографического анализа были изучены и определены структуры значительного числа силикатов. В настоящей статье мы делаем попытку подытожить результаты и одновременно изложить их в связной форме. Нами были изучены, полностью или частично, представители большинства типов силикатов, и в данный момент есть возможность, в виде обзорной статьи, охватить весь этот класс соединений, хотя, конечно, в этой области еще остается сделать многое.

За последнее время многими авторами были предложены свои теории и точки зрения на структуру силикатов, при чем часто бывает трудно установить приоритет. Эти теории и взгляды были выдвинуты почти одновременно, стимулированные прогрессирующим экспериментальным исследованием структур отдельных соединений, поскольку каждый успешный анализ подсказывал некоторую вероятную гипотезу относительно строения типов, еще не анализированных. Среди таких теоретических обобщений особого внимания заслуживает работа Ф. Махачки (25) о характере сцепления между собою тетраэдрических групп в силикатах и того фундаментального значения этого сцепления, которое оно имеет для их классификации. Чрезвычайно плодотворной оказалась также гипотеза уравновешивания электростатических валентностей, положенная Паулингом (36) в основу весьма широкой трактовки ионных соединений вообще. В настоящей статье вопрос рассматривается с экспериментальной точки зрения, и в ней общаются результаты в отношении только тех структур, для которых были установлены положения всех атомов. Автор имел смелость охватить весь предмет как целое, поскольку очень большое число структур силикатов было определено в работах, в которых он лично принимал участие.

¹ Перевод А. В. Изыка и И. Б. Боровского.

Первоначально целью этих работ было развитие техники анализа таких кристаллов, в которых положения атомов определяются большим числом параметров. Благодаря сложности своей структуры и наличию прекрасно ограненных естественных кристаллов, силикаты представляют собой превосходный материал для подобного рода исследований. Совсем еще недавно считали, что рентгенографический анализ может дать точное определение параметров только в том случае, если число их не превышает двух или трех. Количество измерения дифракции рентгеновских лучей дали возможность разобраться в гораздо более сложных кристаллах, и в настоящее время можно говорить о точных структурных анализы кристаллов с пятнадцатью и даже двадцатью параметрами, при чем каждый параметр может быть фиксирован совершенно независимо. Точность установления координат вообще ограничивается сейчас только количеством времени и труда, могущих быть затраченными на производство измерения.

В процессе экспериментального изучения силикатов начинают все более четко вырисовываться общие законы, определяющие структуру этих соединений. Существование этих общих закономерностей и опытные данные для других структур дают возможность весьма часто опустить большую долю непосредственных, конкретных измерений. Стандартным приемом для любого кристалла является сейчас предварительная разработка его возможной структуры, которая далее проверяется путем сравнения вычисленной дифракционной картины с теми, которые получают различными фотографическими методами. Понятно, однако, что подобный способ возможен после того, как вначале установлены общие принципы, лежащие в основе всех структур и исходящие из возможно меньшего числа предпосылок, в частности, из таких полностью разрешенных структур, в которых параметры каждого атома были определены совершенно независимо.

В процессе этих исследований в манчестерской лаборатории были проанализированы следующие кристаллы:

Силикаты двувалентных металлов

Группа оливина

Оlivин $(Mg, Fe)_2SiO_4$ Брэгг и Браун (9)
Монтichelлит $MgCaSiO_4$ Браун и Вест (13)

Группа хондродита

Норбергит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$	Тейлор и Вест (17—19)
Хондродит $Mg(F, OH)_22Mg_2SiO_4$	" " "
Юмит $Mg(F, OH)_23Mg_2SiO_4$	" " "
Клиноюмит $Mg(F, OH)_24Mg_2SiO_4$	" " "

Группа фенакита

Фенакит Be_2SiO_4

Виллемит Zn_2SiO_4

Брэгг и Захариасен (14)

" "

Группа пироксенов

Диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

Акмит $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$

Авгит

Уоррен и Брэгг (20)

Уоррен

"

Группа амфиболов

Тремолит $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_8)_8$

Уоррен (32, 33)

Купферит $\text{H}_2\text{Mg}_7(\text{SiO}_8)_8$

"

Грюнерит $\text{H}_2\text{Fe}_7(\text{SiO}_8)_8$

"

Роговая обманка

"

Титаносиликаты

Титанит CaTiSiO_5 Захариасен (50)

Бенитоит $\text{BaTiSi}_8\text{O}_9$ " (51)

Силикаты трехвалентных металлов

Силикаты глиноzemа

Кианит Al_2SiO_5 Нарай, Тейлор и Джексон (37)

Силлиманит Al_2SiO_5 Тейлор (21)

Андалузит Al_2SiO_5 " (46)

Муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{18}$ "

Ставролит $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$ Нарай (38)

Топаз $[\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2]\text{SiO}_4$ Альстон и Вест (24)

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ Брэгг и Вест (11)

Данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Дэнбар и Махачки

Тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Захариасен (48, 49)

Анальцим $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ Тейлор (44)

Силикаты четырехвалентных металлов

Циркон ZrSiO_4 Бинкс (7)

Структура циркона была опубликована Бинксом вскоре после аналогичного анализа Вегарда (6); результаты обоих авторов в основном были одинаковы. Одновременно с экспериментальными исследованиями Альстона и Веста появилась работа Паулинга об идеальной структуре топаза (23). В настоящий обзор включены также структуры следующих минералов:

Структура гранатов, изученных Менцером (10), в том числе:

Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$

Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$

Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Структура нозеана и ультрамаринов, анализированная Егером (27): нозеан $\text{Na}_8\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Насколько известно автору, вышеупомянутые структуры силикатов являются единственными, для которых положения атомов были установлены вполне. Из менее полных анализов чрезвычайно интересны предварительные данные Шибольда (47) в отношении строения важнейшей группы полевого шпата, и затем фундаментальные результаты Могена (26) в отношении слюд. Госснер и его сотрудники дали обширный обзор структуры силикатов, посвященный, однако, почти исключительно определению пространственных групп, и поэтому их весьма интересные обобщения не включены нами в настоящую сводку, поскольку мы ограничились лишь работами, содержащими полные анализы структур.

В весьма многих случаях оказалось возможным ограничиться подробным анализом только одного-двух представителей данной группы минералов, поскольку уже немногих дополнительных измерений достаточно для того, чтобы показать, что и другие члены этой группы обладают подобной же структурой. До сих пор еще рентгенографический анализ остается позади других методов в области изучения эффекта изоморфного замещения. Тем не менее и в этой области экспериментальное исследование достигло такой степени развития, когда становится возможным приступить к разрешению таких вопросов, перед которыми бессильны другие методы.

Группы оливина, фенакита, хондродита, пироксена и амфибала охватывают все наиболее интересные и характерные типы среди силикатов двувалентных металлов, благодаря чему возможен общий обзор этого класса соединений. Сразу, однако, должно отметить, что внутри этого класса существует большое число различных соединений, которые все еще известны очень мало. Из таких, подлежащих еще анализу, наиболее важными являются тальк $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ и серпентин $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$. Как амфибол, так и серпентин в технике фигурируют как „асбесты“. Рентгенографический анализ Кларка показал, что между этими волокнистыми минералами действительно существует структурное родство. Цепочки из кремния и кислорода, столь характерные для пироксена и амфибала, найдены и у серпентина, — поэтому весьма вероятно, что разрешение вопроса о структуре амфибала, данное Уорреном, приводит нас к пониманию также и структуры серпентина. С точки зрения возможного типа координации весьма интересно было бы знать структуру гемиморфита (каламина) $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$. Родство диоптаза H_2CuSiO_4 с группой фенакита все еще нуждается в исследовании для своего подтверждения. И все же можно считать, что основные типы силикатов двувалентных металлов уже установлены. С силикатами двувалентных метал-

лов оказались объединенными многие минералы, содержащие алюминий, как, например: роговые обманки и авгиты, акмит $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$, жадеит $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, как то впрочем обычно принято в минералогии, на основании их сходства с пироксенами и амфиболами.

Однако, вообще говоря, силикаты трехвалентных металлов изучены далеко не с такою полнотой. Разнообразные возможные способы совместного сочетания атомов алюминия, кремния и кислорода хорошо иллюстрируются тремя формами Al_2SiO_5 и топазом. Менцер дал очень полное описание гранатов; как гранат, так и берилл являются поразительными примерами сложных координационных соединений, обладающих в то же время наивысшую возможную симметрией. Работы Егера по ультрамаринам и Тейлора в отношении анальцима позволили выяснить те структурные черты, которыми обусловливаются характерные особенности цеолитов. Несколько особняком от прочих силикатов трехвалентных металлов стоят также проанализированные весьма подробно некоторые соединения отличных типов, — тортвейлит $\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ и данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Наиболее важными и интересными группами являются полевые шпаты и слюды. Шибольд дал предварительное описание структуры полевого шпата и обещал опубликовать более полный анализ; структура, которую этот автор приписывает полевому шпату, проста и отличается чрезвычайно интересными основными чертами. Моген определил пространственные группы и элементарные ячейки большого числа слюдяных минералов, но полного анализа их структур до сих пор еще не существует.¹ Очень мало известно относительно силикатов, содержащих одновалентные и трехвалентные металлы, за исключением тех из них, которые относятся к группе пироксенов и амфиболов. Из силикатов, содержащих бор, исследован один только данбурит. Совсем не затронуты до сих пор группа хлорита и такой важный минерал, как каолин. Таким образом все еще не сделано очень многое, однако полученные данные настолько определены, что наша попытка подытожить собранные факты может считаться вполне своевременной.

Ниже следующие параграфы содержат описания основных типов структур с соответствующими диаграммами. Описания, по необходимости, очень кратки, и за подробностями приходится отсылать к оригинальным работам.

¹ Когда вышеупомянутое уже было написано, появилась работа Паулинга с подробным анализом слюд и родственных структур группы клинтонита, талька и пирофиллита (*Pr. Nat. Ac. Sci.* 16, 123, 1930). Определение этих структур означает весьма значительный шаг вперед в деле познания всех силикатов. Все эти структуры базируются на плоских сцеплениях тетраэдрических групп, описываемых нами в параграфе о типах группировок атомов кремния и кислорода. Экспериментальное определение структуры мусковита Вестом полностью подтверждает структуру, предложенную Паулингом. Более подробное обсуждение см. ниже, в конце этой статьи.

2. Группы оливина, хондродита и фенакита

Кристаллы характеризуются независимыми группами SiO_4 , т. е. каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода, располагающимися по вершинам правильного тетраэдра, при чём эти атомы кислорода не разделяются с другими атомами Si. Эти группы подобны $(\text{PO}_4)^{'''}$ и $(\text{SO}_4)^{''}$ в фосфатах и сульфатах. Расстояние между атомами кремния и кислорода равно приблизительно 1,6 Å.

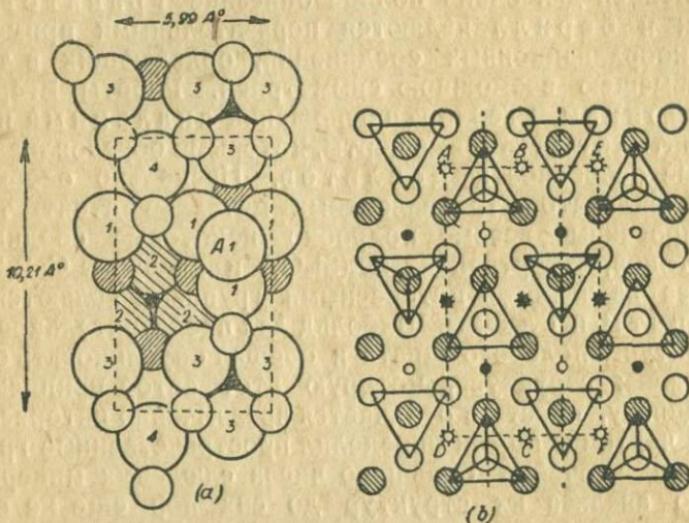


Рис. 1. Оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$. В идеализированной структуре (b) атомы магния, показанные маленькими пустыми кружками, располагаются на высоте a в верхней грани элементарной ячейки. Крупные пустые кружки — атомы кислорода на высоте $\frac{3a}{4}$, маленькие зачерненные кружки — атомы магния на высоте $\frac{a}{2}$ и большие заштрихованные — атомы кислорода на высоте $\frac{a}{4}$. Атомы кремния нужно подразумевать в центрах тяжести тетраэдров, которые направлены своими вершинами и очередно вверху и книзу, как отмечено на схеме. Звездочками обозначены атомы магния в центрах симметрии (Брэгг и Браун).

Группы оливина (9, 13) и хондродита (17, 18, 19) представляют непрерывный ряд близко родственных минералов. Структура оливина дана на рис. 1(a) и (b). Левая фигура дает действительное расположение атомов, определенное рентгеновским анализом; крупные шарики, изображающие атомы кислорода, и меньшие — атомы магния и кремния, — дают представление об их упаковке в кристалле. На правой диаграмме показаны

только центры атомов; их распределение придана более правильная, идеальная форма, что сделано в целях более ясного понимания общей структурной схемы. Каждый атом кислорода связан с одним атомом кремния, что соответствует формуле Mg_2SiO_4 и существованию независимых групп SiO_4 ; каждый атом кислорода также связан с тремя атомами магния (рис. 2). Атомы магния лежат внутри слегка искаженных групп из шести кислородных атомов; из рисунка видно, что они (атомы магния) двух сортов: половина располагается в центрах симметрии, а другая — в плоскостях отражения. Первые имеют общие пары атомов кислорода с двумя кремниевыми тетраэдрами, вторые — только с одним.

Расположение атомов кислорода весьма близко к гексагональной плотнейшей упаковке, которая и положена в основу идеальной структуры, приведенной на рис. 1(b).

В монтичеллите $MgCaSiO_4$ (13) часть атомов магния заменена кальцием. Так как в структуре оливина имеются атомы магния двух сортов, которые не эквивалентны друг другу в пространственной группе, то действительно есть возможность половину их заменить атомами кальция, не снижая симметрии. Решить, какие именно атомы магния заменены кальцием — можно только на основе тонких количественных измерений. Браун и Вест

атомам кальция отводят место в плоскостях отражения; таким образом диаграмма монтичеллита получается из диаграммы оливина посредством замещения в ней $Mg(2)$ на Ca (рис. 2).

Родство между членами всего ряда оливина и хондродита видно из табл. 1, заимствованной из статьи Тейлора и Веста (19). Следует отметить, что, в целях лучшего сравнения, у моноклинических членов ряда за ось a принята двойная поворотная ось, хотя обычно в кристаллографии последняя является осью b .

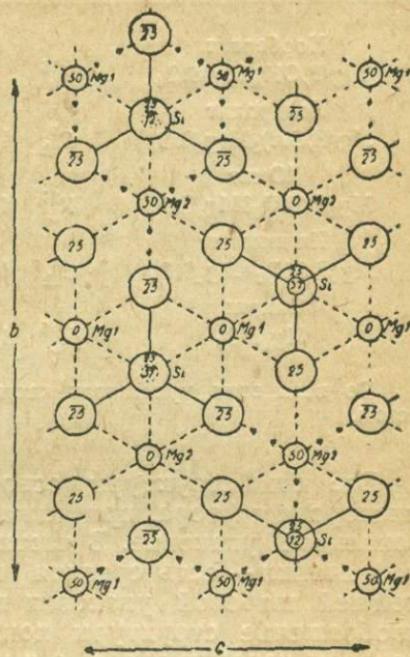


Рис. 2. Координационные соотношения в структуре оливина. Крупные кружки — атомы кислорода, самые маленькие — атомы кремния. Цифры внутри кружков — высоты соответственных атомов над (положительные) и под (отрицательные) центром единичной ячейки. Высоты выражены в долях вертикальной оси. Стрелка указывает направление связи снизу вверх. Подобные условные обозначения приняты, если не оговорено, и во всех дальнейших диаграммах.

ТАБЛИЦА I
Элементарные (единичные) ячейки минералов ряда оливин-хондродита

Минерал	Про- стран- ственная группа	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	a	$c'(\text{\AA})$	Число моле- кул в ячейке
Норбергит $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	V_h^{16}	4,70	10,2	8,72	—	$6 \times 1,453$	4
Хондродит $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	C_{2h}^5	4,73(3)	10,2(7)	7,87	$109^\circ 2'$	$5 \times 1,488$	2
Юмит $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	V_h^{16}	4,73(8)	10,2(3)	20,8(6)	—	$14 \times 1,490$	4
Клиноюмит $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	C_{2h}^5	4,74(5)	10,2(7)	13,6(8)	$100^\circ 50'$	$9 \times 1,492$	2
Оливин Mg_2SiO_4	V_h^{16}	4,75(5)	10,2(1)	5,99	—	$4 \times 1,495$	4

Во всех этих кристаллах часть атомов магния может быть замещена железом.

Все эти структуры основываются на группировке атомов кислорода и фтора, приближающейся к наиболее плотной гексагональной упаковке. В частности, короткая ось a элементарной ячейки — есть средняя высота двух плоских слоев плотнейшей шаровой упаковки параллельных (100). Схематическое изображение структуры хондродита приведено на рис. 3, на котором чередующиеся по высоте слои атомов кислорода (и фтора) обозначены крупными пустыми и заштрихованными кружками. Диаграммы будут ясны, если иметь в виду, что каждый атом может расположиться только в одной из четырех плоскостей, параллельных к (100) и находящихся на разной высоте над плоскостью чертежа, а именно:

Уровень a (верх элементарной ячейки). Атомы магния, которые обозначены мелкими пустыми кружками.

Уровень $\frac{3a}{4}$. Атомы кислорода — крупные пустые кружки.

Уровень $\frac{a}{2}$. Атомы магния — мелкие черные кружки.

Уровень $\frac{a}{4}$. Атомы кислорода — крупные заштрихованные кружки.

Уровень 0 (нижнее основание элементарной ячейки). Повторение уровня a .

Положение атомов кремния дается тетраэдрическими группами, направленными вершинами вверх и вниз, как показано на диаграмме. Крупные кружки, не связанные с кремниевыми тетраэдрами, изображают атомы фтора или же группы OH.

Эти структуры заключают в себе участки, идентичные структуре оливина, но такие участки разделены прослойками содержащими атомы фтора или группы OH. Все атомы кисло-

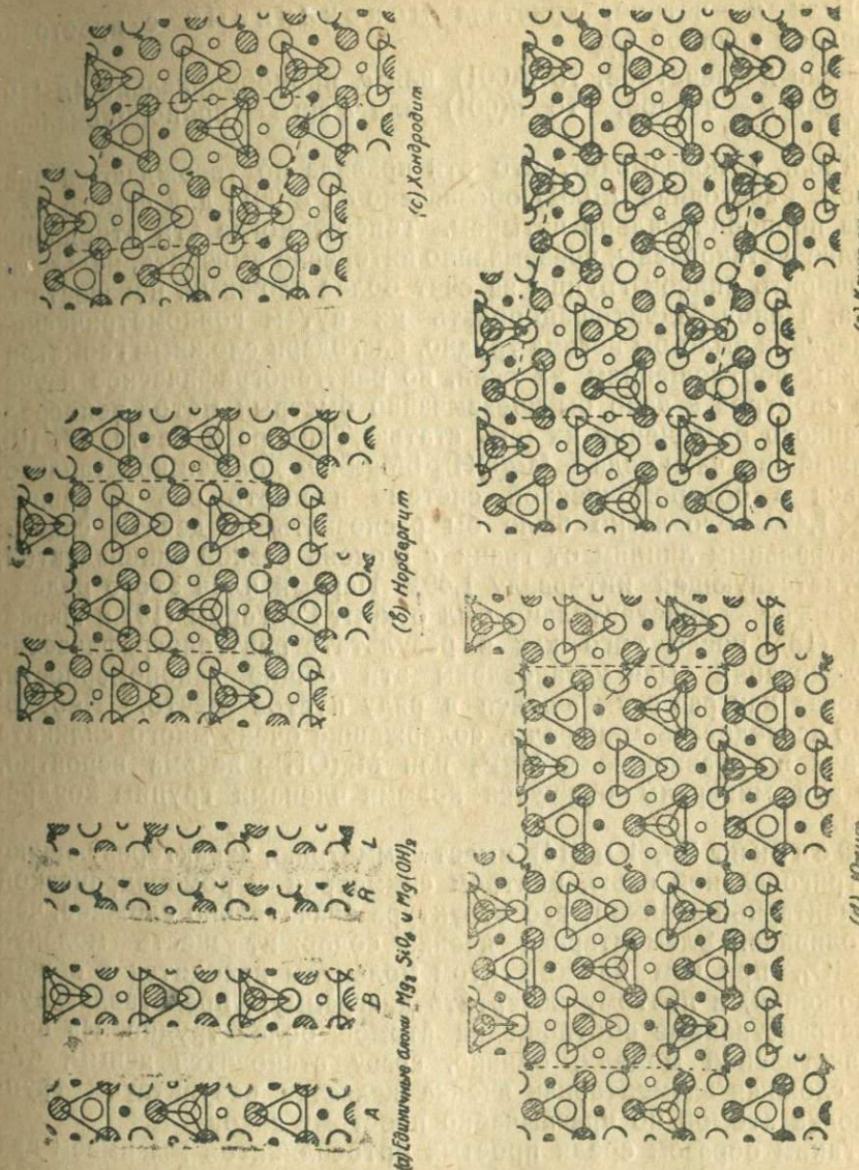


Рис. 3. Структурная схема группы хондритов. Элементарные ячейки обведены пунктирными линиями. Все они могут быть образованы последовательной пристройкой элементарных блоков

рода или фтора связаны каждый с тремя атомами магния. Структура каждого из минералов данной группы может быть образована путем последовательного прикладывания отдельных единичных блоков, показанных на рис. За. Сделав это, легк-

видеть, что мы придем к следующим общим закономерностям соединений типа $Mg(F, OH)_2 \cdot n(Mg_2SiO_4)$.

Если n нечетное число, то кристалл ромбический с пространственной группой V_h^{16} .

Если n — четное, кристалл моноклинный с пространственной группой C_{2h}^5 .

Если n — нечетное, то $d(001)$ или c пропорционально $4n+2$.

Если n — четное, то $d(001)$ или $c \sin a$ — пропорционально $2n+1$.

Табл. 1 показывает, что эти правила подтверждаются анализом. Расстояние $d(001)$ обозначено c' ; $d(001)$ для самого оливина пропорционально четырем. Теперь, когда эти отношения вполне установлены, чрезвычайно интересно выяснить, нельзя ли расширить список группы за счет более сложных, неизвестных пока, членов. Идентифицировать их путем гониометрических измерений было бы весьма трудно, благодаря сложным геометрическим соотношениям их осей, но рентгенографическое изучение спектров c дало бы чрезвычайно быстрый метод непосредственного различия их (см. статью Тейлора и Веста, 17, 19). Ближайший член ряда — $Mg(OH)_2 \cdot 5Mg_2SiO_4$ должен кристаллизоваться в орторомбической системе и иметь ось c , равную $22 \times 1,49\text{\AA}$. Его легко было бы распознать по десяти слабым спектральным линиям от грани c и очень резкой одиннадцатой, соответствующей интервалу $1,49\text{\AA}$. Первый член этого ряда — норбергит — действительно был открыт Гейгером (18) и Ларсеном (18), после того как в результате рентгенографических исследований были установлены эти общие закономерности, и попал как раз в имевшееся в ряду пустое место.¹ Необходимо исследовать минералы, содержащие очень много силиката магния по сравнению с MgF_2 или $Mg(OH)_2$: весьма вероятно, что эти минералы окажутся новыми членами группы хондрита.

Фенакит Be_2SiO_4 (14) имеет симметрию, характеризующуюся тригональной осью, центром симметрии и ромбоэдрической элементарной ячейкой; его структура значительно сложнее, чем у оливина. Элементарная ячейка содержит шесть молекул Be_2SiO_4 , при чем каждый атом молекулы находится в общем положении, и поэтому начертить диаграмму, представляющую пространственные соотношения атомов, более трудно. На пространственной модели, однако, сразу становится ясным, что эта сложная элементарная ячейка является результатом группировки атомов по чрезвычайно простому закону.

Таким образом среди простых ортосиликатов мы имеем два весьма отличающихся типа структур: с одной стороны — группу

¹ Пролектит (моноклинная система), сначала считавшийся первым членом этого ряда минералов, вероятно, представляет собой только одну из форм хондрита.

оливина, включающую Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , $MgCaSiO_4$, и с другой стороны — группу фенакита из Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 и вероятно также H_2CuSiO_4 . Различие между ними сводится к неодинаковой координации атомов кислорода вокруг атома металла. В первом случае атом металла окружен группой из шести атомов кислорода, во втором — группой из четырех.

В то время как в оливине каждый атом кислорода связан с кремнием и тремя атомами магния, в фенаките он связан с кремнием и двумя атомами бериллия. Эти атомы бериллия находятся внутри правильной тетраэдрической группы из четырех атомов кислорода, и поэтому каждый атом кислорода является общим для тетраэдрической группы вокруг кремния и только двух тетраэдрических групп вокруг атома бериллия. Возникающая структура изображена на рис. 4.

На плоской диаграмме можно представить только часть тех соотношений, которые характерны для этой структуры. Контур ромбоэдрической ячейки очерчивается следующим образом: если смотреть по направлению тройной оси, то вершина ячейки будет находиться у A , ребра же идут от A к трем точкам под B ; затем от каждой из этих точек к трем точкам, находящимся под C , и от последних («пунктирные» ребра ромбоэдра) к точке под A . Элементарная ячейка содержит шесть молекул Be_2SiO_4 . Автор и Захариасен показали, что виллемит Zn_2SiO_4 (14) характеризуется подобной же структурой.

Фенакит и виллемит. Пространственная группа C_{3v}^2 . Шесть молекул в ромбоэдрической ячейке. Фенакит: $a = 7,68\text{ \AA}$; $\alpha = 108^\circ 1'$. Виллемит: $a = 8,63\text{ \AA}$; $\alpha = 107^\circ 45'$.

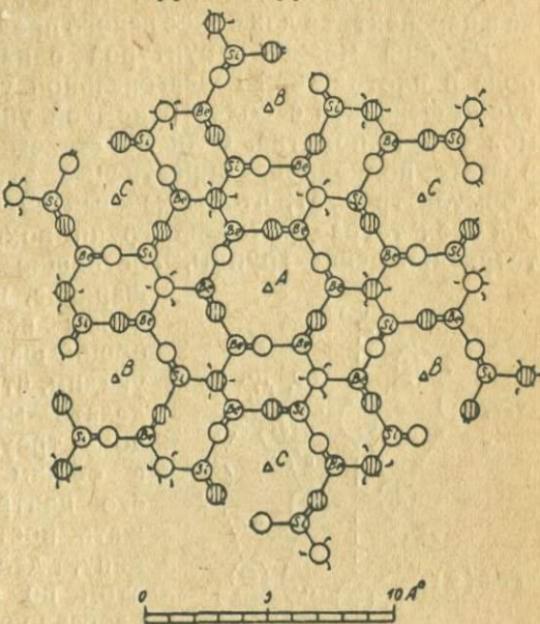


Рис. 4. Структура фенакита, рассматриваемая вдоль тройной оси. Два слоя кислородных атомов обозначены соответственно пустыми и заштрихованными кружками; первые расположены на высоте $0,68\text{ \AA}$ над плоскостью чертежа и вторые на $0,68\text{ \AA}$ ниже той же плоскости. Атомы Be и Si каждый окружен тетраэдрически четырьмя атомами кислорода так, что одно ребро тетраэдра всегда вертикально, а другое горизонтально. Поступательная трансляция вдоль указанных винтовых осей $2,72\text{ \AA}$ (Брэгг и Захариасен).

Из диаграммы видно, что каждый атом кислорода лежит между одним атомом кремния и двумя атомами бериллия, находящимися почти точно в вершинах равностороннего треугольника. Одна часть этих треугольников расположена в горизонтальной плоскости, остальные вертикальны. На рис. 5 часть структуры начерчена в перспективе для более ясного представления этих отношений.

Разница между структурой оливина с ее атомами кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке и сложной структурой фенакита с более открытой упаковкой кислородных атомов будет понятна, если мы станем соединять модели кислородных полиэдров, образующих эти структуры. В фенаките формула требует, чтобы каждый кислородный атом был общим для трех тетраэдрических групп вокруг $\text{Si} - \text{Be} - \text{Be}$. Взяв три состоящие из плотно упакованных шариков, и соединив их вместе так, чтобы все три имели только один общий шарик (атом кислорода), мы увидим, что каким бы образом это ни делать — мы всегда придем к правильному треугольнику — $\text{Si} - \text{Be} - \text{Be}$ — с общим кислородным атомом в его центре. Если мы будем продолжать построение по тому же принципу, делая каждый кислородный атом по очереди общим для трех тетраэдрических групп, то хотя и трудно быть уверенными в исчерпании всех геометрических возможностей, тем не менее мы придем к заключению, что действительная структура фенакита является очень простым и естественным способом выполнения этих необходимых условий.

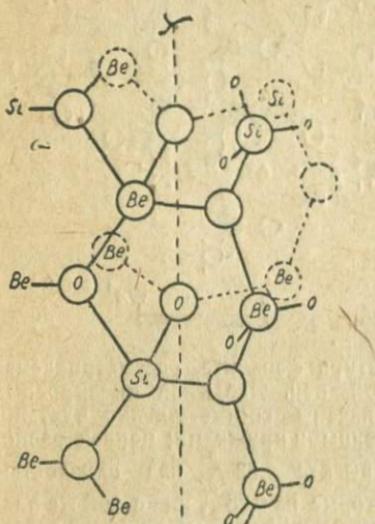


Рис. 5. Перспективное изображение участка структуры фенакита, иллюстрирующее характер взаимной между собой связи тетраэдров Si и Be , а также общность каждого атома кислорода одновременно трем таким тетраэдрическим группам.

Если мы возвратимся к оливину, в котором каждый атом Mg окружен шестью атомами O , то из отношения $\text{Mg} : \text{O} = 2 : 4 = 1 : 2$ (из формулы Mg_2SiO_4) легко видеть, что каждый атом O должен быть связан с тремя атомами Mg , т. е. входить в состав трех октаэдрических групп. А так как, кроме того, каждый атом O входит еще в тетраэдрическую группу SiO_4 , то это требует более тесной группировки атомов кислорода

к оливину, в котором каждый атом Mg окружен шестью атомами O , то из отношения $\text{Mg} : \text{O} = 2 : 4 = 1 : 2$ (из формулы Mg_2SiO_4) легко видеть, что каждый атом O должен быть связан с тремя атомами Mg , т. е. входить в состав трех октаэдрических групп. А так как, кроме того, каждый атом O входит еще в тетраэдрическую группу SiO_4 , то это требует более тесной группировки атомов кислорода

и таким образом приводит к плотнейшей их упаковке. Следует, однако, заметить, что возможны и другие структуры, в частности, мы можем представить себе структуру оливина с атомами кислорода в плотнейшей кубической упаковке, соответствующей структуре шпинели $MgAl_2O_4$ подобно тому, как действительная структура оливина соответствует хризобериллу $BeAl_2O_4$. В таком кубическом оливине кремний стал бы на место Mg (подобно тому, как он замещает Be в хризоберилиле) внутри тетраэдрической группы, а магний замещал бы алюминий внутри октаэдрической группы. Тот факт, что оливин соответствует хризобериллу, а не шпинели, вероятно следует связать с обстоятельством, что группа SiO_4 , по размерам во всяком случае, ближе к небольшой тетраэдрической группе вокруг берилля, чем к сильно разрыхлившейся (за счет крупного Mg) группе MgO_4 в шпинели.

Таким образом, хотя до сих пор мы еще не так много знаем о структурах этих кристаллов, чтобы их можно было вывести сразу на основании общих принципов, однако мы видим, что каждая из них характеризуется одним из наиболее простых типов из тех, которые возможны, при чем выбор из этого ограниченного числа также делается более или менее просто.

3. Группы пироксенов и амфиболов

Структура пироксена — диопсида, $MgCa(SiO_3)_2$ (20), установлена Уорреном и автором. Это типичный метасиликат с отношением кислорода к кремнию равным 3 : 1. Основной характеристикою структуры является сочетание атомов кремния и кислорода в цепочки, параллельные оси c . Как и в ортосиликатах, каждый атом кремния находится внутри группы из четырех атомов кислорода, имеющей тетраэдрическую форму. Но эти тетраэдрические группы соединены вершинами в бесконечную цепочку, как показано на рис. 6(a). Каждые два из той четверки атомов кислорода, которые связаны с одним атомом кремния, принадлежат одновременно двум соседним тетраэдрам, а два других не разделяются; в результате имеем отношение, выражющееся формулой (SiO_3) .

Структура амфибала — tremolита, $H_2Ca_2Mg_5(SiO_5)_8$ (32,33), была дана Уорреном, который подробно разобрал взаимоотношения ее с диопсидом, дающие удовлетворительное объяснение как многочисленных сходных черт, так и различий между группами пироксена и амфибала. Приведенная ниже таблица дает оси и угол между осями в моноклинной ячейке этих двух минералов.

Диопсид

$a = 9,71\text{\AA}$
 $b = 8,89\text{\AA}$
 $c = 5,24\text{\AA}$
 $\beta = 74^\circ 10'$

Пространственная группа C_{2h}^6

Тремолит

$a = 9,78\text{\AA}$
 $b = 17,8\text{\AA}$ ($2 \times 8,90\text{\AA}$)
 $c = 5,26\text{\AA}$
 $\beta = 73^\circ 58'$

C_{2h}^3

Оси a и c и угол β почти тождественны, тогда как ось b тремолита удвоена по сравнению с диопсидом. Как известно,

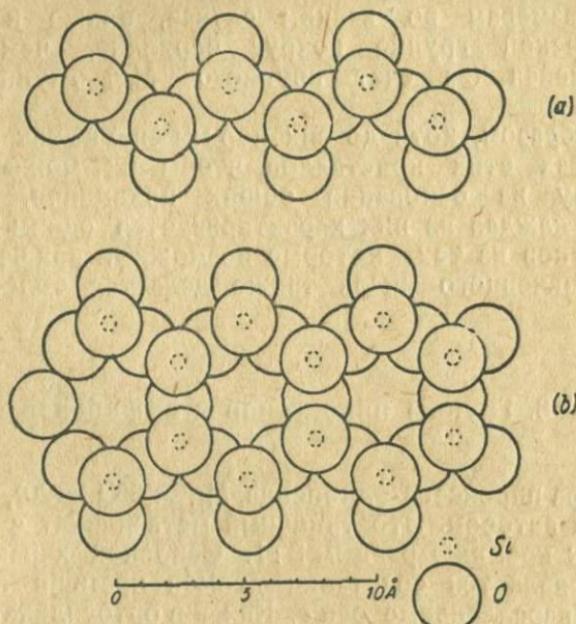


Рис. 6. Кремнекислородные цепочки (a) в пироксене и (b) в амфиболе.

существует весьма характерное различие в спайности этих двух минералов, которое всегда используется для различия пироксенов от амфиболов. А именно, наиболее характерные плоскости спайности у обоих минералов || (110), но вследствие различия длины оси b две плоскости спайности наклонены друг к другу в пироксенах под углом около 93° , а в амфибалах под углом 56° .

Эта тесная близость элементарных ячеек должна быть основана на сходстве структурного мотива, и рентгеновский анализ показывает, что это действительно имеет место. Например, каждому спектру в диопсиде с индексами $(h0l)$ соответствует отражение $(h0l)$ в тремолите, при чем оба совпадают по положе-

жению и интенсивности. Это совпадение настолько близко, что оно может отвечать только таким проекциям структуры на грани (h), которые в обоих минералах практически одинаковы.

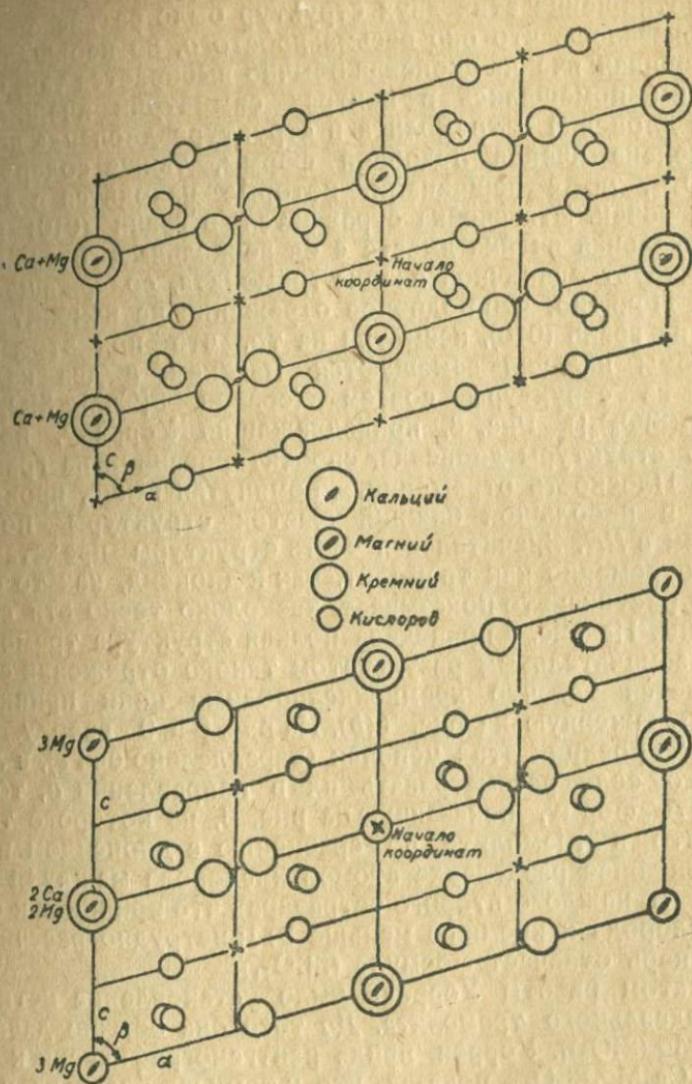


Рис. 7. (Вверху). Проекция структуры дикопсида на грань (010).
(Внизу). Проекция структуры tremолита на грань (010) (Уоррен).

ковы. Рис. 7 дает обе эти проекции. Начала координат в двух проекциях различны, но это потому, что в обоих кристаллах центры симметрии расположены различно. Если принять во

внимание это обстоятельство, то тесное сходство обеих проекций очевидно, и единственным различием является замена столбиков $\text{Ca} + \text{Mg}$ (по двойной оси) диопсида на чередующиеся столбики $2\text{Ca} + 2\text{Mg}$ и 3Mg в tremolite.

Взаимоотношение этих двух структур было разъяснено Уорреном, и оказалось, что оно весьма простого, но неожиданного типа. Единичная ячейка диопсида обычно выбирается так, чтобы ее вершины помещались в центрах симметрии ячейки. Для сравнения диопсида и tremolita в структуре диопсида должна быть выделена ячейка подобной формы, также содержащая $4\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, но с вершинами, которые находятся в другой восьмерке точек. Эта ячейка отражается в грани (010) новой ячейки; начальная ячейка вместе с ее зеркальным отражением и соответствует единичной ячейке tremolita, содержащей две молекулы. Понятно, что подобное отражение не изменит вида проекции на грань (010), несмотря на то, что при этом некоторые атомы кальция замещаются магнием, а два кальция выпадают из структуры совсем (сравни $8\{\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\}$ и $2\{\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8\}$). Рис. 8, принадлежащий Уоррену, показывает часть структуры диопсида, спроектированной на грань *ab* кристалла. Плоскость отражения, упомянутая выше, проведена через *RR*, и небольшой нижний участок структуры показан отраженным в *RR*. Значительная часть структуры представляет собой одновременно как tremolite, так и диопсид, как то отмечено сбоку рисунка; это показывает, насколько тесно эти структуры сходны. На рис. 9 приведена полная структура tremolite.

Самым замечательным результатом такого отражения структуры является то, что кремнекислородные цепи принимают форму, изображенную на рис. 6(*b*). На рис. 8 и 9 вверху даны „торцевые“ проекции этих цепочек (параллельно оси *c*), и легко видеть, что если рассматривать их в направлении *a*, то они будут иметь форму, показанную на рис. 6, из которого также следует, что в tremolite по сравнению с диопсидом имеет место дальнейшее разделение атомов кислорода между Si (еще по одному от каждого второго тетраэдра), что приводит к отношению кислорода к кремнию меньше 3:1; нетрудно рассчитать, что оно теперь отвечает формуле $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$.

Результатом работы Уоррена было установление истинной формулы идеального tremolite. До того она обычно давалась в виде $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$. Уоррен, придя рентгенографически к формуле $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$, показал, что к тому же результату приводит и критическая сводка большого количества имеющихся химических анализов. Прежде всего отношение кремния к кислороду в цепях равно $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, а не $(\text{Si}_4\text{O}_{12})$. Далее, если бы единичная ячейка содержала 12 атомов магния, как то следует из формулы $4\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$, то два атома магния должны были бы занимать положения, которые весьма мало вероятны с точки зрения координации. И действительно, химические ана-

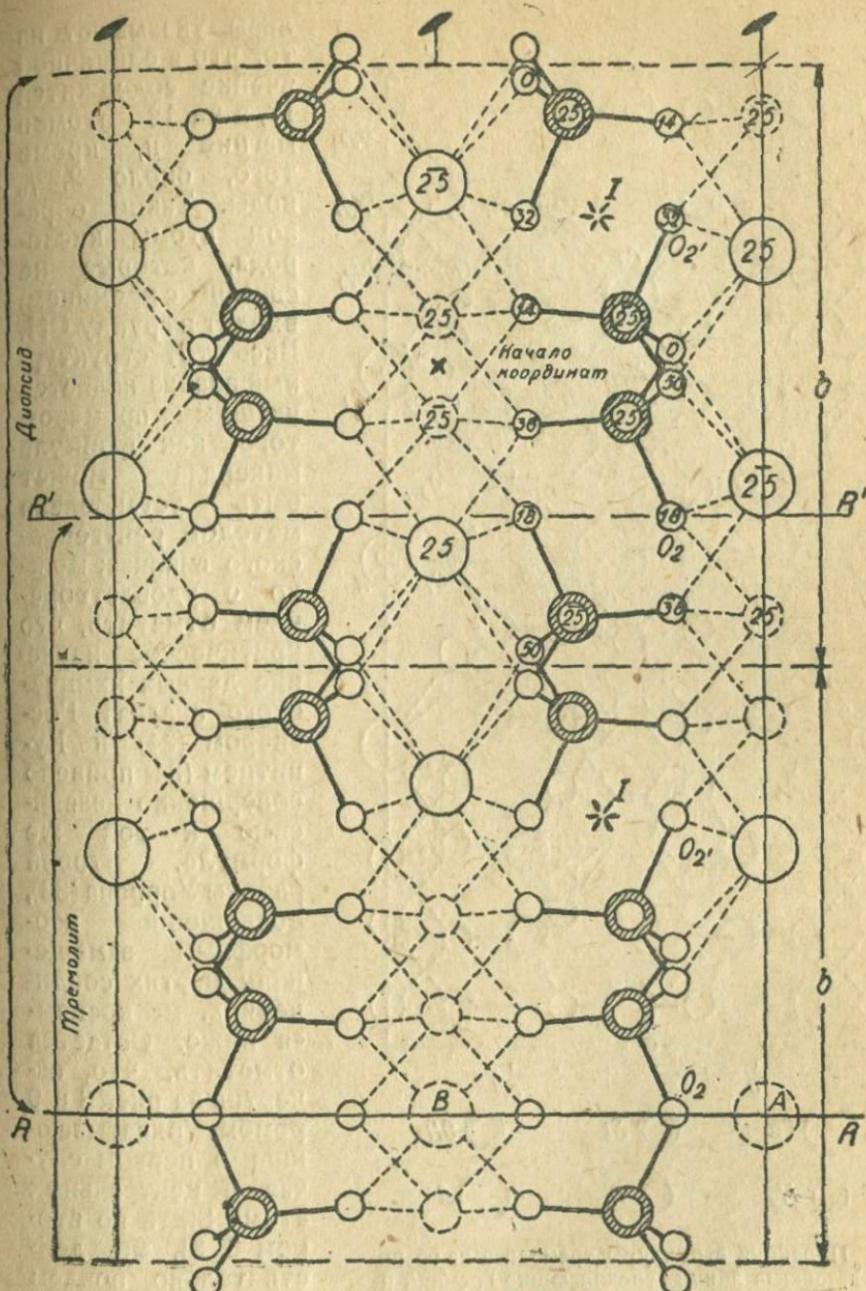


Рис. 8. Проекция структуры диопсида на грань (001) (Уоррен). Если структуру диопсида, показанную в верхней части фигуры, продолжить путем отражения в плоскости RR' , то она превращается в структуру, характерную для амфибола.

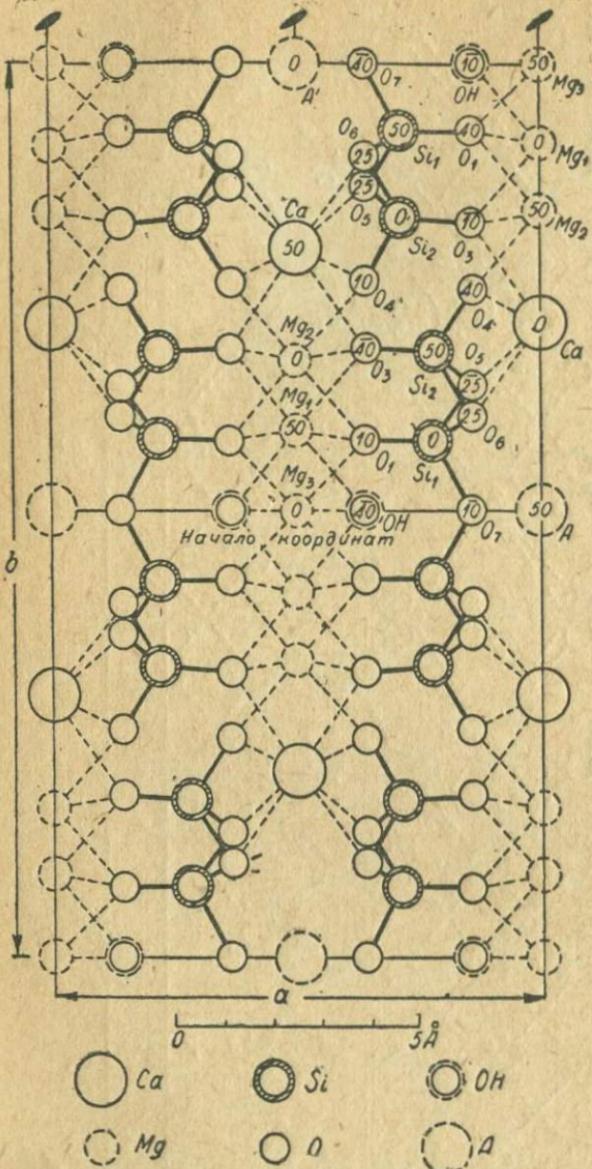


Рис. 9. Проекция структуры тремолита на грань (001). Сплошные линии, соединяющие кремний и кислород, выделяют поперечные сечения кремнекислородных цепей. Положения, обозначенные в структуре тремолита AA' , свободны, но в роговых обманках они заняты щелочами. Числа внутри кругов дают величину координаты z в сотых долях оси c (Уоррен).

лизы указывают на то, что в единичной ячейке содержится 10, а не 12 атомов магния и, кроме того, около 2,2% воды. Таким образом атомы кислорода, которые не связаны с кремнием, входят в группу OH. Весь этот структурный анализ является изящным примером того, как формула минерала может быть установлена методом рентгеновского анализа; можно с удовлетворением отметить, что критическое изучение данных химического анализа Госспнером (34) и Кунитцем (34) привело совершенно независимо к той же формуле. Второй работы Уоррена (33), посвященной изоморфным замещениям в этих соединениях, мы коснемся ниже. Остается отметить, что, начертывая на рис. 8 и 9 ромбы, охватывающие в первом случае 4 центральных атома Si, а во втором 8 Si, мы действительно придем к естественному объяснению характерных углов между спайностями, равных 93° и 56° .

Сказанное можно резюмировать следующим образом: в пироксенах и амфиболах имеются бесконечные цепочки из сочлененных кремнекислородных тетраэдров, общее направление которых параллельно оси *c*. Эти цепочки друг с другом соединяются боковой связью за счет атомов кальция и магния. Рис. 8 и 9 показывают, что атомы магния располагаются во всех случаях среди почти правильной группы из шести атомов кислорода, находящихся в вершинах октаэдра, т. е. в том же положении, которое занимает магний в оливине и в ряде хондрита. Атомы кальция лежат среди менее правильной группы из восьми атомов кислорода, при чем эти восемь атомов находятся не на одинаковых расстояниях. Главные плоскости спайности (110) в обеих группах проходят параллельно бесконечным кремнекислородным цепям, и таким образом эти цепи ими не затрагиваются, связи же между кислородом и кальцием или магнием очевидно разрываются значительно легче.

Амфибол встречается часто в волокнистой форме, известной под названием асбеста. Волокна асбеста параллельны кремнекислородным цепям, и весьма вероятно, что крепость связи между кремнием и кислородом сообщает этим волокнам их характерные свойства. Хризотил, разновидность серпентина, имеет формулу $H_4Mg_8Si_2O_{10}$ и если обладает волокнистой формой, то также называется асбестом. Если пучок волокон асбеста поместить на пути рентгеновых лучей, то получается рентгенограмма, подобная обычному снимку вращающегося кристалла. Это очевидно есть следствие обстоятельства, что все индивидуальные кристаллики волокна имеют параллельно длине волокна одну и ту же кристаллическую ось, в то время как прочие две оси ориентированы во всех направлениях вокруг этой оси. Кларком (35) и его сотрудниками было впервые указано, что обе формы асбеста, амфибол и хризотил, вдоль оси волокна имеют практически одинаковый период идентичности, и это обстоятельство позволяет предположить, что цепи кремнекислородных тетраэдров, столь характерные для амфиболов и пироксенов, в той или иной форме имеются также и в серпентине.

4. Другие силикаты двувалентных металлов

Захариасен определил структуру титанита, $CaTiSiO_5$ (50), элементарная ячейка которого характеризуется следующими величинами:

$$a = 6,55 \text{ \AA} \quad b = 8,70 \text{ \AA} \quad c = 7,43 \text{ \AA} \quad \beta = 119^\circ 43'$$

(Моноклинный. Пространственная группа C_2^h . Четыре молекулы в элементарной ячейке). Группы SiO_4 независимы. Атомы титана расположены между шестью атомами кислорода, образующими октаэдр, атомы же кальция лежат между семью атомами кислорода.

Тот же автор дал структуру бенитоита, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ (51), и показал, что в ней три тетраэдрические кислородные группы, окружающие кремний, сочленены в кольца состава Si_3O_9 .

На этом списке силикатов двувалентных металлов, для которых имеются полные анализы, обрывается.¹ Большинство силикатов двувалентных металлов входит в те большие группы, с которыми мы уже познакомились. Для решения вопроса о форме сочетания кремний — кислород было бы весьма интересно изучить структуру гемиморфита $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$. Если в этой молекуле два атома кислорода входят в группы OH , то тетраэдры SiO_4 должны либо разделять друг с другом общие атомы кислорода либо включать в себя эти OH ; последнее обстоятельство до сих пор однако никогда не наблюдалось в силикатах. Возможна альтернатива с водородом, вошедшим в молекулу H_2O , но обычно гемиморфит рассматривается как основной метасиликат $(\text{ZnOH})_2\text{SiO}_3$, а не как содержащий воду ортосиликат $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Диоптаз H_2CuSiO_4 представляет собой почти аналогичную проблему.

5. Силикаты глинозема

Различные типы сочетания алюминия, кремния и кислорода даются тремя модификациями Al_2SiO_5 , кианитом, силлиманитом и андалузитом, а также муллитом $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{18}$ и топазом $\text{Al}(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$. В эту группу мы можем отнести ставролит $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$, поскольку его структура в большей части ячейки тождественна со структурой кианита.

Пространственные группы и элементарные ячейки трех форм Al_2SiO_5 следующие (21, 37, 46):

Кианит, триклиинный, $C^{\frac{1}{1}}$.

$$a = 7,09 \text{ \AA}; \quad b = 7,72 \text{ \AA}; \quad c = 5,56 \text{ \AA} \\ \alpha = 90^\circ 51'_{\frac{1}{2}}; \quad \beta = 101^\circ 2'; \quad \gamma = 105^\circ 44'_{\frac{1}{2}}$$

Силлиманит, ромбический, V_h^{16} .

$$a = 7,43 \text{ \AA}; \quad b = 7,58 \text{ \AA}; \quad c = 5,74 \text{ \AA}$$

Андалузит, ромбический, V_h^{16} .

$$a = 7,90 \text{ \AA}; \quad b = 7,90 \text{ \AA}; \quad c = 5,55 \text{ \AA}$$

Проекции этих трех структур, вдоль оси c , даны на рис. 10. Для того чтобы показать их связь между собой, быть может позволительно будет описать их следующим, несколько

¹ Вероятно, однако, в этот список следует включить данную Уорреном структуру мелилита, который приближается по составу к формуле $\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, и описан в разделе 6.

произвольным образом. Следует обратить внимание на то, что длина оси c во всех трех формах Al_2SiO_5 практически одинакова. В каждом из этих кристаллов, параллельно оси c , имеются цепочки из шестерных кислородных групп, окружающих атом алюминия, при чем каждый такой октаэдр имеет по два общих

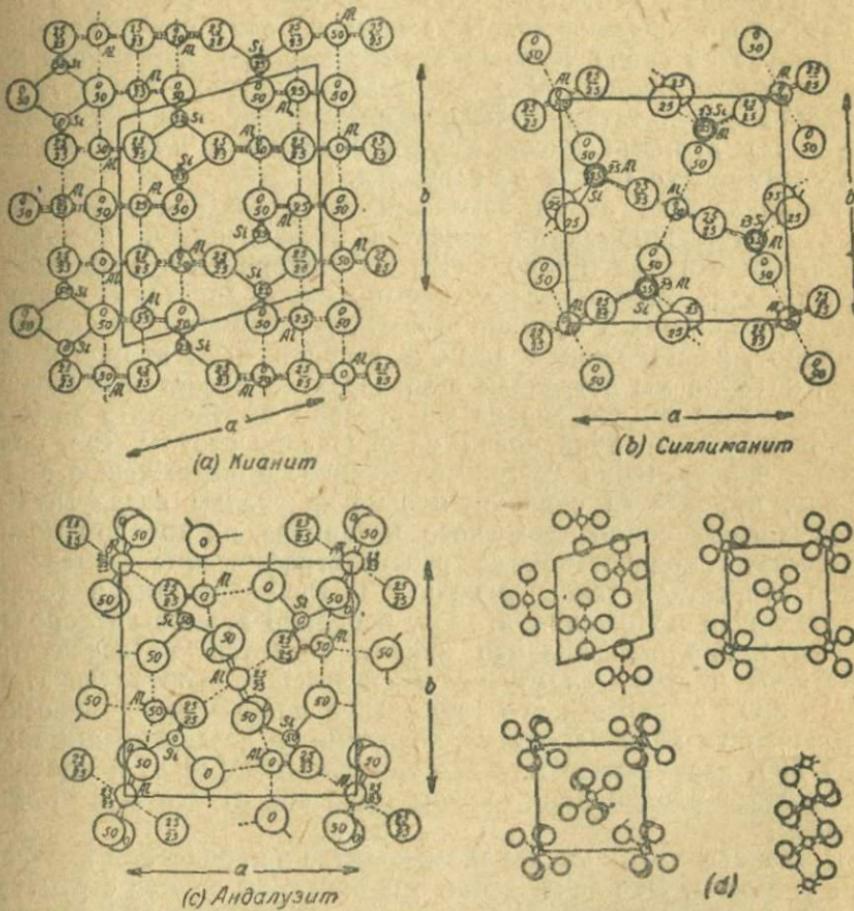


Рис. 10. Модификации Al_2SiO_5 . Во всех случаях структура рассматривается вдоль оси c . На рис. 10d цепочки октаэдрических групп вокруг алюминия, которые во всех случаях параллельны оси c , показаны отдельно для того, чтобы иллюстрировать сходство между этими структурами (Нарай, Тейлор и Джексон).

атома О как с октаэдром, расположенным ниже его, так и с октаэдром, расположенным выше. На каждый период повторяемости вдоль осей c 5,56; 5,74; 5,55 Å приходится две такие группы AlO_6 . На рис. 10 (d) эти октаэдрические группы показаны выделенными из структуры, при чем другие атомы выпущены. Взаимное расположение этих цепочек в силланите

и андалузите практически одно и то же, и даже в кианите они находятся приблизительно на таком же расстоянии друг от друга. На построение этих цепочек в молекуле Al_2SiO_5 уходит AlO_4 . Остальные же атомы — Si, один O и второй Al — служит для бокового связывания цепочек между собой. Три различных структуры Al_2SiO_5 отвечают различным способам этого связывания. В каждом из этих случаев кремний располагается среди четырех атомов кислорода, и группа SiO_4 является независимой. Что же касается второго атома Al, то, согласно результатам Тейлора, он лежит в кианите между шестью атомами кислорода, в андалузите между пятью и в силлиманите между четырьмя.

Расположение атома алюминия в тетраэдрической группе из атомов кислорода не является неожиданным, поскольку в настоящее время можно считать бесспорным, что во многих случаях, как, например, в роговых обманках, авгитах и полевых шпатах, алюминий и кремний играют взаимозамещающиеся роли. Наоборот, расположение алюминия среди пяти атомов кислорода, которое мы встречаем в андалузите, является настолько исключительным, что весьма желательно подтвердить возможность подобной группировки на основании результатов, полученных при изучении других соединений. Должно также иметь в виду, что всегда слишком мелкие кристаллы андалузита не представляют собой идеального материала, на котором можно основывать количественные рентгенографические измерения, а при отсутствии такового нельзя быть уверенным в точном установлении положения атомов, особенно атомов кислорода.

Грот¹ предполагал, что кианит является метасиликатом $(\text{AlO})_2\text{SiO}_5$ и лишь андалузит и силлиманит — ортосиликатами $\text{Al}(\text{AlO})\text{SiO}_4$, основывая это заключение на большей химической устойчивости кианита; однако, повидимому, независимыми группами SiO_4 характеризуются все три формы Al_2SiO_5 , и соответственно эти соединения должны быть все отнесены к ортосиликатам.

В кианите атомы кислорода находятся в кубической плотнейшей упаковке. Это заключение о кубической основе структуры можно было сделать еще до полного анализа кианита на основании формы элементарной ячейки и наличия некоторых сильных рентгеновских отражений (см. ниже, раздел 9), и таким образом анализ кианита свелся лишь к выяснению вопроса, в какие именно промежутки среди плотно упакованных атомов кислорода должны быть расположены атомы кремния и алюминия.

Структура ставролита (38) была разобрана Кардоzo и детально проанализирована Нараэм. Она также имеет в своем основании кубическую плотнейшую упаковку.

¹ Chem Kryst., II, 258.

Ставролит $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$, пространственная группа V_h^{17} ,
четыре молекулы в элементарной ячейке.

$$a = 7,82 \text{ \AA}; \quad b = 16,52 \text{ \AA}; \quad c = 5,63 \text{ \AA}$$

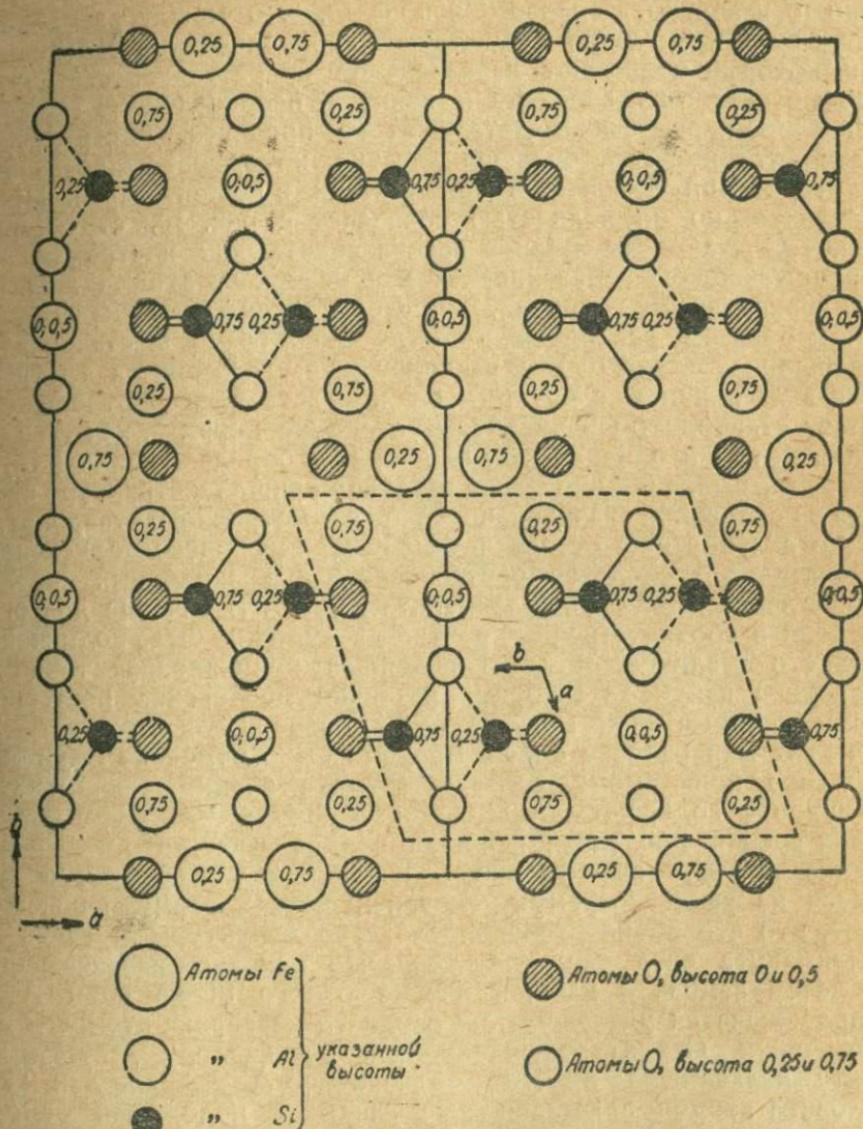


Рис. 11. Две элементарные ячейки ставролита спроектированы на грань (001), чтобы показать их связь с элементарной ячейкой кианита, которая оконтурена прерывистой линией (Нарай).

Приведенная идеальная формула ставролита дана Нараем на основании рентгеновского анализа, и обычные отклонения

от нее объясняются им, как результат прорастания с кианитом. Структура изображена на рис. 11, на котором помещены рядом две ячейки ставролита.

Параллельное взаимное прорастание кианита и ставролита хорошо известно. Кардоzo (39) показал, что между размерами ячеек этих кристаллов существуют геометрические соотношения, которые объясняют параллельное прорастание, структурные же анализы ставролита и кианита, проведенные Нараэм и Тейлором, разъяснили детали этого процесса. В структуре ставролита имеются большие участки, которые тождественны со структурой кианита. Такой участок выделен на рис. 11, и действительно он полностью совпадает с рис. 10, структуры кианита. Ставролит можно рассматривать как постройку из перемежающихся слоев кианита и прослоек из атомов железа с гидроксильными группами. Эти слои перпендикулярны к оси *b*. Таким образом расположение атомов на грани *b* ставролита совершенно одинаково с расположением атомов на грани *a* кристалла кианита, с которым он и срастается. Соотношение между ставролитом и кианитом такого же порядка, как между хондродитом и оливином; однако порядок определения структур был обратный, а именно Нарай и Тейлор пришли к структуре кианита на основании значительно более симметричного ставролита.

До сих пор еще остается без исчерпывающего объяснения замечательное сходство рентгеновских дифракционных картин у муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ и силлиманита Al_2SiO_5 . В течение долгого времени в соответственных рентгенограммах не было подмечено никакого различия, и лишь новейшая прецизионная техника позволила найти характерные различия дебаевских рентгенограмм, которые даже могут служить основой для отождествления этих минералов в смеси. Впервые было отмечено Выковым (22), что повидимому соответствующие ячейки силлиманита и муллита содержат $\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{20}$ и $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{O}_{19\frac{1}{2}}$. С формальной точки зрения последняя формула предполагает, что истинная ячейка муллита значительно больше, чем та, которая получается из рентгенограммы. Вышенаписанные формулы показывают, что столь значительное сходство структуры муллита и силлиманита есть следствие того, что основной различающий процесс — замена в каждой ячейке одного Si на один Al — сопровождается удалением лишь одного из сорока атомов O на две ячейки. Структура силлиманита по Тейлору дает этому факту дальнейшее простое объяснение. А именно, так как половина атомов алюминия уже занимает положения фактически идентичные с положением атомов кремния, то дальнейшее замещение кремния алюминием представляется вполне естественным. Поскольку рассеивающая способность этих двух атомов почти одинакова, на дифракционную картину это не влияет. Выпадение одного атома кислорода из сорока происходит повидимому без нарушения структурной схемы.

Топаз $[Al(OH,F)]_2SiO_4$. Его структура была установлена одновременно Паулингом (23) и Альстоном и Вестом (24). Группы SiO_4 независимы, так что это настоящий ортосиликат. Каждый атом алюминия окружен четырьмя атомами кислорода и двумя атомами фтора либо группами OH; каждый атом кислорода связан с одним атомом кремния и двумя атомами алюминия; каждая группа OH или атом F — только с двумя атомами алюминия. Способ связи атомов таким образом в действительности как раз такой, какой указывается приведенной выше химической формулой.

С геометрической точки зрения весьма интересным обстоятельством является то, что в топазе атомы кислорода (включая также группу OH и фтор) образуют плотнейшую упаковку, которая однако не является ни кубической, ни обычной гексагональной. Слои наиболее плотно упакованных атомов располагаются друг над другом так, что аналогичная картина повторяется через каждые четыре слоя, а не через каждые три и два слоя, как то мы имеем в кубической и обычной гексагональной решетке. Структура изображена на рис. 12. Размеры ячейки следующие:

Топаз $[Al(F,OH)]_2SiO_4$, V_h^{16} , четыре молекулы в ячейке.

$$a = 4,64 \text{ \AA}; \quad b = 8,78 \text{ \AA}; \quad c = 8,38 \text{ \AA}.$$

6. Другие силикаты трехвалентных элементов

Гранат $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Значительное число гранатов было изучено Менцером (10), который дает следующие величины для ребра элементарного куба.

Пространственная группа O_h^{10} . Восемь молекул в элементарной ячейке:

$$Ca_3Al_2Si_3O_{12} \quad 11,84 \text{ \AA}$$

$$Ca_3Fe_2Si_3O_{12} \quad 12,03 \text{ \AA}$$

$$Ca_3Cr_2Si_3O_{12} \quad 11,95 \text{ \AA}$$

$$Fe_3Al_2Si_3O_{12} \quad 11,48 \text{ \AA}$$

$$Mn_3Al_2Si_3O_{12} \quad 11,60 \text{ \AA}$$

$$Mg_3Al_2Si_3O_{12} \quad 11,51 \text{ \AA}$$

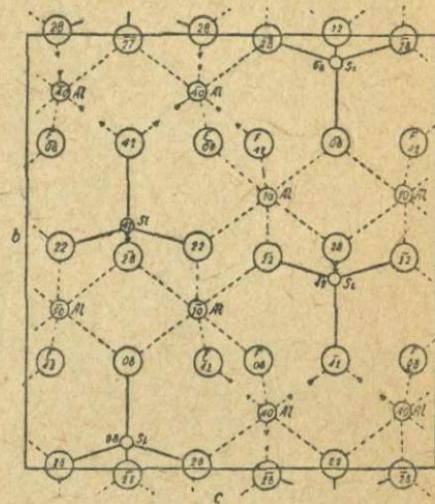


Рис. 12. Структура топаза, на которой показаны координационные связи. Большие круги, помеченные буквой F, — атомы фтора (или группы гидроксила); они отличаются от атомов кислорода отсутствием связи с кремнием (Паулинг, Альстон и Вест).

Элементарная ячейка содержит 96 атомов кислорода, и ее почти невозможно изобразить на двухмерной диаграмме. Часть ячейки, достаточная для того, чтобы охарактеризовать взаимные отношения атомов, показана на рис. 13. Группы SiO_4 независимы. Каждый атом алюминия расположен внутри правильной

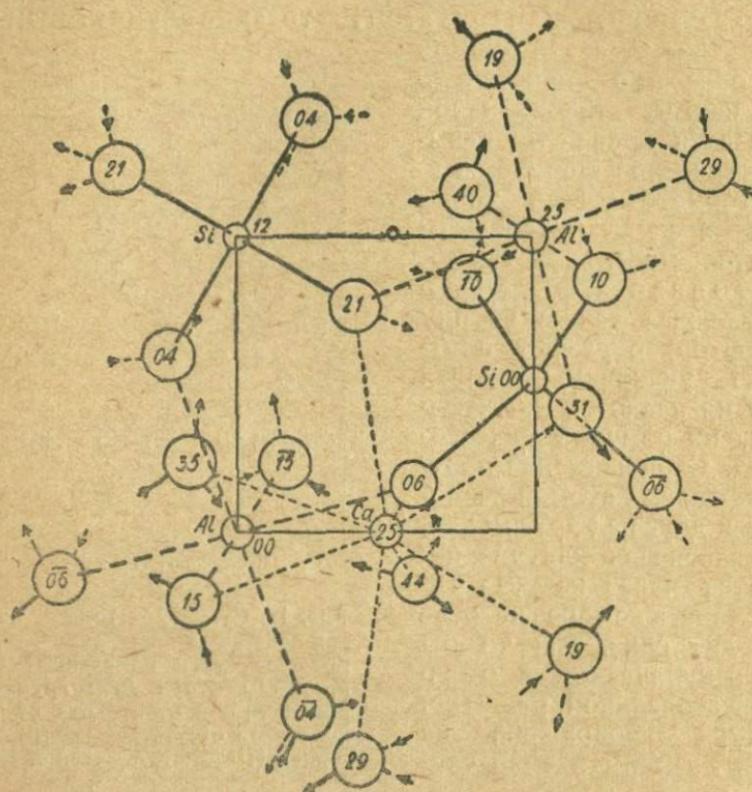


Рис. 13. Часть структуры граната, отнесенная к кубу, объем которого равен $1/64$ элементарной ячейки. Вертикальные высоты выражены относительно атома алюминия, находящегося в нижнем левом углу, и даны в сотых долях ребра ячейки (Менцер).

группы из шести атомов кислорода. Менцер вначале считал, что атом кальция находится внутри группы из четырех атомов кислорода, однако подробное изучение структуры показало, что в ней существует восемь атомов кислорода, находящихся на почти одинаковых расстояниях от Са. Эти восемь атомов распадаются на две подгруппы, состоящие каждая из четырех атомов, при чем атомы каждой подгруппы находятся в одинаковом расстоянии от Са, и следовательно геометрически вполне возможно, что восьмерная группа может перейти в четверную, если кальций замещается железом, магнием или марганцем.

Атомы кальция, алюминия и кремния занимают положения, фиксируемые симметрией кристалла, атомы же кислорода все эквивалентны и находятся в общих положениях, определяемых тремя координатами. Структура граната является замечательным примером весьма большой элементарной ячейки, которая в смысле количества параметров так исключительно проста.

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Структура его дана Вестом и автором (11). (Пространственная группа D_{6h}^2 ; $a = 9,21 \text{ \AA}$, $c = 9,17 \text{ \AA}$).

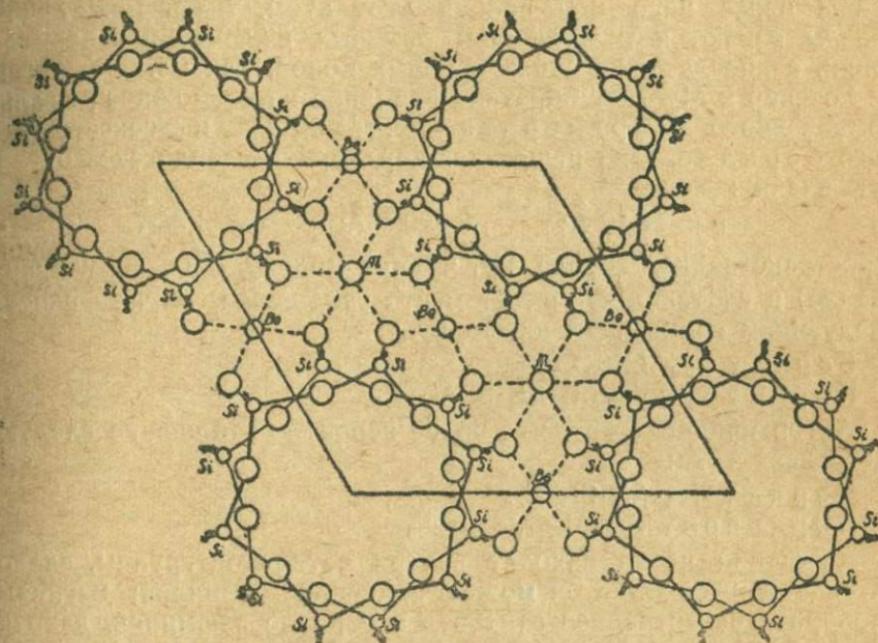


Рис. 14. Структура берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Шестерные кремнекислородные кольца лежат на верхней и нижней плоскостях отражения элементарной ячейки на расстоянии $4,58 \text{ \AA}$ друг от друга; они различаются кремнекислородными связями, которые для верхних колец изображены утолщенными линиями (брэгг и Вест).

Две молекулы в элементарной ячейке). Часть структуры берилла, достаточная для того, чтобы показать принцип построения, приведена на рис. 14.

Берилл был первым изученным соединением из числа тех, которые имеют формулу, отвечающую метасиликатам. Атомы кремния в нем окружены, как в ортосиликатах, каждый—четырьмя атомами кислорода; тетраэдрические группы сочленены между собой за счет двух общих вершин в кольца состава Si_6O_{18} . Эти кольца связаны друг с другом атомами алюминия, каждый в шестерной координации, и атомами бериллия, каждый

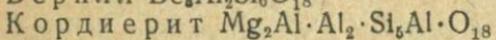
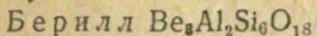
в четверной координации (в отношении кислорода). Вся структура, подобно гранату, является замечательно красивым примером координационной решетки. Правильные шестерные и четверные группы располагаются по плоскостям сложной элементарной ячейки совершенно естественно. Гексагональные оси, которые проходят через центры колец, лежат в пустых каналах кристалла, которые имеют довольно значительную ширину.

Если мы примем для атома кислорода диаметр равным $2,7 \text{ \AA}$, то в таком канале окажется как раз достаточно места для того, чтобы через него мог пройти этот атом. Быть может эти каналы являются объяснением обычных включений в берилле гелия, а иногда даже столь крупных ионов, как Cs.

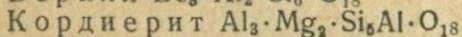
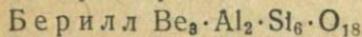
Госснер и Мусгнуг обратили внимание на возможное родство ромбического кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и гексагонального берилла. Они нашли для кордиерита псевдогексагональную ячейку:

$$a = 17,10 \text{ \AA}; \quad b = 9,78 \text{ \AA}; \quad c = 4,33 \text{ \AA}$$

(пространственная группа V_h^{17} , четыре молекулы в элементарной ячейке) и считают, что имеет место замещение, выражющееся следующим написанием их формул:



Автор предполагает, что более вероятно замещение следующего характера:



Алюминий часто находят внутри четверной группы, следовательно, в берилле он может замещать бериллий; магнием, наоборот, естественнее заменить в берилле алюминий, находящийся в шестерной группе, чем бериллий в четверной группе. Если последняя форма замещения правильна, то кордиерит является примером того класса соединений, который рассмотрен в следующем отделе, а именно, для него характерна пространственная „вязь“ из тетраэдрических групп SiO_4 и AlO_4 , соединенных между собою по типу кремнезема SiO_2 . Написав формулу кордиерита в виде $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ и считая Al и Si структурно тождественными, мы действительно получаем отношение кислорода к (Al, Si) равное $18:9 = 2:1$.

Те же авторы дали первоначальную структуру тортвейтита (49) $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полный анализ которого был сделан позднее Захариасеном (48). Скандий расположен посреди неправильной группы из шести атомов кислорода. Кремний и кислород образуют независимые группы Si_2O_7 , в каждой из которых две тетраэдрические группы сцепляются за счет одного общего атома кислорода. Связь $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ расположена под прямым углом к оси симметрии.

Для группы мелилита (Уоррен, 41), типичной формулой является $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, в которой как Mg, так и Si могут замещаться на Al. Структура характеризуется группами Si_2O_7 , как в тортвейтите, и обладает тою интересною чертою, что Mg и замещающий его Al находятся несомненно в группе из четырех атомов кислорода.

В лаборатории автора Махачки и Дэнбар изучили данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Точно определить его параметры несколько затруднительно, вследствие рентгеновской невидимости атома бора. Однако основные черты структуры, повидимому, установлены, а именно Махачки и Дэнбар нашли, что кремний и кислород образуют группы Si_2O_7 , хотя согласно формуле соединение должно быть ортосиликатом. Причиною этого отступления, повидимому, является то, что в этом кристалле могут быть установлены совершенно аналогичные группы B_2O_7 . Из восьми атомов кислорода один разделяется двумя атомами кремния, один двумя атомами бора и шесть — атомами кремния и бора. Эта близость структурной роли B_2O_7 и Si_2O_7 позволяет рассматривать решетку, как "вязь" типа SiO_2 , построенную из тетраэдрических групп как SiO_4 , так и BO_4 , в промежутках между которыми находится кальций, что и представлено на рис. 15.

Последние три структуры представляют собой примеры диортосиликатов и подтверждают форму группы Si_2O_7 .

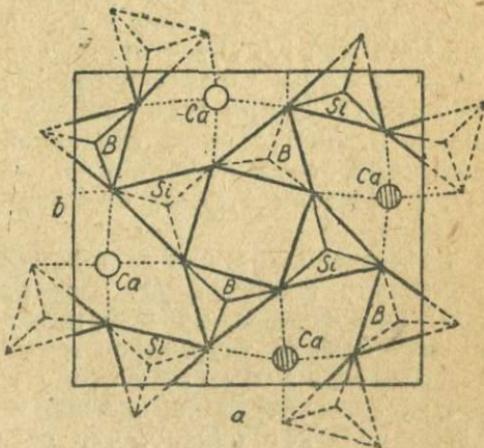


Рис. 15. Структурная схема данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Дэнбар и Махачки). Рисунок показывает часть структуры, заключенную между двумя плоскостями отражения, параллельными плоскости диаграммы и находящимися на расстоянии 0,5 c друг от друга. Тетраэдрические группы кислорода вокруг бора или кремния расположены своими вершинами на верхней или нижней плоскости отражения, а основания их находятся примерно на половине расстояния между ними. Атомы кислорода в плоскостях отражения разделяются (принадлежат одновременно) двумя атомами кремния или двумя атомами бора; дугие разделяются бором и кремнием. Пустые кружки представляют атомы кальция на верхней плоскости отражения, заштрихованные — атомы кальция на нижней поверхности отражения. Кальций окружен восьмью атомами кислорода.

7. Структуры из сочлененных тетраэдрических групп „Тип полевого шпата“

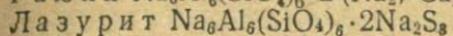
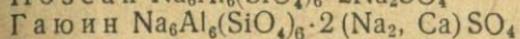
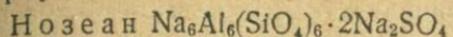
В своей известной работе о структуре и составе полевых шпатов (25), которой мы коснемся более подробно в даль-

нейшем, Махачки в 1928 г. предложил название „тип полевого шпата“ для структур, которые построены следующим образом. Тетраэдрические группы кислорода вокруг кремния или алюминия соединяются друг с другом вершинами так, что каждый атом кислорода принадлежит одновременно двум тетраэдрическим группам, как в формах SiO_4 . В формах самого кремнезема валентности кремния и кислорода уравновешены; в соединениях, которые мы рассматриваем далее и в которых определенная часть кремния замещена алюминием, результирующий общий отрицательный заряд структуры из сочлененных тетраэдров балансируется введением в нее положительных ионов, подобных Ca^{++} , Na^+ , K^+ . В частности, структурою такого типа, по Махачки, должны характеризоваться все минералы группы полевого шпата. Кроме того, он считал принадлежащими к „типу полевого шпата“ такие соединения, как берилл и фенакит, в которых атомы бериллия находятся в тетраэдрических группах, и далее он отмечал возможность, что и бор играет такую же роль.

С тех пор как Махачки предложил это название, было проанализировано несколько структур этого типа. Егер показал, что по этому типу построены основные каркасы в нозеане и ультрамаринах, а Тейлор доказал это в отношении цеолита анальцима, и сейчас можно считать вероятным, что все цеолиты построены из подобных сочлененных тетраэдрических групп. Подтверждение этого принципа построения в отношении самих полевых шпатов дано Шибольдом в его предварительном сообщении о структуре последних.

Егер (27) показал, что все искусственные ультрамаринны дают такую же дебаевскую спектрограмму, как кубические минералы: нозеан, гаюин и лазурит. Элементарный центриро-

ванный куб, сторона которого в среднем $9,13\text{\AA}$, содержит разные количества атомов, как то дается следующими идеальными формулами:



Замещение натрия другими металлами и группы SO_4 серою или другими радикалами происходит совершенно свободно.

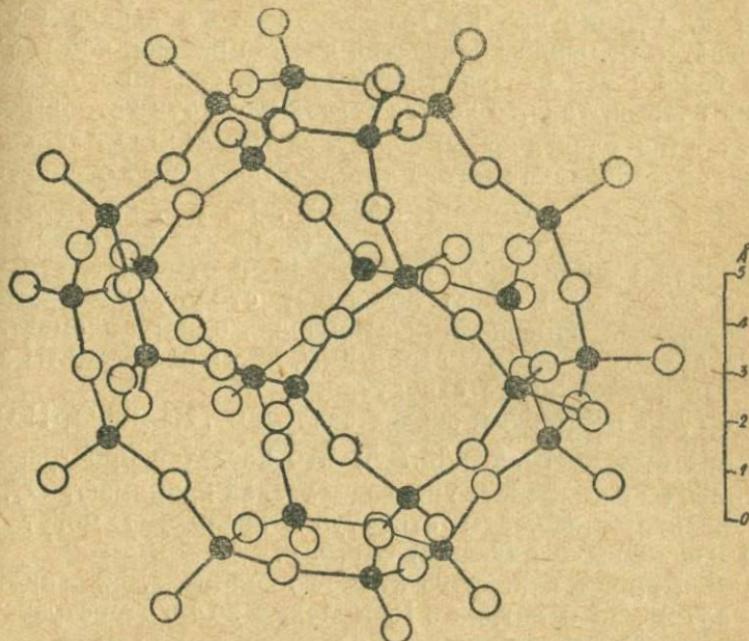


Рис. 16. Ультрамарин (Егер). Кубическая структура имеет в основе вязь из сочлененных тетраэдрических групп, показанных на рисунке. Алюминий и кремний одинаково изображены черными кружками. Четверные кольца лежат на гранях элементарного куба, и структура продолжается таким образом, что полости решетки повторяются в углах и центрах элементарного куба. Восемь ионов натрия находятся в центрах шестерных колец. В центре каждой полости расположена группа $(\text{NaSO}_4)'$ или ей аналогичная.

Егер показал, что основной чертой строения всех ультрамаринов является „вязь“-остов из сцепленных между собою тетраэдров SiO_4 и AlO_4 с формулой $(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^{6-}$ на одну элементарную ячейку. Одна из кубооктаэдрических полостей, на которые разбивается остов ультрамарина, показана на рис. 16. Эти внутренние полости имеют значительные размеры, и в них по Егеру располагаются атомы натрия и кислотные радикалы. Восемь атомов натрия Егер помещает в восьми октаэдрических гранях

полости и полагает, что остающиеся два атома натрия не имеют в нозеане определенного положения и что в ультрамаринах вообще часть атомов представляет собою то, что он называет „блуждающими атомами“. Вопрос о том, имеет ли группа SO_4 в нозеане определенное положение или нет, он оставляет открытым.

Вскрытая Егером структура ультрамарина таким образом характеризуется „пчелиными сотами“, стенки которых состояны из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и в целом несут отрицательный заряд. Однако при нейтрализации этого заряда у стенок располагается большее количество атомов натрия, чем это необходимо только для нейтрализации заряда, связанного с самими стенками ячейки, так что каркас стенок плюс эти катионы характеризуется (на одну ячейку) формулой $(\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^{2+}$. Окончательная нейтрализация каркаса достигается за счет отрицательно заряженных групп, подобных $(\text{NaSO}_4)^-$, $(\text{NaS}_8)^-$, которые размещаются уже внутри самих полостей (две в каждой объемноцентрированной элементарной ячейке). Егер отмечает, что такое строение особенно хорошо объясняет столь характерные для ультрамариновых производных замещения одного элемента или радикала другим, и считает вероятным, что и все цеолиты характеризуются подобной же структурою.

Тейлор дал подробный анализ анальцима, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (44). Кубические кристаллы, $a = 13,7 \text{ \AA}$; что касается пространственной группы, то большинство исследователей принимают O_h^{10} . Наиболее характерные черты структуры анальцима могут быть вкратце изложены следующим образом.

В элементарной ячейке 96 атомов кислорода, 32 — кремния, по 16 — алюминия и натрия и 16 молекул воды. Пространственная группа O_h^{10} характеризуется 96-ю точками общего положения. Если атомами алюминия, кремния и натрия заместить те положения, которые отвечают числам 16, 32, 16 в элементарной ячейке, то они окажутся все на тройных осях в виде густо нанизанных цепочек. Этот формальный логический вывод и был сделан Шибольдом и Грунером (45) из данных рентгеновского анализа, однако, физически подобная структура настолько маловероятна, что должно быть найдено какое-либо другое решение.

Оно может быть достигнуто путем совместной группировки кремния и алюминия и расположения этих ($32 + 16$) атомов в 48-ричные положения. Тейлор показал, что такая группировка объясняет наблюдаемую дифракционную картину вполне удовлетворительно и приводит к устойчивой структуре из соединенных тетраэдров, обладающей нормальными междуатомными расстояниями. Формально в таком случае структура анальцима оказывается уже не кубической, но псевдокубической. Далее

Тейлор показал, что и 16 атомов натрия также находятся не в 16-личных положениях пространственной группы O_h^{10} , при чем снова получил удовлетворительную дифракционную картину, полагая, что имеет место статистическое распределение этих 16 атомов в 24-личных положениях. Это он подтвердил, замещая натрий серебром, при чем соответствующие изменения интенсивностей линий дебаевской диаграммы вполне уложились в предложенную структуру. Наконец, путем сравнения диаграмм вращения обычного и обезвоженного анальцима, Тейлор доказал также невозможность того, чтобы и молекулы воды занимали ранее приписывавшиеся им 16-личные положения.

Полная структура обладает слишком большою и сложной ячейкой, чтобы ее можно было представить подходящей диаграммой, поэтому следует обратиться к оригинальной работе.¹ Точно так же как в егеровской структуре ультрамаринов, основой и этой структуры является вязь из сочененных тетраэдров Al и Si. Эта вязь пронизана широкими каналами, и мы можем предположить, что именно через них удаляются молекулы воды при обезвоживании, равно как проходят атомы Ag или других металлов, замещающих натрий. В противовес Егеру, Тейлор однако не находит „блуждающих“ компонентов. Несмотря на то, что распределение шестнадцати атомов натрия между двадцатью четырьмя возможными положениями в элементарной ячейке происходит случайно, статистически, они занимают все же положения вполне определенного типа, и также вполне определенное положение занимают молекулы воды. Структура анальцима, данная Тейлором, позволяет предположить что аналогичное объяснение может видоизменить представление Егера о „блуждающих“ компонентах в ультрамаринах.

Представление о „вязи“ из тетраэдрических групп, иллюстрируемое примерами ультрамарина и анальцима, является чрезвычайно полезным для понимания природы цеолитов. Прежде всего оно объясняет тот, раньше бывший эмпирическим, факт, что отношение кислорода к (Al, Si) = 2:1; практически все цеолиты обладают таким отношением. Открытая и вместе с тем жесткая структура объясняет ту легкость, с которой вода вступает в кристалл и покидает его, не нарушая целостности цеолита. Наконец, она объясняет столь обычную псевдосимметрию, прекрасным примером которой является анальцим. Вероятно, большинство цеолитов имеет в своей основе такую вязь из сочененных тетраэдров, которая сама по себе обладает высокой симметрией. Когда часть кремния замещается алюминием, симметрия понижается, но получающееся искажение невелико. В анальциме оно настолько мало, что рентгенов-

¹ Части этой структуры показаны на рис. 21 (стр. 87).

ские измерения приводят к совершенной симметрии O_h^{10} , хотя несомненно истинная симметрия должна быть более низкого типа.

Тейлоровский анализ структуры анальцима является иллюстрацией необходимости соблюдения большой осторожности при жесткой интерпретации требований теории пространственных групп. Так, помимо ставшего теперь уже совсем обычным факта, что алюминий замещает кремний, не оказывая существенного влияния на результаты рентгеновского анализа, в анальциме мы имеем дополнительное осложнение благодаря тому, что шестнадцать атомов натрия должны быть распределены между двадцатью четырьмя положениями в элементарной ячейке.

Кордиерит, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, также может служить примером вязи из тетраэдрических групп, при чем формула самого остова (см. предыдущий раздел) $(Al_4Si_5O_{18})^{4-}$.

Как выше указывалось, результаты Шибольда в отношении строения полевых шпатов являются предварительными, а координаты атомов лишь приближенными. Сразу, однако, можно указать, что его координаты помещают некоторые атомы кислорода в таком близком расстоянии друг от друга, что междуатомные расстояния при этом получаются равными примерно половине нормальной величины (если автор правильно вычислил параметры). Более точное определение параметров, которое обещает дать Шибольд, поэтому будет особенно интересным. Повидимому, однако, несомненно, что и у полевых шпатов структура является открытою вязью из сочлененных тетраэдров, подобно вязи ультрамарина и анальцима, в которой везде могут быть прослежены кольца из четырех тетраэдров. Атомы кальция или натрия при этом попадают в пустые полости остова. Поскольку Шибольд считает свои параметры лишь первым приближением, здесь не делается попытки описать его структуру более полно; он приводит ряд интересных моментов, которые являются следствием структурных соотношений и которые имеют большое значение для общей теории строения силикатов.

8. Формы сочетания кремния с кислородом

Поскольку уже разобраны структуры значительного числа типичных силикатов, представляется заманчивым предложить такую их классификацию, которая имела бы более тесное отношение к их внутренней структуре, чем те классификации, которые принимались до сих пор. Интересно, однако, сразу отметить, насколько хорошо согласуются данные рентгеновского анализа с тем подразделением на семейства, которое выработано минералогами и которое часто вопреки химическому составу базируется в значительной мере на кристаллической форме и физических свойствах различных минералов.

В качестве основной черты, характеризующей каждый тип силикатов, естественно выбрать группировку кремний—кислород. Во всех случаях кремний расположен внутри группы из четырех атомов кислорода, и в пределах ошибки определения параметров эта группа всегда оказывается почти правильной формы с расстоянием кремний—кислород около 1,6 Å. Если основывать нашу классификацию на способах дальнейшего сочленения этих тетраэдрических кремнекислородных групп между собой, то можно выделить следующие основные типы.

а) Ортосиликаты. В этих структурах группы SiO_4 независимы. Большинство силикатов, в которых отношение кремния к кислороду равно четырем или более, оказались принадлежащими к этому типу, но существуют и исключения, как, например, данбурит.

Примерами служат группы оливина, хондродита, фенакита, граната; далее, топаз, ставролит, циркон и все формы Al_2SiO_5 .

б) Сложные кремнекислородные группы. Многие кристаллы содержат более сложные группы из атомов кремния и кислорода, которые также замкнуты и независимы друг от друга.

Группа Si_2O_7 обнаружена в тортвейтите, в данбурите и мелилите. Она образована двумя тетраэдрическими группами, сочлененными за счет одного общего атома кислорода. В берилле шесть тетраэдрических групп соединены в кольцо состава Si_6O_{18} . Захариасен доказал существование в бенитоите группы Si_3O_9 также в виде кольца из трех сочлененных тетраэдров. Указывается возможность существования и других типов; например, в анальциме повидимому имеются тетраэдрические группы SiO_4 , сочлененные в четверные кольца, которые далее связываются друг с другом с помощью тетраэдрических же групп AlO_4 . Однако, Тейлор приводит это заключение с оговоркой в виду трудности различия кремния от алюминия иным путем, чем из соображений симметрии.

Различные типы замкнутых группировок показаны на рис. 17.

с) Кремнекислородные цепочки. Они существуют в пироксенах и амфиболах. Две формы цепочек показаны на рис. 18.

Возможно представить себе и другие формы цепочек посредством сочетания (конденсации) различным образом простых пироксеновых цепочек, показанных выше.

Основной характеристической чертой соединений этого класса таким образом является (линейное) бесконечное протяжение кремнекислородных сочленений в одном измерении.

д) Кремнекислородные слои. Форма амфиболовой цепочки, открытой Уорреном, сразу же заставляет предположить возможность и дальнейшего сочленения тетраэдрических групп во втором измерении.

Возможная форма такого слоя имела бы вид, показанный на рис. 19.

Такого рода слой кремнекислородных тетраэдров имеет одну весьма характерную черту. Он гексагонален по форме, при чем рисунок—равносторонний шестиугольник—повторяется в правильной сетке с интервалом 5,2 Å, равным двойному расстоянию кислород—кислород в той тетраэдрической группе из атомов кислорода, которая окружает кремний в SiO_4 . Псевдогексагональ-

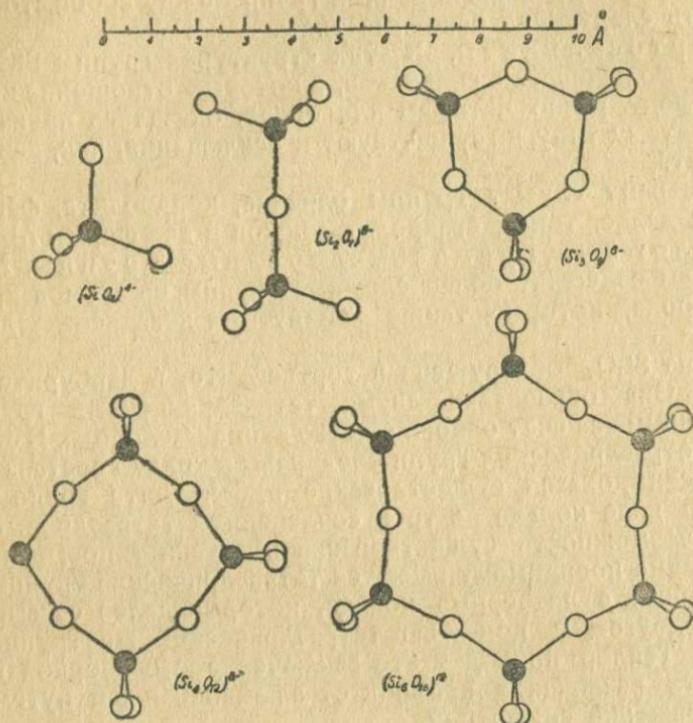


Рис. 17. Кремнекислородные группы. Валентность каждой группы определяется числом атомов кислорода, имеющих только одну связь с кремнием. Группы связаны друг с другом в силикатной структуре металлическими ионами, которые нейтрализуют заряды этих ненасыщенных или активных атомов кислорода. Атомы кислорода, связанные с двумя атомами кремния, имеют повидимому еще слабое остаточное внешнее поле.

ная же симметрия характерна для слюд, талька, каолина и группы хлорита, т. е. для всех минералов, обладающих весьма хорошо выраженной базальной спайностью, которую было бы весьма просто объяснить такими слоями из сочлененных тетраэдров, как это показано на рис. 19. Элементарная ячейка мусковита была измерена Могеном (26).

Мусковит $H_2KSi_3Al_3O_{12}$; пространственная группа C_{2h}^* ; четыре молекулы в элементарной ячейке.

$$a = 5,17 \text{ \AA} \quad b = 8,94 \text{ \AA} \quad c = 20,0 \text{ \AA} \quad \beta = 96^\circ$$

Грань ячейки (001) центрирована. Легко видеть, что действительно у слюды почти одинаковые размеры ячейки с теми, которые вычисляются для плоского слоя из сочлененных тетраэдрических групп, показанного на рис. 18.

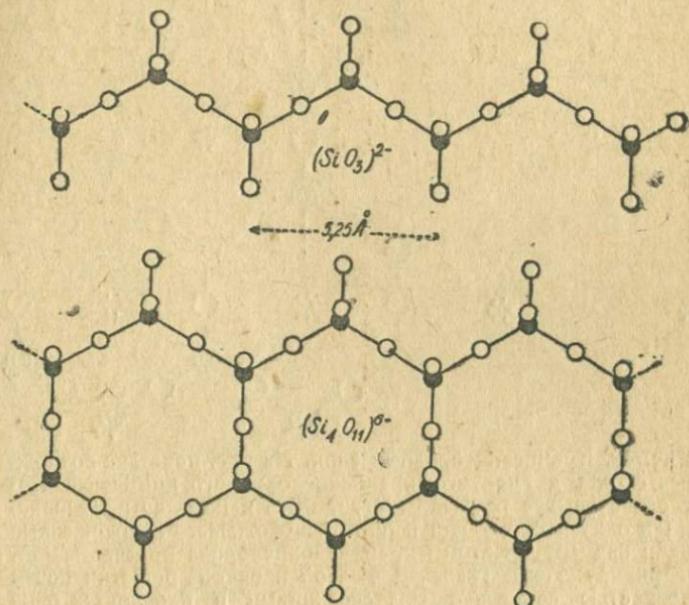


Рис. 18. Кремнекислородные цепочки. В пироксенах и амфиболах эти цепочки располагаются параллельными пучками и связаны атомами металла, нейтрализующими заряды тех атомов кислорода, которые имеют всего одну связь с кремнием.

Все же до тех пор, пока структура слюды не будет проанализирована полностью, к этому совпадению должно относиться с осторожностью. Так, в частности, химический состав слюды и требования пространственной группы указывают на то, что внутри тетраэдров, сочленяющихся в плоские слои, содержатся как кремний, так и алюминий. Несмотря на последнее обстоятельство, автор все же полагает, что амфиболовая цепь Уоррена действительно является ключом для понимания структур, обладающих пластинчатой текстурой. Если для волнистых минералов типа асбеста характерно одномерное

распространение сочленения кремний—кислород, то в слюде двумерные слои сочлененных тетраэдров обусловливают свойства: прочность в двух измерениях пространства и слабость в третьем. Весьма интересно положение серпентина, который по своим

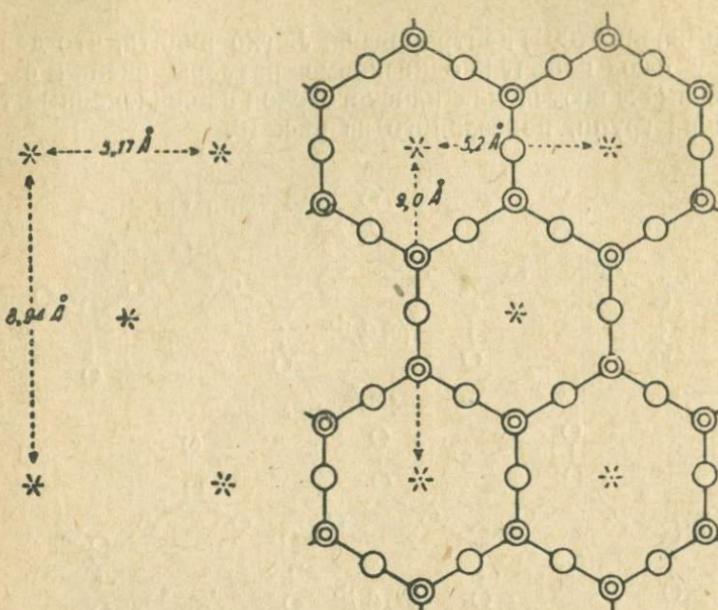


Рис. 19. Кремнекислородные слои. На рис. показана возможная форма двумерного кремнекислородного комплекса. Последовательные тетраэдры могут быть направлены вершинами в одну сторону или в противоположные. Расположенные один над другим атомы кремния и кислорода показаны двойными кружками. Трансляции этой плоской решетки почти полностью совпадают с трансляциями в плоскостях (001) слюды, показанными в левой части решетки.

асбестовидным волокнам и по характерным взаимным их расстояниям примыкает к амфиболам, по составу же своему более близок с каолином и слюдоподобными хлоритами.¹

¹ Исключительно интересные схемы, предложенные Паулингом для структуры слюд и близких к ним минералов, появились уже после написания этой работы (Pr. Nat. Acad. Sci. 16, 123, 1930). В основу построения легли его числовые данные в отношении мусковита, для всех же прочих слюдоподобных минералов структуры выведены по аналогии, но действительно объясняют их свойства и состав весьма простым и естественным образом. Плоский слой из сочлененных кремнекислородных тетраэдров, как легко вывести, должен иметь состав Si_2O_5 .

У талька и пирофиллита слои действительно имеют такой состав. В слюдах одна из четырех тетраэдрических групп заключает вместо кремния алюминий, а в хрупких слюдах (маргарит) тетраэдрические группы вокруг алюминия и

е) Трехмерная кремнекислородная вязь. Если каждая вершина кремнекислородного тетраэдра разделяется другим тетраэдром (т. е. принадлежит одновременно и другому

кремния равны по количеству. Структуры кристаллов хорошо соответствуют следующей транскрипции их идеальных формул:

Тальк	$(OH)_2Mg_3(Si_4O_{10})$
Пирофиллит	$(OH)_2Al_2(Si_4O_{10})$
Флогопит	$(OH)_2KMg_3(AlSi_3O_{10})$
Мусковит	$(OH)_2KAl_2(AlSi_3O_{10})$
Маргарит	$(OH)_2CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})$

Имеется тесная связь этих структур со структурой амфибала, показанной на рис. 9. Выше уже было сказано, что дальнейшее боковое срастание кремнекислородных цепочек в амфиболе приводит к слою из сочлененных тетраэдров. Весьма интересно, что структура слюды, выясненная Паулингом, может быть представлена как конечный результат того процесса, первая стадия которого превращает структуру пироксена в амфибол, и потому рис. 9 (тремолит) может служить объяснением главных черт слюдоподобных кристаллов.

На этом рисунке, в середине его, легко выделить две полоски, каждая из четырех тетраэдрических групп, справа и слева от центральной точки O ; вершины тетраэдров направлены друг к другу и связываются через центр ячеек атомами магния, лежащими внутри октаэдрических групп из O . Группы OH расположены там, где не хватает O , чтобы закончить соответственный Mg -октаэдр. Базисы тетраэдрических групп лежат друг против друга по обе стороны точки A (если ячейку продолжить). В глиноzemистых амфибалах в этих последних точках расположены металлические атомы, как, например, K . Полоски тетраэдрических групп обрываются вверху и внизу у атомов, помеченных O_4 , выше и ниже — структура продолжается за счет других четверных полосок, тетраэдры которых смотрят уже в противоположные стороны. Чтобы притти к структуре слюды, следует только обе начальные полоски представить себе продолженными и за точки O_4 в бесконечность, т. е. тетраэдры должны все время смотреть в одну и ту же сторону, при чем одновременно выпадут, ставшие излишними, атомы кальция. Фигура указывает, что это геометрически возможно. Вышенаписанные формулы показывают, что в отдельных членах семейства слоев связанны либо слабыми вторичными силами (тальк и пирофиллит), либо ионами калия (мусковит и флогопит) и реже кальция (маргарит). Наоборот, связи, обращенных друг к другу вершин во всех слюдоподобных минералах и осуществляются за счет $2Al$ или $3Mg$, при чем каждый из этих атомов оказывается в октаэдрическом окружении с добавочными группами OH в тех местах, где для этих октаэдров не хватает O из тетраэдрических слоев. Не содержащие глиноzemистые амфиболов отвечают по структуре тальку, а глиноzemистые с атомами K в положениях A соответствуют флогопиту. Структурное родство подтверждается сравнением размеров соответственных ячеек:

Тремолит	Слюда
$2a \sin \beta = 18,9 \text{ \AA}$	$c = 20,0 \text{ \AA}$
$b/2 = 8,90 \text{ \AA}$	$b = 8,94 \text{ \AA}$
$c = 5,26 \text{ \AA}$	$a = 5,17 \text{ \AA}$

Таким образом, по своему геометрическому характеру структура амфибала является промежуточной между пироксеном и слюдой.

Геометрический процесс конденсации, который превращает диопсид

тетраэдру), то валентности атомов кислорода полностью насыщены. В этом случае на каждый атом кремния приходится два атома кислорода, и результирующая структура отвечает модификациям кремнезема.

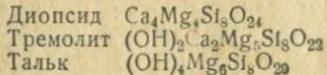
В. Г. Брэгг, Гиббс и Выков (1, 2, 3, 4, 5) определили структуру α - и β -кварца, а также высокотемпературных форм тридимита и кристобалита. Эти структуры составлены из тетраэдрических групп атомов кислорода, окружающих атомы кремния, при чем каждый атом кислорода разделен между двумя тетраэдрами, как указано выше. Кварц был одним из первых и наиболее замечательных примеров сложной структуры, построенной из правильных групп. В. Г. Брэгг и Гиббс показали, что числовая величина параметров, определяющих в кварце положение атомов кремния, действительно приводит к правильным тетраэдрам, и существование этих те-

Рис. 20. Структура β -кварца (В. Г. Брэгг и Гиббс). Структура рассматривается вдоль гексагональной оси, верхние атомы отмечены жирными кружками, нижние—более тонкими. Могут быть прослежены кольца из шести связанных тетраэдрических групп, одно такое кольцо выделено стрелками на кремнекислородных связях. Для того чт бы закончить это кольцо, необходимо включить группу, лежащую непосредственно ниже центральной группы SiO_4 , в том месте, где связи на фигуре прерваны.

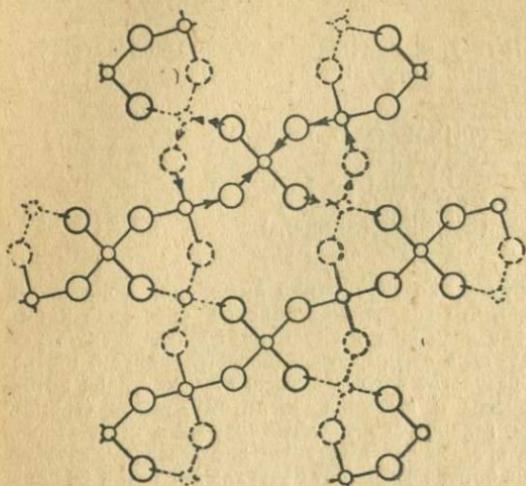
трапаэдов было положено Гиббсом в основание его анализа тридимита.

Интересно отметить, что во всех этих формах кремнезема могут быть прослежены кольца из шести тетраэдров, подоб-

в tremolite и далее tremolite в talc, на каждой ступени выбрасывает $(\text{CaO})_2$, заменяя ее на $\text{Mg}(\text{OH})_2$, как это следует из формул:



Как будет отмечено ниже, возможность замещения кремния в тетраэдрической группе алюминием приводит к тому, что классификация силикатов по форме кремнекислородной группировки становится несколько неопределенной. В тальке и пирофиллите мы действительно имеем слои состава Si_2O_5 , тогда как в маргарите могут быть выделены и независимые группы SiO_4 . Тем не менее удобство группировки всех этих структур совместно, как составленных слоями из соединенных тетраэдров, вполне очевидно, подобно тому как группируются совместно и все пироксены и амфиболы, несмотря на то, что кремний в их характерных цепочках нередко частично замещается алюминием.



ные кольцам берилла, а высокотемпературные модификации — тридимит и кристобалит даже целиком построены из таких сочлененных шестерных колец, аналогичных тем, которые изображены на рис. 19. Для возникновения трехмерной связи следует представить, что тетраэдры каждого слоя рис. 19 направлены вершинами поочередно вверх и вниз, и далее связывать слои, делая эти вершины кислорода общими двум слоям. Тридимит и кристобалит возникают в зависимости от того, будут ли слои расположены друг над другом по способу гексагональной или же кубической плотнейшей упаковки. В β -кварце форма колец значительно сложнее. Его структура представлена на рис. 20, при чем контур соответственного шестерного кольца выделен стрелками на связях, соединяющих кремний и кислород.

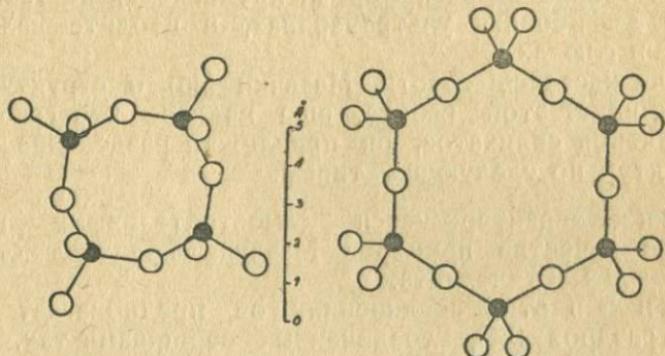


Рис. 21. Четверные и шестерные кольца из сочлененных тетраэдров в анальциме ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В основании структуры лежит открытая SiO_2 -подобная вязь из сочлененных тетраэдрических групп вокруг атомов кремния и алюминия (Тейлор).

Как выше было указано, к числу SiO_2 -подобных мы относим также такие структуры, как ультрамарин и цеолит-анальцим, которые были рассмотрены в одной из предыдущих глав, и считаем их SiO_2 -подобную вязью из тетраэдрических групп, в которой, однако, часть кремния замещена алюминием, при общем отношении кислорода к (Si, Al) равном 2:1. С этой оговоркой в группу „вязанных“ структур с трехмерным остовом из тетраэдров попадает весьма большое число силикатов. Для цеолитов, у которых отношение кремния к алюминию выше, чем в анальциме, структуры должны быть еще более близки к формам SiO_2 . Приводим несколько примеров формул цеолитов:

Томсонит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Анальцим $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Гейландит $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Морденит $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 6\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$

Кольца из шести тетраэдров, которые мы видим в структурах форм кремнезема, также характерны и для оставов ультрамарина и анальцима. В обеих последних структурах могут быть прослежены, однако, не только шестерные, но и четверные кольца. На рис. 16 в егеровской структуре ультрамарина хорошо видны оба сорта колец; а на рис. 21 четверные и шестерные кольца структуры анальцима даны в плоскости отдельно с масштабом. Шибольдовские структуры полевых шпатов также все характеризуются четверными кольцами из тетраэдрических групп. Хотя такое выделение тетраэдров в определенные кольца совершенно искусственно, все же оно является весьма полезным для уяснения характерных черт структуры, и действительно, мы видели, что в частности шестерные кольца могут быть выделены не только во всех формах кремнезема, но также в берилле, в амфиболах, ультрамаринах, в цеолите-анальциме и, вероятно, в слюдах.

Мы уже касались работы Махачки (25) о структуре полевых шпатов. В этой работе, еще на заре рентгенографического изучения силикатов, он предложил разделение силикатных структур по следующим типам:

Ортотип — характеризуется самостоятельными группами SiO_4 . В качестве примеров Махачки приводит структуры оливина и монтичеллита.

Метатип — в этих соединениях он предполагает цепочки из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами так, что отношение кислорода к кремнию равно 3:1. Действительно, такое расположение было найдено Уорреном и автором в диопсиде, вскоре после того как появилась работа Махачки.

Тип полевого шпата — это трехмерная вязь из сочлененных тетраэдров, рассмотренная выше.

Таким образом то гораздо более детальное разделение, которое возможно сейчас благодаря тому, что проанализировано большее количество структур, вполне соответствует этим типам Махачки. К его основным группам однако, как мы видели, вероятно, необходимо прибавить новый тип, характеризующийся двухмерным бесконечным комплексом из сочлененных тетраэдров, и кроме того с тех пор было открыто небольшое число и замкнутых групп более сложных, чем простая группа SiO_4 . Во всяком случае значение, которое придавал Махачки характеру сцепления между собой тетраэдрических групп, как определяющему типы силикатов, последующими анализами кристаллов подтверждается в полной мере.

Сказанное можно вкратце резюмировать также в следующих словах: пространственное протяжение кремне-кислородных комплексов возрастает все более (последовательно в 0, 1, 2 и 3 измерениях), по мере уменьшения в фор-

мule соединения отношения кислорода к кремнию, как то дает таблица 2.

ТАБЛИЦА 2

Ортосиликаты $(\text{SiO}_4)^{4-}$

Независимые замкнутые группы $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{6-}$, $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$

Кремнекислородные цепочки $(\text{SiO}_3)^{2-}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$

Кремнекислородные слои $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$

SiO_2 -подобная вязь с отношением $(\text{Si}, \text{Al}): \text{O} = 1:2 - (\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$

Всегда, однако, должно иметь в виду, что так как кремний в тетраэдрической группе из атомов О легко может быть заменен алюминием, то тем самым эти классификационные группы часто перекрывают друг друга, что в некоторых случаях делает границу между ними неопределенной.

9. Междуатомные расстояния в силикатах и их влияние на структуру

Представление о том, что в определенном кристаллическом классе, как, например, в силикатах, атомы упакованы так, как если бы они были сферами определенного и постоянного для каждого сорта диаметра, является чрезвычайно полезным при расшифровке структур. Атомы кислорода имеют диаметр близкий к $2,7 \text{ \AA}$; и такие атомы, как кремний, алюминий, бор, бериллий и титан, попадают внутрь четверных или шестерных групп кислородных атомов без сколько-нибудь значительного искажения правильной формы группы. Атомы других металлов расталкивают кислородные группы, так что размеры групп переходят определяться одними атомами кислорода и расстояние между центрами металла и кислорода становится уже равным сумме „ионных радиусов“ металла и кислорода. Правило аддитивности междуатомных расстояний кристаллов было предложено автором в 1920 г. (31). Вазашерна (28) видоизменил прежние данные автора, расчленив опытные расстояния анион-катион между каждой парой партнеров в соответствии с электронной структурой атомов (цифры автора значительно преуменьшали анионы и соответственно увеличивали катионы). Гольдшмидт (29), основываясь на большом количестве наблюдений над решетками простых солей, подвел под это правило прочный экспериментальный фундамент, подробно выяснив также при этом характер тех изменений „ионных радиусов“, которые имеют место при переходе от одного типа кристаллических решеток к другим. Паулинг подвел под это понятие теоретический фундамент на основании квантовой механики (30).

Так как физический смысл представления „ионный радиус“ в группах, окружающих такие атомы, как кремний и алюминий, до сих пор остается неопределенным, поскольку неясно, имеем

ли мы в этих группах дело с ионами или атомами, то характеристические расстояния в этих группах нами не разбиваются по отдельным атомам или ионам. В таблице 3 приведены эти расстояния для немногих кристаллов, в которых положения атомов определены с достаточной точностью.

ТАБЛИЦА 3
Межатомные расстояния в ангстремах

Кристалл	Расстояние между кремнием или металлом и кислородом	Расстояние между кислородом и кислородом (среднее)	Расстояние между кислородом и кислородом (минимальное)
Четверные группы			
β-кристобалит	Si — O 1,54	2,52	—
β-кварц	Si — O 1,62	2,64	—
Диопсид	Si — O 1,61	2,61	2,48
Берилл	Si — O 1,58	2,57	2,54
Берила	Be — O 1,73	2,82	2,54
Силимманит	Al — O 1,7 прибл.	2,7—2,8	—
Шестерные группы			
Берила	Al — O 1,94	2,73	2,52
Рутил }	Ti — O 1,95	2,76	2,50
Анатаз			

Другие расстояния, часто встречающиеся в силикатах, даны в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4

Fe ⁺⁺ — O	2,02	Na ⁺ — O	2,30
Mg ⁺⁺ — O	2,10	Ca ⁺⁺ — O	2,40
Fe ⁺⁺ — O	2,14	K ⁺ — O	2,65
Mn ⁺⁺ — O	2,24		

Эти расстояния находятся в хорошем соответствии с ионными радиусами Гольдшмидта, приведенными (для координационного числа 6) в таблице 5.

ТАБЛИЦА 5

Li ⁺	0,78	Si ⁺⁺⁺	0,39	Mn ⁺⁺	0,70
Be ⁺⁺	0,34	Cl ⁻	1,81	Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺	0,83, 0,67
O ⁺⁺	1,32	K ⁺	1,33	Zn ⁺⁺	0,83
F ⁻	1,33	Ca ⁺⁺	1,06	Rb ⁺	1,49
Na ⁺	0,98	Sc ⁺⁺⁺	0,83	Sr ⁺⁺	1,27
Mg ⁺⁺	0,78	Ti ⁺⁺⁺	0,64	Zr ⁺⁺⁺⁺	0,87
Al ⁺⁺⁺	0,57	Cr ⁺⁺⁺	0,64	Ba ⁺⁺	1,43

Согласно Гольдшмидту, сумма ионных радиусов должна быть уменьшена на 6% для координационного числа 4 и увеличена на 3% при переходе к координационному числу 8.

Наиболее важную роль среди атомных расстояний в силикатах играет расстояние между центрами атомов кислорода. Оно всегда около 2,7 Å.¹ Если атомы кислорода входят в состав

¹ Автор дал в 1921 г. совершенно иную величину, что и было исправлено Вазашериою.

одной и той же тетраэдрической группы вокруг кремния, то эта величина может снизиться до 2,5 Å. Атомы кислорода, не связанные с одним и тем же маленьким, но несущим большой заряд ионом (Si, Ti), отстоят часто друг от друга на 2,8 Å и до 2,9 Å. Эти цифры все же недалеки друг от друга, и можно сказать, что атомы кислорода в решетке всегда окружены соседними кислородными атомами со средним расстоянием между центрами около 2,7 Å.

Постоянство этого расстояния является чрезвычайно характерной чертой моделей силикатов, и в частности эта универсальная величина O—O = около 2,7 Å была положена автором в основу истолкования его первых анализов более сложных силикатных структур (15, 16).

Если четыре шара с диаметром 2,7 Å уложить в виде тетраэдра, то расстояние между любым из их центров и центром всей группы равно 1,65 Å. Для шести шаров, уложенных в октаэдр, это расстояние равно 1,91 Å. Сравнивая эти расстояния с цифрами, приведенными в таблице, легко видеть, что группа из четырех атомов кислорода вокруг кремния или из шести атомов кислорода вокруг алюминия действительно имеет те же размеры, что и пустые внутри четверная и шестерная группы плотно упакованных шаров. Магний и железо несколько раздвигают шестерную группу, но бериллий достаточно свободно входит в четверную группу, а титан так же — в шестерную. Это дало основание при анализе рассматривать правильные группы атомов кислорода вокруг атомов металла или кремния как группы плотно упакованных шаров. При постройке кристаллической решетки атомам кислорода приходится одновременно входить в состав двух или более правильных групп, и постоянство расстояния между центрами кислорода в этих группах делает возможным вхождение в состав соседних групп не одного, а двух и даже трех атомов данной группы, при чем эти „разделенные“ атомы кислорода и являются теми звенями, которые соединяют между собою группы.

Оба вида групп — четверные и шестерные — рассматривались автором как два простых типа стежков, из которых путем их повторения в трех измерениях строится вся сложная ткань структуры. Такая точка зрения не была новой; в частности, как указывалось выше, принцип сочленения тетраэдрических групп лег в основу вывода структуры трех модификаций SiO_2 , и уже В. Г. Брэгг показал, что все размеры структуры β-кварца находятся в простом отношении к размерам единичной тетраэдрической группы. Идея была распространена на структуры силикатов, так как из обычных в этих соединениях металлов многие располагаются между атомами кислорода, производя

лишь небольшую деформацию правильной группы или даже совсем не вызывая в ней никаких изменений. Сказанное иллюстрируется рис. 22, на котором правильные группы вокруг кремния, берилля и алюминия изображены в отдельности, а кроме того соединенными вместе в структуру берилла.

В дальнейшем представление о плотной упаковке удалось расширить еще далее, исходя из того, что атомы кислорода, не принадлежащие к составу одной какой-либо группы, находятся, однако, также на расстоянии 2,7 Å (между их центрами). Отсюда следует, что вне зависимости от того, каким образом распо-

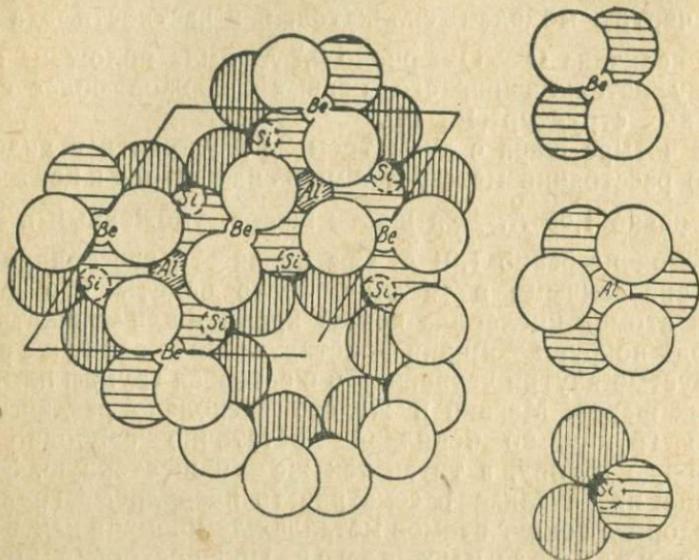


Рис. 22. Плотно упакованные группы из четырех атомов О вокруг Be и Si и из шести атомов О вокруг Al показаны отдельно с правой стороны. Слева они сочленены посредством общих атомов кислорода и образуют структуру берилла, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

ложены между атомами кислорода атомы металла или кремния, можно рассматривать совокупность атомов кислорода самостоятельно, как упаковку шаров с диаметром 2,7 Å. Это простое допущение дало возможность разобрать структуры ряда силикатов уже в то время, когда вообще было известно еще лишь очень немного сложных типов координационных структур, не делая при этом никакого допущения, кроме величины характеристического расстояния кислород — кислород.

Первыми были изучены структуры тех силикатов, для которых было почему-либо очевидно, что их атомы кислорода находятся в плотнейшей упаковке. Кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки представляют собой не-

прерывное чередование четверных и шестерных кислородных групп, в промежутки между которыми и вставляются металлические катионы. Если атомы кислорода находятся в кубической плотнейшей упаковке, то единичная ячейка является кубом, содержащим четыре атома и с ребром равным $3,82 \text{ \AA}$. Если атомы кислорода находятся в гексагональной плотнейшей упаковке, то гексагональная ячейка с двумя атомами имеет размеры $a = 2,7 \text{ \AA}$, $c = 4,41 \text{ \AA}$. Если более выгодно в этой последней упаковке выделить орторомбическую элементарную ячейку с четырьмя атомами, то ее размеры будут:

$$a = 4,41 \text{ \AA}; \quad b = 4,68 \text{ \AA}; \quad c = 2,70 \text{ \AA}$$

И та и другая форма плотнейшей упаковки приводят в структуре к объему $13,9 \text{ \AA}^3$ на 1 атом кислорода. Благодаря же высокому коэффициенту рефракции кислорода (Вазашерна), его атомы одни обусловили бы показатель преломления кристалла не ниже 1,7, и таким образом, если мы хотим иметь столь легко анализирующиеся структуры с плотнейшей кислородной упаковкой, то их должно искать среди силикатов и окислов с большой преломляемостью, около 1,7, проверяя далее у таких соединений еще и размеры элементарной ячейки, а также объем на 1 атом О.

В следующей таблице приведен список таких структур. С обозначает кубическую плотнейшую упаковку, Н — гексагональную и DH — ту форму двойной гексагональной плотнейшей упаковки, которая характерна для топаза.

ТАБЛИЦА 6

	Объем на 1 атом кислорода в \AA^3	Показатель преломле- ния (Na)
СН Теоретич. плотнейшая упаковка	13,94	1,71
Н Оксись бериллия BeO	13,62	1,726
Н Глинозем Al_2O_3	14,05	1,768
С Шпинель MgAl_2O_4	16,30	1,72
Н Хризоберилл BeAl_2O_4	14,18	1,749
С Кианит Al_2SiO_5	15,05	1,720
С Ставролит $\text{Fe(OH)}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$	15,1	1,72
DH Топаз ¹ $[\text{Al}(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4]$	14,25	1,61

Расположение, отвечающее наиболее плотной упаковке, может быть проверено рентгеновским анализом. А именно, хотя единичная ячейка кристаллической структуры вообще

¹ Фтор и кислород здесь приняты структурно эквивалентными.

значительно больше, чем ячейка лежащей в основе плотной упаковки, и кроме того имеет менее симметричную форму, — тем не менее некоторые плоскости в единичной ячейке, нередко обладающие высокими индексами, обязательно будут отвечать простым плоскостям плотно упакованных атомов кислорода, т. е. интенсивность соответствующих рентгеновских отражений будет определяться структурным фактором, в котором все атомы кислорода действуют, усиливая друг друга. Кроме того, каким бы способом ни были упакованы атомы металла между октаэдрическими и тетраэдрическими группами, существуют определенные плоскости кислорода, на которых будут лежать также и атомы металла, отчего соответственные рентгеновские отражения станут особенно интенсивными. Два примера иллюстрируют только что сказанное.

Первый сложный кристалл, исследованный подобным образом, был хризоберилл, BeAl_2O_4 (12), который послужил ключом к оливину, Mg_2SiO_4 , и ряду хондродита. Сам оливин рассматривать как пример наиболее плотной упаковки можно лишь с некоторою натяжкою, поскольку атомы магния слишком велики, чтобы быть упакованными в октаэдрическую группу, не деформируя ее. Тем не менее, по своей структурной схеме он весьма близок к хризобериллу. Орторомбическая единичная ячейка хризоберилла содержит четыре молекулы BeAl_2O_4 и отвечает почти точно ячейке из шестнадцати атомов кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Хризоберилл	4,42	9,39	5,47
Теорет. плотнейшая упаковка	4,41	9,36	5,40

Если на рис. 1 вместо Si поставить Be, а Mg заменить на Al и размеры ячейки уменьшить так, чтобы атомы кислорода оказались в наиболее плотной упаковке, то мы получим структуру BeAl_2O_4 .

Триклининый кианит представляет собою замечательный пример сложной ячейки, в основании которой лежит столь простая кубическая плотнейшая упаковка атомов кислорода. Триклинная ячейка содержит четыре молекулы Al_2SiO_5 , т. е. двадцать атомов O. И действительно, взяв плотнейшую кубическую упаковку и простым геометрическим приемом выделив из нее параллелепипед с двадцатью атомами, мы приDEM почти в точности к элементарной ячейке кианита, как то видно из рис. 23, изображающего те пять центрированных по граням ячеек плотнейшей упаковки, которые нужны для построения трех ребер ячейки кианита (выделена пунктиром).

Сравнение между ячейкой, в основание которой положена теоретическая плотнейшая упаковка, и действительной ячейкой кианита (рис. 23 справа), приведено ниже.

Кианит

4 молекулы Al_2SiO_5
в элементарной ячейкеИдеальная ячейка (кубическая
плотнейшая упаковка). 20 атомов
кислорода с междуатомным
расстоянием 2,7 Å

$$a = 7,09 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ 51'_{1/2}$$

$$b = 7,72 \text{ \AA} \quad \beta = 101^\circ 2'$$

$$c = 5,56 \text{ \AA} \quad \gamma = 105^\circ 44'_{1/2}$$

$$a = 7,14 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 7,64 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 53'$$

$$c = 5,40 \text{ \AA} \quad \gamma = 105^\circ 38'$$

Если кристалл кианита установить так, чтобы ось лежащей в основании кубической решетки оказалась осью вращения,

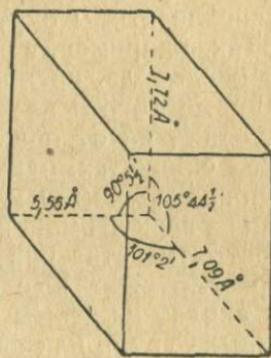
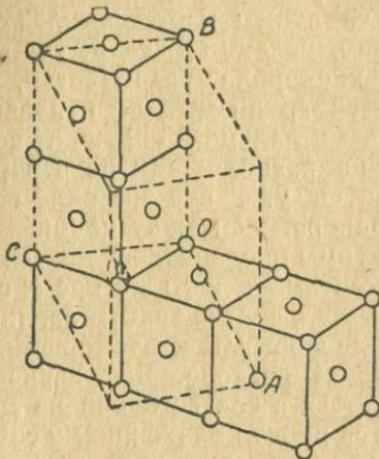


Рис. 23. Соотношение между триклинической ячейкой, выделенной из кубической плотнейшей упаковки (слева) и элементарной ячейкой кианита (справа).

то снимок вращающегося кристалла даст интенсивные пятна, принадлежащие плоскостям кубической решетки наряду со сложным узором из слабых пятен, отвечающих индексам триклинической ячейки (15).

В работе автора и Веста „Структура некоторых силикатов“ было подчеркнуто, что на основании плотнейшей упаковки все же построены лишь очень немногие силикатные структуры. Проверка, аналогичная вышеприведенной (15), показывает, что объем на один атом кислорода в большинстве силикатов значительно больше минимальной величины 14 Å³. Поэтому только что разобранный метод исследования оказался возможным лишь в первых попытках вскрытия структуры силикатов, ибо понятно, насколько упрощается анализ, когда известно положение всех атомов кислорода. Это обстоятельство иногда истолковывалось неправильно другими исследователями, которые

приписывали Весту и автору точку зрения на силикаты, согласно которой последние вообще нужно рассматривать как плотнейшие кислородные упаковки, из которых лишь иногда выпадают отдельные атомы кислорода, приводя таким образом к более открытым типам. В действительности, как указано, сплошные плотнейшие упаковки обнаружены лишь в очень немногих случаях, и основной идеей нашей работы была плотнейшая упаковка атомов кислорода только внутри тех тетраэдрических и октаэдрических групп, сочетание которых между собою характерно для всех силикатов и которое лишь в отдельных частных случаях приводит и к сплошной плотнейшей упаковке кислородных атомов всей структуры.

Если в структуре содержатся атомы с большими ионными радиусами, как, например, натрий, кальций и калий, то совместная плотная упаковка групп кислорода разрывается, и эти металлические атомы окружаются группами уже неправильной формы. Так, например, в диопсиде кальций окружен восьмью атомами кислорода, но последние расположены не в вершинах куба, а кроме того и не находятся уже все на одном и том же расстоянии ни от общего центра, ни между собой.

Во всех силикатах, однако, атомы кислорода являются и наиболее многочисленными компонентами и в то же время самыми крупными из всех атомов, входящих в состав кристалла. Значение этого обстоятельства при выводе формулы и изоморфных замещений рассмотрено в следующем разделе. Вне зависимости от того, входят ли атомы кислорода в состав одной из „плотно упакованных“ групп или являются просто ближайшими соседями в структуре, расстояние между ними равно около $2,7 \text{ \AA}$. Поэтому это характеристическое расстояние всегда проявляется в размерах единичной ячейки. Вероятность того, что какая-либо из осей единичной ячейки будет только $2,7 \text{ \AA}$ (диаметр атома кислорода), весьма мала, поскольку на таком малом расстоянии характерный узор данного силиката, конечно, еще не успеет повториться, но величина, равная двойному диаметру, $5,4 \text{ \AA}$, фигурирует уже очень часто как одна из осей единичной ячейки силиката. В пироксенах и амфиболах она является периодом повторяемости в направлении цепочек из сочлененных тетраэдров, и, как следствие этого, несколько сокращается ($5,2 \text{ \AA}$). Во многих других кристаллах имеется последовательность параллельных плоскостей отражения, при чем часть атомов кислорода лежит в самих плоскостях, остальные же располагаются между ними и касаются каждой из них. В этих случаях ось с несколько растягивается (в андалузите $5,56 \text{ \AA}$, в ставролите — $5,64 \text{ \AA}$, в силлиманите — $5,74 \text{ \AA}$, в оливине — $5,98 \text{ \AA}$). При изучении новой структуры существование оси, равной $\sim 5,4 \text{ \AA}$,

является весьма вероятным указанием на цепочку из атомов кислорода, параллельную данному направлению. Во всяком случае, если налицо нет плотнейшей упаковки, то удачное распределение в пространственной группе столь крупных атомов кислорода представляет важнейший и обычно решающий шаг в анализе структуры. Так, например, весьма сложная на первый взгляд структура берилла решается сравнительно быстро, поскольку имеется только одна возможность расположения атомов кислорода так, чтобы они удовлетворяли требованиям пространственной группы. Таким образом можно смело сказать, что размеры всех силикатных структур в наибольшей степени зависят от универсального характеристического расстояния между атомами кислорода, и могут быть, как общее правило, выражены с помощью этой величины.

10. Изоморфные замещения в силикатах

Исключительная роль атомов кислорода, как определяющих размеры кристаллической структуры, обычное внедрение атомов кремния и металлов лишь в пустые промежутки внутри правильных групп из атомов кислорода, — все это придает кислороду в химической формуле силикатов исключительное значение, которое, однако, не было достаточно оценено, пока данные рентгеновского анализа не подчеркнули этого. Изоморфные замещения в силикатах весьма сложны, и делалось много попыток объяснить химический состав промежуточных соединений, исходя из формул некоторых „предельных компонентов“ и рассматривая далее реальный кристалл как их изоморфную смесь. Сейчас совершенно ясно, что основным недостатком всех этих прежних попыток является недооценка значения кислорода.

В самом деле, если мы вновь вернемся к структурам, описанным в предыдущих параграфах, то станет очевидным, что в общем число атомов кислорода в единичной ячейке должно быть постоянною и характерною чертою структуры. Во многих структурах упаковка этих крупных атомов настолько плотна, что для введения дополнительного атома кислорода в единичную ячейку просто не остается места; но и обратно, атомы кислорода не могут быть выведены из решетки, поскольку тем самым нарушилась бы какая-либо из правильных групп вокруг атомов металла или кремния. Наоборот, в относительном количестве атомов металла и кремния могут быть большие колебания, при чем кроме обычного замещения одного элемента другим элементом одинаковой валентности может происходить еще взаимная замена атомов различной валентности. Типичными являются прежде всего классический пример замещения $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$ в полевых шпатах и далее — не менее известная замена в пироксенах и амфиболах алюминием как кремния внутри четверной

группы атомов кислорода, так и (в тех же кристаллах) магния в шестерной группе. Магний, марганец и железо могут замещать друг друга повидимому почти при всяких условиях. Кальций и натрий обладают почти одинаковыми объемами и взаимно замещают друг друга; то же относится к калию и барнию. При условии сохранения равенства суммы положительных и отрицательных валентностей все эти изменения могут происходить одновременно в одном кристалле и определяют то большое разнообразие химического состава, которым характеризуются отдельные представители всякого большого семейства минералов.

Вест и автор подчеркнули это значение кислорода в статье „Структура некоторых силикатов“ (15, 16): „В этой работе мы считали, что каждый ряд силикатов, которые, несмотря на широкие вариации химического состава, классифицируются минералогами как принадлежащие к одному минеральному виду, определяется именно характерною группировкой атомов кислорода... Результаты рентгеновского анализа таким образом приводят к требованию такой формулы силиката, чтобы она прежде всего содержала правильное число атомов кислорода“.

Подчеркивая таким образом значение кислорода в формуле силиката, мы не имели в виду, что атомы металла и кремния могут быть втиснуты в структуру куда угодно, просто чтобы скомпенсировать кислородную упаковку, при единственном условии, что их число и разделение по сортам приводит к равновесию валентностей. В кислородной упаковке имеются определенные положения, из которых каждое действительно может быть заполнено любым представителем той или иной, но вполне определенной группы атомов, взаимно замещающих друг друга, но сами эти положения размещены в структуре строго определенным способом. Таким образом мы предполагаем, что формула силиката выражается лучше всего следующим образом: единица структуры содержит определенное количество N атомов кислорода. Она имеет X положений, которые могут быть заняты кремнием или заменяющим его алюминием, при общем условии, что это последнее замещение не может идти далее некоторого предела (например, 50%). У положений может быть занято Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} и Z положений ионами Na^+ , Ca^{++} и иногда несколько более крупными, как K^+ . Обязательное общее условие: равенство суммы положительных валентностей и суммы отрицательных. В пределах этих ограничений вариации состава более или менее неограничены. Фтор и группа OH ведут себя как кислород и вместе с ним входят в общую постоянную сумму формулы.

Этот закон не является абсолютно жестким, и исключения встречаются как в отношении постоянства количества кислорода, так и постоянства числа атомов металла в единичной ячейке. В муллите единичная ячейка, определяемая рентге-

новским анализом, заключает в себе повидимому $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{O}_{18\frac{1}{2}}$ по сравнению с $\text{Al}_5\text{Si}_4\text{O}_{20}$ в изоморфном силлманите, и очевидно, что какие-то атомы кислорода, имеющиеся налицо во второй структуре, выпадают в первой. Уоррен (33) дал подробное описание изоморфных замещений в амфиболах, которые мы можем рассмотреть лишь весьма кратко, отсылая за подробностями к оригинальной работе. Формула идеального tremolite $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8$, но Уоррен показал, что в этой идеальной структуре tremolита имеются свободные места, которые могут быть замещены атомами калия и натрия до общего числа металлических атомов восьми вместо семи в формуле, приведенной выше, и действительно замещаются при одновременном замещении соответственного количества кремния алюминием. Это является примером изменения общего количества атомов металла в единичной ячейке, однако эти исключения не умаляют значения общего принципа.

В качестве особо важной иллюстрации может быть приведена работа Могена о слюдах (26). Моген определил размеры единичной ячейки, удельный вес и химический состав ряда слюд. Эти данные позволяют вычислить количество в единичной ячейке атомов данного типа. Результаты Могена помещены в таблице 7, приведенной ниже (эти цифры должны быть умножены на четыре, чтобы они могли отвечать полной моноклинной ячейке). Моген отмечает, что каков бы ни был состав слюды, общее количество атомов кислорода равно двенадцати. Относительные количества других атомов изменяются в широких пределах. В позднейшей работе он изучал слюды, содержащие фтор, и показал, что в этом случае равна двенадцати сумма кислорода и фтора, хотя относительное количество каждого из этих элементов колеблется.

Во всех случаях структура базируется на группе из двенадцати атомов кислорода, из которых два принадлежат группам OH и могут замещаться фтором. В маргарите и мусковите общее количество атомов кремния и металла равно семи; в лепидолите, флогопите и биотите оно равно восьми. Природа изоморфного замещения станет яснее, когда мы будем иметь полный рентгеновский анализ как этих структур, так и значительного числа других соединений, но эти немногие данные достаточны, чтобы показать, в какой мере рентгеновский анализ позволил притти к единой общей формуле минералов группы слюды (см. табл. 7 на стр. 100).

Последняя строка таблицы, вычисленная автором, дает общее количество атомов металла и кремния на двенадцать атомов кислорода в единичной ячейке и показывает, что действительно во всех случаях эти цифры приближаются либо к 7, либо к 8.

В качестве второго примера можно привести формулы группы мелилитита, данные Берманом (42). Берман цитирует Шаллера (42),

ТАБЛИЦА 7

Химический состав и элементарные ячейки различных слюд по Могену
 Числа 6-ой строки и последующих — количества атомов каждого элемента
 в одной четверти элементарной ячейки

	Маргарит	Мусковит	Лепидолит	Флогопит	Биотит
d_{001}	9,56 Å	9,91 Å	9,88 Å	10,08 Å	10,03 Å
a	5,12 Å	5,17 Å	5,20 Å	5,32 Å	5,30 Å
b	8,90 Å	8,91 Å	8,95 Å	9,21 Å	9,21 Å
c	9,73 Å	10,06 Å	10,06 Å	10,24 Å	10,16 Å
(a, c)	100°8'	98°6'	100°8'	100°2'	99°3'
Si	2,12	3,00	3,70	2,79	2,80
Ti	—	—	—	0,04	0,09
Al	3,80	2,84	1,26	1,49	1,17
Fe ⁺⁺	0,12	0,05	0,001	—	0,40
Fe ⁺⁺⁺	—	0,07	—	0,14	0,80
Mg	0,03	0,04	0,01	2,60	1,49
Ca	0,71	0,015	—	—	—
Mn	0,01	—	0,02	—	—
Li	0,08	0,05	1,58	—	—
Na	0,24	0,08	0,28	0,12	0,06
K	—	0,74	1,05	0,94	1,07
H	2,02	2,22	2,44	2,08	1,75
F	—	0,03	0,2	—	—
O	12,04	11,99	11,9	12,2	11,85
Общее количество металла и кремния	7,11	6,89	7,91	8,12	7,88

предлагающего для объяснения состава членов этой группы следующие концевые изоморфные компоненты:

Сарколит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{12}$
Натриевый сарколит	$\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{12}$
Акерманит	$\text{Ca}_8\text{Mg}_4\text{Si}_9\text{O}_{30}$
Веларденит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_7$

Вместо этих соединений Берман предлагает следующие:

- A. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_7$ Геленит
- B. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Акерманит
- C. $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{12}$ Натриевый мелилит
- D. CaSi_8O_7 Субмелилитовая молекула

Аналогия между тремя первыми компонентами Бермана иллюстрирует весьма наглядно способность алюминия в некоторых минералах одновременно замещать и кремний и магний,

с чем часто параллельно идёт замещение кальцием натрия. В последнем компоненте, который входит в состав членов ряда лишь в незначительной степени, мы имеем более редкое замещение двух атомов натрия одним атомом кальция. На основании сказанного нетрудно видеть, что исходные компоненты Шаллера, как содержащие весьма различные числа атомов кислорода, с точки зрения рентгеновского анализа крайне мало вероятны. Работа Бермана особенно интересна точным изучением тех пределов, в которых может происходить изоморфное замещение.

В качестве иллюстрации к новой точке зрения, базирующейся на рентгеновском анализе, можно было бы привести и другие примеры, в частности, работу Махачки о турмалинах (43), но и приведенного выше будет вероятно достаточно для пояснения этих особо существенных результатов рентгеновского анализа.

11. Координация в силикатных структурах

Характерной чертою силикатов и подобных им сложных неорганических структур является наличие правильных групп атомов кислорода, окружающих атомы металла и кремния. Это представление в настоящее время стало настолько привычным, что считается подразумевающимся, тем не менее стоит напомнить, что доминирующее значение этого обстоятельства не учитывалось вовсе до тех пор, пока не были вскрыты рентгеновским анализом более сложные структуры. В простейших структурах, типа хлористого натрия или фтористого кальция, правильность групп анионов вокруг катионов и обратно является следствием симметрии кристалла. Рутил и анатаз были одними из первых структур, в которых была замечена подобная же правильность группировки анионов и катионов даже тогда, когда это не диктуется условиями симметрии (пространственною группою); кварц дал замечательный пример структуры из сочлененных тетраэдров; берилл, оливин, хризоберилл и гранат — примеры сочленения и тетраэдров и октаэдров.

В силикатах встречаются следующие типы группировок.

Кремний всегда находится в центре тетраэдрической группы из четырех атомов кислорода.

Бериллий находится повидимому также всегда внутри тетраэдрической группы. Указания на такое его положение, однако, в большинстве случаев косвенные, так как атомы берилля слишком легки и поэтому трудно фиксируются рентгеновским анализом; однако всевозможные косвенные определения указывают на такое его положение.

Бор был найден внутри тетраэдрической группы в дандурите и внутри треугольной — в гамбергите (Захариасен).

Алюминий лежит внутри октаэдрической группы из шести атомов в корунде, хризоберилле, топазе, гранате, берилле, кианите, силлиманите, андалузите, ставролите и других минералах. Рентгенографически доказано, что он лежит внутри тетраэдрической группы в силлиманите и в минералах группы мелилита. Поскольку он определенно замещает кремний в пироксенах и амфиболах, то и в этих соединениях он также должен находиться между четырьмя атомами кислорода. Шибольд подтвердил расположение его между четырьмя атомами кислорода также в полевых шпатах. В андалузите Тейлор помещает его между пятью атомами кислорода, и представляется весьма интересным, будет ли такая неожиданная координация обнаружена в других соединениях.

Магний лежит между четырьмя атомами кислорода в шпинели и в группе мелилита. В гранатах он окружен двумя группами из четырех атомов кислорода на несколько различных расстояниях для каждой группы, так что его координационное число здесь может быть принято равным и восьми и четырем. В оливине, хондрите, в группах пироксена и амфибала он лежит между шестью атомами кислорода, располагающимися вокруг него в вершинах почти правильного октаэдра.

Двувалентное железо и марганец располагаются подобно магнию между четырьмя, шестью или восьмью атомами кислорода.

Трехвалентное железо замещает алюминий и потому обычно лежит внутри октаэдрической группы, но может находиться и внутри тетраэдрической группы.

Титан лежит внутри октаэдрической группы во всех формах TiO_2 , в титаните и в бенитоите.

Кальций лежит внутри восьми атомов кислорода в гранатах и также среди восьми в пироксенах и амфиболах, среди семи в титаните и среди шести атомов кислорода в монтанелите.

Цинк лежит внутри тетраэдрической группы в виллемите, так же как и в окиси цинка.

Цирконий лежит среди восьми атомов кислорода в цирконе.

Скандиний лежит среди шести атомов кислорода в тортвейтите, но его группа не является правильным октаэдром даже приблизительно.

Барий лежит среди шести атомов в бенитоите, при чем шесть других кислородов находятся на несколько больших расстояниях.

Натрий лежит среди восьми атомов кислорода в щелочных пироксенах и среди шести в анальциме.

Эти типы группировок могут быть сведены в таблицу.

ТАБЛИЦА 8

Координационные числа, наблюдаемые в силикатах

B ⁺⁺	4	T ⁺⁺⁺	6
B ⁻⁻⁻	3, 4	M ⁺⁺	4, 6, 8
Na ⁺	6, 8	Fe ⁺⁺	4, 6, 8
Mg ⁺⁺	4, 6, 8	Fe ⁻⁻⁻	4, 6
Al ⁻⁻⁻	4, 5, 6	Zn ⁺⁺	4
Si ⁺	4	Zr ⁻⁻⁻	8
Ca ⁺⁺	6, 7, 8	Ba ⁺⁺	6, 12
Sc ⁺	6		

В общем, атомы, для которых найдены меньшие ионные радиусы, имеют и меньшее количество атомов кислорода в окружающей их группе. В своей обширной прекрасной работе о простейших координационных соединениях Гольдшмидт показал, что координационное число главным образом зависит от отношения размеров катиона и аниона. Например, в рядах двуокисей и дифторидов переход от координации типа флуорита 8:4 к координации типа рутила 6:3 происходит тогда, когда отношение радиуса катиона к радиусу аниона спускается ниже 0,67, то есть как бы оправдывается представление, что анион должен быть в соприкосновении с катионом, чтобы потенциальная энергия кристалла могла быть минимальной. Таблица 8, при сопоставлении ее с таблицей 7, показывает, что в общем атомы с большими ионными радиусами действительно находятся в силикатах внутри групп из восьми атомов кислорода, атомы средних размеров — в группах из шести и атомы, для которых можно предполагать наименьший ионный радиус, — в группах из четырех атомов кислорода. Тем не менее и для определенного атома все же возможны различные координационные числа, как то указано в вышеприведенной таблице. Эти различные значения являются несомненно следствием того, что мы имеем дело с гораздо более сложными структурами. Так, согласно правилу Гольдшмидта, мы должны были бы ожидать, что магний и железо будут находиться в группе из шести атомов кислорода. Действительно, это имеет место наиболее часто, но кроме того оба металла нередко находятся внутри четверной группы тетраэдрической формы, а иногда также внутри неправильной группы из восьми атомов.

Для таких атомов, как кремний, бор и алюминий, вероятно можно принять, что потенциальная энергия, соответствующая их группе, уже является наиболее значительной частью энергии всего кристалла; поэтому для того, чтобы потенциальная энергия кристалла была минимальной, каждая из этих групп всегда и принимает эту форму, при которой ее собственная потенциальная энергия наименьшая. Нужно иметь, однако, в виду, что именно в этих случаях кажется весьма сомнительным, можем ли мы приспособить физический смысл представлению об „ионном

радиусе", и можно ли говорить о минимальной потенциальной энергии как о результате лишь совместной упаковки больших и малых ионов.¹

Правила для координации вокруг других металлических атомов, оправдавшиеся так хорошо для ряда простых соединений, изученных Гольдшмидтом, усложняются в силикатах необходимостью приспособлять их для каждой данной кристаллической структуры к конфигурации групп вокруг таких атомов, как кремний и алюминий. Поэтому здесь они представляют скорее

¹ В. М. Гольдшмидт приводит следующие аргументы в пользу того, что комплекс SiO_4^{4-} отличается весьма незначительно от упаковки заряженных шаров:

а) Возможно имитировать свойства кремнекислородных комплексов при помощи комплексов бериллий — фтор, в которых аналогичная упаковка атомов, имеющих тот же объем, но вдвое меньший заряд ($\text{Be}^{2+} = \text{Si}^{4+}$, и $\text{F}^1^- = \text{O}^2^-$), во всяком случае уже гораздо ближе сходна с упаковкой заряженных шаров.

б) Подобным же образом возможно также имитировать свойства SiO_4 с помощью комплексов германий — кислород; германий же несомненно более склонен к образованию истинных ионных соединений, чем кремний.

с) Атомная рефракция кислорода в силикатах почти не отличается от его рефракции в таких истинных координационных соединениях, как корунд или окись магния.

В заключение Гольдшмидт говорит: „У меня сложилось впечатление, что во многих случаях различие между ионными и валентными связями в кристаллах безусловно не так важно в смысле механизма атомного взаимодействия, как то можно было бы предполагать по аналогии с газовыми молекулами, и что упрощенное представление о сферических ионах не столь далеко от действительности даже в тех случаях, когда взаимодействия внутри кристаллов не являются ионными в строгом смысле этого слова. Аналогичные свойства и аналогичная структура ряда кристаллов $\text{Be}-\text{F}$, $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}$, в которых имеется постепенный переход от ионного расположения ($\text{Be}-\text{F}$) к неионному ($\text{Si}-\text{O}$), но в которых отношение радиусов $R_{\text{ион}}: R_{\text{катион}}$ почти постоянно, повидимому указывает на то, что отношение радиусов является более важным фактором, чем характер междуатомных связей, и что мы имеем право рассматривать комплекс SiO_4 как построенный из шаров определенного радиуса с той же степенью относительной „достоверности“, с какой мы считаем построенным из шарообразных частиц кристалла MgO .

Нельзя не согласиться с убедительностью этих доволов. Не может быть сомнения в том, что понятие об отношении радиусов дает нам прекрасное правило, которое позволяет создать отчетливое представление о соответствующих соединениях. Автор старался только оттенить неопределенность природы кремнекислородных связей с тем, чтобы избежать опасности попасть в заколдованный круг, утверждая, с одной стороны, что кремний находится внутри группы из четырех атомов кислорода потому, что отношение радиусов позволяет ему войти в эту группу, с другой стороны, определяя радиус Si^{4+} из его положения между четырьмя плотно упакованными атомами кислорода. Сходство между комплексами $\text{Be}-\text{F}$ и $\text{Si}-\text{O}$ является кроме того полезным напоминанием об искусственности переоценки формы кремнекислородного комплекса как особо характерного для различных типов силикатов. Этот метод выделения силикатных структур оправдывается скорее его удобством, чем фундаментальностью характера связи кремний — кислород, и эти соображения находят дальнейшее подтверждение в аналогичной трудности решения вопроса, в каких случаях алюминий в тетраэдрической группе должен считаться заместителем кремния и в каких — просто металлическим катионом, аналогичным Mg^{2+} , Fe^{2+} и т. д.

тенденции, чем законы. Повидимому, расположение кремния между четырьмя атомами кислорода является единственном постянною чертой, на которую можно опираться при анализе новой структуры; для групп вокруг других атомов необходимо учитывать и другие возможности, за исключением, быть может, Ti и Be.

Эти правильные группы кислородных атомов вокруг атомов металла или кремния связываются между собою за счет общих атомов кислорода. При описании способов этого соединения групп автор стоял на несколько иной точке зрения, чем Паулинг, взгляды которого на сложные ионные структуры будут нами

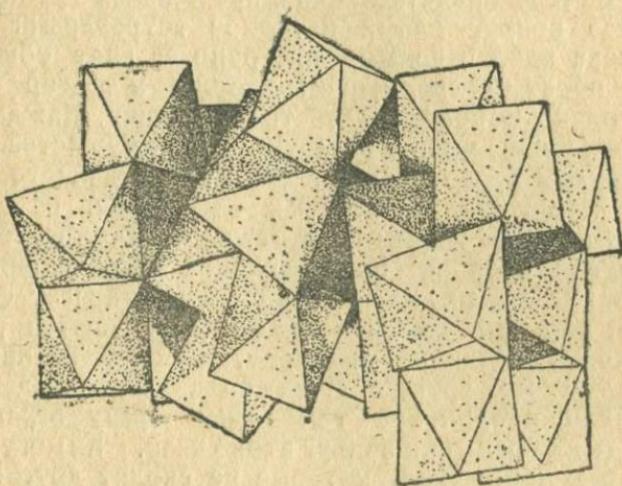


Рис. 24. Изображение структуры ионных кристаллов по Паулингу. На рисунке показано сцепление октаэдров вершинами и ребрами. Каждый октаэдр изображает группу из шести атомов кислорода вокруг атома титана в бруките TiO_2 .

рассмотрены ниже. Автор рассматривал каждую группу, как построенную посредством укладки сравнительно крупных атомов кислорода. При этом, поскольку расстояние между центрами атомов кислорода $2,7 \text{ \AA}$ является постоянным, то две группы могут иметь общими (разделять) не только один, но два и даже три атома кислорода. Так как и те атомы кислорода, которые не принадлежат к одной и той же группе, находятся на таком же расстоянии друг от друга, то это позволяло при анализе каждый раз и прежде всего выяснить в соответствии с требованиями пространственной группы распределение в единичной ячейке всех атомов кислорода и уже потом размещать в промежутках и прочие атомы. В те времена, когда о типах координации было известно весьма немного, такой образ подхода представлялся наиболее надежным.

Паулинг предложил метод, который приписывает большее значение группе как единице структуры. В своей работе „Координационная теория ионных кристаллов“ (36) он предлагает замену связывающихся между собою плотно упакованных групп, принятых автором и другими, системою полиэдров, соединенных между собою вершинами, ребрами и гранями. Иллюстрацию способа изображения структур по методу Паулинга дает рис. 24.

Сравнивая свой метод с методом, принятым автором, Паулинг придает излишне большое значение различиям между этими методами. Замена представления о правильных группах из больших анионов вокруг малых катионов тетраэдрами и октаэдрами и замена идеи о связывании групп за счет общих атомов кислорода простым сцеплением вершин и ребер полиэдров является только вопросом удобства описания. Каждый из этих методов описания имеет известные преимущества. Если мы заранее уверены в форме полиэдра вокруг данного атома, то, пользуясь этими полиэдрами как единицами, из них легко строить возможные формы структуры в удобно обозреваемом виде. С другой стороны, представление об упаковке крупных анионов вокруг малых катионов ближе отвечает физической реальности, ибо при нем все время учитываются расстояния и между теми соседними анионами, которые не принадлежат к одной и той же группе. Если полиэдры обладают общей вершиной или ребром, то тем самым сразу ограничивается возможность их вращения вокруг этой связи. Они могут занимать только такие положения, которые не сводят другие вершины полиэдров на расстояния меньше 2,7 Å друг от друга (в случае атомов кислорода). Если принять во внимание это обстоятельство, то метод сцепленных полиэдров становится тождественным с методом упаковок из больших анионов, которым пользуется автор.

Если рассматривать структуру как упаковку атомов кислорода с атомами металлов и кремния в центрах правильных кислородных групп, то наиболее вероятная устойчивая форма получится тогда, когда положительные ионы, особенно обладающие большими зарядами, расположатся по возможности далеко друг от друга. Этот принцип был использован автором при более ранних анализах силикатов для доказательства положения, что группы SiO_4 независимы, если отношение кислорода к кремнию достаточно велико. Он же давал возможность наметить вероятное положение атомов металла, в частности, в таком кристалле, как хризоберилл BeAl_2O_4 , в котором в отношении берилля рентгеновский анализ бессилен. Паулинговские полиэдры делают этот несколько расплывчатый общий принцип конкретным, сводя его к недопущению у полиэдров общих граней, а по возможности и ребер, поскольку это приводит катионы к слишком близкому расстоянию друг от друга. Общность атома кисло-

рода представляется общей вершиной, двух атомов — общим ребром, трех атомов — общей гранью. Типы сцепления, встречающиеся в силикатах, могут быть сведены в следующий перечень, который, поскольку они почти одинаковы во всех кристаллах, оказывает большую помощь при анализе.

Тетраэдрические группы, окружающие кремний, или независимы, или соединяются друг с другом путем разделения одного общего атома кислорода. Они имеют один общий атом (вершину) с тетраэдрическими группами вокруг Al, Be, B, Zn и с октаэдрическими группами, окружающими Al, Ti, и разделяют то два общих атома (ребро), то одно с группами, окружающими Ca, Mg, Fe, Mn, Zr.

Октаэдрические группы, окружающие алюминий, соединяются одним атомом с тетраэдрическими группами вокруг Al, и одним или двумя атомами с группами, окружающими Be, Mg, Fe, Ca. Эти октаэдрические группы между собою имеют один или два общих атома, а в корунде, как указал Паулинг, даже три общих атома.

Тетраэдрические группы, окружающие бериллий, и тетраэдрические или треугольные группы вокруг бора разделяют также по одному общему атому кислорода.

Группы, окружающие Mg, Fe, Mn, Ca, имеют один или два общих атома.

12. Правило Паулинга о компенсации электростатических валентностей

В своей работе „Принципы, определяющие строение сложных ионных кристаллов“ Паулинг (36) дал сводку тех правил координации, разделения атомов между несколькими группами и т. д., которые были выявлены анализом сложных кристаллов, при чем дополнил эти законности новым принципом электростатической валентности, носящим сейчас его имя и отличающимся большой простотой и естественностью. Особое значение этот принцип приобретает при анализе новых структур и, в частности, для выяснения вопроса, почему в силикатах одни сочетания атомов возможны, другие же нет.

Как обобщающий итог всего до сих пор известного об ионных соединениях Паулинг дает следующие пять правил, включающих в себя и его принцип.

1) Каждый катион всегда окружен координационным полиэдром из анионов, при чем расстояние катион—анион определяется суммой соответствующих радиусов, а координационное число катиона (число вершин полиэдра) — отношением радиусов.

2) В устойчивой координационной структуре электрический заряд каждого аниона должен компенсировать те электростатические связи, которые тянутся к нему от катионов, расположенных в центрах тех полиэдров, вершиною которых является данный анион.

3) Наличие в координационной структуре у полиэдров общих ребер и в особенности общих граней уменьшает устойчивость структуры; этот эффект общих ребер и граней более заметен для катионов с большой валентностью и малым координационным числом и особенно резок в случаях, когда отношение радиусов приближается к нижней границе устойчивости полиэдра.

4) В кристаллах, содержащих несколько сортов катионов, катионы с большой валентностью и малым координационным числом стремятся иметь между собою наименьшее возможное число общих геометрических элементов (граней, ребер, вершин).

5) В кристалле число существенно различных сортов какого-либо компонента (атомов) стремится быть по возможности малым (правило экономичности).

Весьма интересно разобрать эти правила на примерах силикатных структур, поскольку сам Паулинг в качестве иллюстраций применения его правил особенно часто ссылается на эти проанализированные автором структуры.

Правильная группировка анионов вокруг каждого катиона является характерной чертою всех координационных структур, и силикаты, как сложные соединения, дали много дополнительных примеров этого. Однако правило (1) наводит на мысль, что тип группировки вокруг данного катиона всегда одинаков, за исключением таких пограничных (см. ниже) элементов, как алюминий и бор, между тем как опыт показывает, что вообще это имеет место не всегда. Правило Паулинга (1) представляет собой попытку жесткого применения законов Гольдшмидта, установленных для простых кристаллов, также и для более сложных кристаллов, вопрос о чем был рассмотрен в предыдущем параграфе. Мы знаем определенно, что в группах вокруг таких атомов, как кремний и алюминий, расстояние кислород—кислород равно $2,7 \text{ \AA}$ или несколько меньше и что катион находится в центре группы, однако до сих пор не является вполне ясным, имеем ли мы право рассматривать в данном случае координационное число как следствие определенного „отношения радиусов“, поскольку внутренняя структура группы должна быть весьма сложна, и, во всяком случае, ионы кислорода O^{2-} , как таковые, окружив ион Si^{4+} , настолько сильно нарушают эту внутреннюю структуру, что представление о радиусе иона теряет свое значение. Точно так же искусственным представляется объяснение возможности как четверной, так и шестерной группировки атомов O вокруг Al^{3+} только за счет того обстоятельства, что отношение радиусов $Al:O$ находится вблизи границы, разделяющей по Гольдшмидту эти два вида координации, ибо опять-таки внутренняя структура группы должна быть весьма сложна. Металлы с ионными радиусами средних размеров, для которых отношение радиусов имеет более конкретное значение, все же

встречаются в группах нескольких типов. Атомы же с большими радиусами ионов, как, например, кальций, натрий и калий, встречаются внутри групп из кислородных атомов, различных не только по числу последних, но характеризующихся также и неправильной формою. Нельзя поэтому приписывать отношению радиусов значение настолько подавляющего фактора, чтобы тип группы кислорода вокруг данного атома металла им определялся раз навсегда. Все это заставляет относиться к представлению о координационных полиэдрах с некоторой осторожностью и во всяком случае не фокусировать внимания на них, как на неизменных единицах структуры. Они весьма удобны как способ описания, но это еще не доказывает их индивидуального существования. Правила (3) и (4) являются выражениями принципа, что сближение катионов, обладающих высокими положительными зарядами, увеличивает потенциальную энергию структуры и соответственно понижает ее устойчивость. Выражение этого принципа в терминах общих вершин, ребер и граней придает ему, однако, такой вид, который особенно легко понятен и кроме того дает удобные методы для вычисления соответствующих энергетических эффектов.

Правило (5) повидимому верно постольку, поскольку оно вытекает из правила (2) и, соответственно, его лучше всего обсудить в связи с последним.

Правило (2) является наиболее важным результатом теоретических обобщений Паулинга. В качестве аргумента в пользу этого правила Паулинг указывает, что оно помещает анионы, обладающие большим отрицательным зарядом, в положения с соответственно высоким потенциалом, и иллюстрирует его большим числом примеров из области силикатов и других структур. В берилле атомы кислорода двойкого рода: одни разделяются между двумя атомами кремния, другие разделяются между кремнием, алюминием и бериллием. Поскольку кремний находится между четырьмя атомами кислорода и имеет четверной заряд, связь между кремнием и кислородом компенсирует единицу электростатической валентности. Бериллий имеет валентность два и лежит между четырьмя атомами кислорода, поэтому его связь с О имеет величину $\frac{1}{2}$. Алюминий трехвалентен и лежит между шестью атомами кислорода, следовательно его связи с О имеют величину также $\frac{1}{2}$. У каждого сорта кислорода таким образом его двойной электрический заряд компенсируется полностью, так как атомы O_1 расположены между двумя атомами кремния ($1 + 1$), а O_{11} — между кремнием, алюминием и бериллием ($1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$). В таких соединениях, как гранат, где все атомы кислорода занимают в кристалле эквивалентные положения, это правило, конечно, верно и правило, так как оно выражает только тот факт, что состав кристалла подчиняется законам химической валентности. Существенный шаг вперед Паулинга именно и заключается

в указании, что это правило так же верно в деталях, в частности, для каждого из анионов, находящихся в различном положении в кристалле, как оно верно и для целого кристалла.

В некоторых кристаллах, как, например, Be_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , атомы кислорода не равноценны кристаллографически, но все же каждый из них связан одинаковым образом. В структуре Be_2SiO_4 каждый кислород соединен с кремнием и двумя атомами бериллия, в структуре же Mg_2SiO_4 — с атомом кремния и тремя атомами магния. Здесь правило (5) Паулинга (правило экономичности) может рассматриваться как следствие (2), или наоборот. Первый вариант повидимому следует предпочесть. Не вполне ясно, имеет ли правило (5) еще какое-либо значение помимо того, что оно является следствием балансирования электростатической валентности, и действительно, некоторые более сложные силикаты, которые были с тех пор изучены, не подтверждают правила (5), как общего. Такими примерами являются разновидности Al_2SiO_5 .

Правило электростатической валентности часто не соблюдается точно, особенно в более сложных соединениях. Паулинг сам считает его приближенным и указывает, что небольшие отклонения от него должны существовать. В диопside некоторые атомы кислорода связаны с двумя атомами кремния и кроме того еще с двумя атомами кальция, так что сумма связей составляет $2\frac{1}{4}$. В силиманите, в котором половина атомов алюминия (Al_1) лежит между четырьмя атомами кислорода и половина (Al_{II}) между шестью, атомы кислорода трех сортов: одни соединяют Al_1 с кремнием, при чем сумма связей равна $1\frac{3}{4}$, другие соединяют Al_1 с двумя атомами Al_{II} , при чем сумма снова равна $1\frac{3}{4}$, и атомы кислорода третьего типа соединяют Al_1 и Al_{II} с кремнием, при чем сумма равна $2\frac{1}{4}$.

Подобных примеров, конечно, в силикатах можно подобрать весьма много, но в основном предсказание Паулинга, что никогда не будет встречено больших отклонений от этого правила, полностью подтверждается, и каждая новая структура является лишним доказательством правильности этого утверждения. В частности, просмотрев еще раз структуры, описанные в предыдущих параграфах, мы увидим, что во всех случаях сумма связей любого атома кислорода равна приблизительно двум и точно так же сумма связей любого атома фтора или группы (OH) равна единице.

Интересную иллюстрацию к правилу электростатической валентности представляет группа амфиболов. В структуре треполита, изображенной на рис. 9, имеются положения (помеченные A , A'), возле которых еще много свободного места, достаточного для внедрения в них атомов металла. Если для формулы треполита принять $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$, т. е. ту формулу, которая обычно принималась до анализа Уоррена, то эти положения занимаются одним из атомов Mg. Однако такой атом имел

бы в качестве своих соседей исключительно атомы кислорода, каждый из которых связан с двумя атомами кремния, и это обстоятельство делает такое его положение маловероятным. Критически пересматривая химические анализы амфиболов, Уоррен пришел к заключению, что принятая для них формула является ошибочной. Новая формула, которую он предлагает, $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$, оставляет плоскость, обозначенную AA' , свободной и соответствует значительно лучше анализам этих минералов. В роговых обманках однако кремний частично замещается алюминием, освобождая таким образом часть валентности тех атомов кислорода, которые в чистом tremolite связаны с двумя атомами кремния; это приводит к тому, что в таких роговых обманках положения, обозначенные A , уже могут быть заполнены атомами металла; и действительно, Уоррен находит, что при замещении кремния алюминием общее количество атомов металла в единичной ячейке возрастает от 14 до 16, при чем пустоты A , A' заполняются натрием и калием. В оригинальной работе Уоррена эти вопросы рассмотрены весьма подробно.

Правило электростатической валентности Паулинг обосновывает тем, что оно помещает анионы в положения, характеризующиеся большим положительным кулоновским потенциалом. Это правило однако столь же хорошо интерпретируется и в фарадеевском представлении, распределяющем энергию решетки по всему пространству между атомами и заменяющем конкретные ньютоновские силы, действующие между точечными зарядами, на „силовые трубы“, исходящие от положительных зарядов и заканчивающиеся на отрицательных. Существование этих силовых трубок определяет наличие энергии в пространстве между атомами; чем ниже это количество энергии на одну молекулу, тем устойчивее будет структура. Так как количество силовых трубок исходящих из каждого атома, определяется валентностью—зарядом этого атома, то энергия, представленная этими трубками, может быть уменьшена только путем наибольшего возможного сокращения их длины. Если правило электростатической валентности имеет место, то это и значит, что силовые трубы, исходящие из каждого атома, положительного или отрицательного, заканчиваются на соседнем атоме, и электростатическая энергия таким образом достигает наименьшего значения. Если это правило не соблюдается, то силовые трубы растянутся от исходного атома к другому, не являющемуся его ближайшим соседом, что таким образом увеличивает их длину и одновременно и потенциальную энергию. Поскольку правило вообще соблюдается, можно себе представить каждую группу атомов кислорода вокруг данного атома металла как оконтуривающую некоторую часть пространства со своею собственною замкнутою системою силовых линий, расчерчивающих ее в электростатическое поле. Эти поля должны по возможности меньше перекрывать друг друга,

и, следовательно, группы предпочтительно имеют один или два, но не три общих атома.

Приписывая числовое значение каждой линии связи, мы предполагаем, что атом кремния обладает четырьмя положительными зарядами. Это едва ли верно, и рентгеновские измерения дают основание считать (что также может быть выведено из рассмотрения внутриатомной структуры), что связь между кремнием и кислородом не является вполне полярной. Это обстоятельство однако не оказывает влияния при вычислении электростатической валентности, поскольку группа SiO_4 , как целое, четырехвалентна, и потому из ее симметрии следует, что на каждом ее кислородном атоме должно заканчиваться число силовых линий, в точности отвечающее одному электрону. Таким образом, вне зависимости от характера внутреннего строения группы SiO_4 , на каждом из ее кислородных атомов всегда должно сходиться от других катионов столько связей, чтобы сумма их электровалентностей равнялась единице.

В качестве примера применения своих правил Паулинг предсказывает в своей работе особенности структуры трех форм Al_2SiO_5 : кианита, силиманиита и андалузита. Применяя „правило экономичности“, он заключает, что вокруг каждого атома алюминия должно быть четыре атома кислорода, разделенных каждый между двумя алюминевыми октаэдрами и одним кремниевым тетраэдром, и два атома кислорода, разделяющиеся одновременно четырьмя октаэдрами. Для обоих типов кислородных атомов сумма связей валентности равна двум, и принцип электростатической валентности таким образом соблюден. Паулинг отмечает, что структура, первоначально данная Джексоном и Тейлором для сложного триклинического кианита, является весьма неправдоподобной, так как она не подчиняется этим правилам. Необходимо отметить однако, что эта ошибка является достаточно очевидной из общего представления об ионных структурах, поскольку Джексон и Тейлор не заметили, что их параметры приводили к общности грани силикатного тетраэдра и алюминьевого октаэдра, и тем самым заставляли Al и Si почти соприкасаться друг с другом. На основании изучения ставролита Нарай и Тейлор пришли позже к более вероятной структуре кианита, а вскоре Тейлору удалось проанализировать также силиманиит и андалузит, и теперь возможно все эти структуры сравнить с предсказанными Паулингом. Ни в одном из случаев эти предсказания не оправдываются полностью, хотя кианит подходит к ним ближе всего. В кианите атомы кислорода связаны либо с кремнием и двумя атомами алюминия, либо с четырьмя атомами алюминия, как это и предполагал Паулинг. Однако только вокруг двух (из 4-х) атомов алюминия четыре атома кислорода принадлежат к первому и два ко второму типу; вокруг третьего Al это отношение равно 5:1 и вокруг четвертого оно равно 3:3.

В силлиманите и андалузите группы вокруг половины атомов алюминия оказались в первом — четверные и во втором — пятерные. Таким образом, за исключением случаев наиболее простых соединений, существует так много возможностей, что предсказание точных форм группировки на основании одного принципа электростатической валентности все еще должно считаться весьма затруднительным.

Самая замечательная часть работы Паулинга о ионных кристаллах посвящена рассмотрению причин существования определенных типов силикатов и невозможности существования других. Так, он отмечает, что в силикатах, содержащих только двувалентные катионы, подобные магнию и железу, отношение кислорода к кремнию ни в одном из случаев не превышает 4:1. Так как оба указанных двувалентных катиона окружены каждый шестью атомами кислорода, то какой-либо атом кислорода, не связанный с кремнием, для удовлетворения правилу электростатической валентности, должен быть окружен шестью атомами металла, т. е. шестью октаэдрами с общими не только ребрами, но и гранями. Такого рода структура (тип хлористого натрия), возможная при ионах с единичным зарядом, для всех других ионов по правилу (4) крайне неустойчива и соответственно маловероятна. Отсюда Паулинг делает заключение, которое подтверждается экспериментом, что для этих двувалентных металлов будут существовать только орто-силикаты и метасиликаты. Дополнительные атомы кислорода могут быть введены лишь в виде одновалентной группы OH, соединенной уже только с тремя атомами металла, что мы и видим в ряде хондродита. Путем аналогичных рассуждений Паулинг показывает, что в калиево-глиноземистом силикате пространственно невозможны алюминиевые октаэдры, так как это привело бы к тому, что по крайней мере четыре калиевых многогранника имели бы общую вершину с кремниевым тетраэдром и алюминиевым октаэдром. Отсюда следует, что в таких соединениях, как полевые шпаты, алюминий всегда будет внутри четверной группы, и далее, что силикаты щелочных металлов не могут обладать отношением $Al^{3+} : R^{1+}$ меньшим 1:1.

Хотя отклонения от правила электростатической валентности, которые были установлены, указывают на то, что нельзя основывать слишком подробные предсказания на жестком применении этого правила, однако не может быть сомнения в правильности таких заключений, больше, чем в первом приближении, столь важном при расшифровке любой структуры. Для того чтобы упаковка, состоящая из кислорода, кремния и металла, обладала устойчивостью, характерной для силикатов, в ней должно содержаться достаточное количество малых высокозарядных ионов, которые крепко связывают структуру, и не должно быть слишком значительного числа крупных катионов с малыми зарядами. Общие правила, предложенные

Паулингом для таких структур, позволяют внести в это представление особую четкость и наглядность.

13. Заключение. Обзор силикатов

Основной признак, отличающий силикаты как класс от других неорганических соединений, может быть вкратце выражен следующим образом. В типичной неорганической соли такие атомы, как фосфор, сера, хлор, образуют с кислородом дискретные группы (PO_4)³⁻, (SO_4)²⁻, (ClO_4), и эти группы — кислотные радикалы,—перекладываясь с ионами металла, образуют решетку соли. Существуют более сложные группы, как (S_2O_7)²⁻, но и такие группы представляют собой всегда разобщенные (дискретные) единицы в структуре. Силикаты отличаются от таких укладок из атомов металла и кислотных радикалов в том отношении, что в них группы (SiO_4) могут быть и не дискретными, но соединяться друг с другом в кремнекислородные комплексы с бесконечным распространением в пространстве. Именно эта черта обуславливает разнообразие силикатных структур, и она же определяет ту „костяковую“ роль, которую играет кремний в неорганическом мире, подобно роли углерода в органической химии. В отличие от типичной органической связи углерод — углерод, связь между двумя атомами кремния в костяках силикатов всегда осуществляется посредством промежуточного атома кислорода. Кремний обладает способностью образовывать с кислородом такие группы, которые можно назвать кислотными радикалами, распространенными бесконечно в одном, двух или трех измерениях. В этом отношении кремний занимает промежуточное положение между атомами P, S, Cl, которые дают с кислородом дискретные замкнутые кислотные радикалы, и металлами Mg, Al, которые с кислородом образуют сплошные непрерывные ионные решетки. Алюминий играет двойную роль, замещая во многих минералах то кремний, то магний, и мы таким образом имеем непрерывное изменение свойств в соответственной строке периодической таблицы (Mg — Al — Si — P).

Кроме бесконечных кислотных радикалов кремний образует простую группу (SiO_4)⁴⁻ в ортосиликатах, а иногда и более сложные замкнутые группы. В этих случаях мы можем мыслить решетку построенною из дискретных кислотных радикалов и ионов металла, подобно другим неорганическим солям. Однако характерною чертой химии кремния, как сказано, является именно существование кислотных радикалов с бесконечным распространением в пространстве. Это обстоятельство объясняет те трудности, которые в прошлом так часто встречались при написании формул силикатов. Современные орто-, мета- и т. д. структурные формулы подразумевают представление об определенном пространственном распространении кремнекислородных групп.

Это напоминает стереохимию органических соединений, хотя основные черты построения и совершенно различны.

Во всех структурах, которые были проанализированы, кремний находится внутри правильной группы из четырех атомов кислорода. Расстояние между кремнием и кислородом равно $\sim 1,62 \text{ \AA}$, а между центрами кислородов $2,6 \text{ \AA}$. Количественные рентгеновские измерения показывают, что с кремнием связано большее количество электронов, а с кислородом меньшее, чем было бы в том случае, если бы заряд кремния в точности равнялся $+4e$ и кислорода $-2e$. Поскольку, однако, во всех силикатах мы имеем всегда дело в качестве структурной единицы лишь с целой группой SiO_4 , то внутреннее строение самой группы до некоторой степени отходит на второй план. Вся группа ведет себя так, как если бы заряд $-4e$ был равномерно распределен между четырьмя атомами кислорода, и эти атомы кислорода, наравне с другими атомами кислорода, не связанными с кремнием, подчиняются тому общему правилу, что приблизительное расстояние между центрами кислорода равно $2,7 \text{ \AA}$.

В ортосиликатах группы SiO_4 независимы. В других силикатах сочленение групп SiO_4 осуществляется посредством одного общего двум группам атома кислорода (общие вершины тетраэдров), и по этому принципу построены все сложные кремнекислородные группы. Атом кислорода, вошедший подобным образом в состав двух групп, обладает малым остаточным притяжением по отношению к другим атомам. Это можно рассматривать как результат уравновешивания электростатической валентности — двойной заряд атома кислорода полностью нейтрализуется силовыми линиями, исходящими от двух атомов кремния, лежащих по обе стороны от него. Впрочем, как выше указано, мы можем рассматривать эти связи $\text{Si}-\text{O}$ гомеополярными, сходными с таковыми в органических соединениях, внешнее же поле и в этом случае остается тем же. Атомы кислорода, связанные с двумя атомами кремния, не имеют остаточной валентности, тогда как те, которые связаны только с одним атомом кремния, ведут себя так, как если бы они обладали зарядом $-e$, и единичные заряды в этих атомах кислорода нейтрализуются металлическими ионами наряду с зарядами на других ионах $\text{O}^{\prime -}$, $\text{OH}^{\prime -}$, $\text{F}^{\prime -}$.

Можно выделить следующие типы кремнекислородных комплексов, отличающиеся по своему пространственному расположению, но все образованные сцеплением простых ортосиликатных групп SiO_4 .

а) Замкнутые дискретные группы, соответствующие формулам $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, $(\text{Si}_5\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{8-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$. Примерами являются пары сочлененных тетраэдров в диортосиликатах и шестерки тетраэдров в кольцах берилла. Такие группы можно рассматривать как комплексные кислотные радикалы, которые

перекладываются в решетке с атомами металла, совершенно подобно неорганическим солям.

b) Кремнекислородные цепочки, которые мы находим в пироксенах и амфиболах. Наиболее простою из возможных форм является пироксеновая цепь из вытянувшегося в бесконечную прямую линию ряда сочлененных тетраэдров, каждый из которых разделяет два своих атома кислорода с соседними тетраэдрами; она имеет состав $(\text{SiO}_3)^{2-}$.¹ В амфиболах имеет место дальнейшая конденсация цепочек в $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ путем бокового сочленения двух пироксеновых цепей; этот процесс конденсации, будучи бесконечно продолжен, привел бы к тому типу спеления, который характеризует следующий тип.

c) Кремнекислородные слои, которые, как мы предполагаем, характеризуют чешуйчатые слюдоподобные минералы. Так как в них три кислорода каждой тетраэдрической группы разделены с другими группами и свободным остается только четвертый, то отношение кислорода к кремнию выражается формулой $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

d) Трехмерная кремнекислородная „вязь“, прототипами которой являются модификации кремнезема с нейтральною формулой SiO_2 . Махачки отметил первый, что если в такой „вязи“ произвести частичное замещение кремния алюминием, то мы получим трехмерную же „вязь“, но уже отрицательно-заряженную, которую можно рассматривать как бесконечный кислотный радикал и в которую могут вставляться металлические катионы. Наиболее замечательным примером „вязанных“ решеток служат цеолиты, в которых „вязь“ остается неизменною при замещении одного металлического иона другим и при изменении содержания воды.

Это последовательное пространственное распространение кремнекислородных комплексов соответствует последовательному уменьшению отношения кислорода к кремнию, как то показывает схема:

SiO_4	ортосиликатная группа
Si_2O_7	составная группа
SiO_3	цепочка
Si_2O_5	слой

SiO_2 или $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ трехмерная „вязь“

Эти основные кремнекислородные группы связываются между собою металлическими атомами, которые при этом сами попадают внутрь более или менее правильных групп из кислородных атомов. Как общее правило, металлы, обладающие небольшим ионным радиусом, окружаются и меньшим количеством атомов кислорода, и соответственная группа является более правильной по форме. Однако в различных кристаллах тип группи-

¹ В расчете на один атом Si.

ровки вокруг атомов какого-либо металла несколько варьирует, поскольку необходимо приспособление их к отличающимся значительной жесткостью основным кремнекислородным комплексам. Для некоторых металлов, особенно часто встречающихся в силикатах, эти группы настолько правильны, что является удобным рассматривать их как единицы структуры вместе с тетраэдрическими группами вокруг Si, и тогда всю силикатную структуру можно изобразить как сочетание правильных полиэдров при помощи общих вершин, ребер и граней (Паулинг). Однако для других катионов, в частности Na^+ , Ca^{++} , K^+ , группы настолько неправильны, что теряют свою индивидуальность. Наиболее общим описанием структур поэтому является представление о кремнекислородных комплексах, которые сближаются таким образом, что крупные кислородные атомы сходящихся тетраэдров образуют друг с другом новые, более или менее правильные группы. В эти последние и попадают те атомы металла, которые цементирует всю структуру.

Во всех комплексных группах кремний может частично замещаться алюминием, и отнесение силикатной структуры к одному из перечисленных выше типов в значительной степени определяется условием, будем ли мы считать алюминий внутри тетраэдрической группы эквивалентным кремнию или нет, и таким образом разграничение типов несколько произвольно.

Основным принципом изоморфных замещений в силикатах является обязательное постоянство количества атомов кислорода (включая атомы фтора и группы OH) в элементарной ячейке. Изменение состава происходит путем замещения Si через Al; Al, Mg, Fe друг с другом; Na через Ca и т. д. При анализе силиката атомный состав его следует выражать, кладя в основание постоянное количество атомов кислорода, характерное для данного структурного типа. Этот принцип необычайно упростил истолкование химических анализов силикатов и, главное, сравнение их между собою. Большое значение кислорода при выражении атомного состава совершенно недооценивалось до тех пор, пока не был применен рентгеновский анализ, хотя оно является простым следствием того факта, что крупные атомы кислорода занимают в силикатах почти весь объем и недостаток места не позволяет прибавить атомы кислорода в элементарную ячейку; удаление же некоторых из них привело бы к разрушению основных правильных группировок. Подобные соображения позволили автору в 1927 г. предложить точку зрения на силикаты, как на структуры, имеющие постоянное количество атомов кислорода в элементарной ячейке, при постоянном числе мест для металла и кремния, при чем эти места могут быть заняты последними в различных относительных количествах при условии лишь балансирования валентностей. Эта точка зрения была полностью подтверждена последующими работами.

Силикаты представляют собою укладки из атомов кремния, кислорода и металла, которые занимают, как кристаллические структуры, промежуточное положение между металлическими окислами и неорганическими солями. Выделение из них кремне-кислородных комплексов и сопоставление последних с кислотными радикалами — до некоторой степени произвольно, но, можно думать, вполне оправдывается удобством описания. Произвольность этой точки зрения увеличивается двойственную ролью алюминия, который может замещать как кремний, так и двувалентные металлы. Несомненно, мы можем с равным правом кремний соединить в одну группу с атомами металлов и рассматривать всю структуру как упаковку кислородных атомов с постоянным расстоянием между центрами соседних атомов кислорода, равным приблизительно $2,7\text{\AA}$, в промежутках которой рассеяны атомы металла и кремния. Однако, повидимому, кремне-кислородная связь существенно отлична от простой электростатической связи между металлом и кислородом, и это обстоятельство оправдывает точку зрения на кремне-кислородные комплексы, как на элементарные кирпичи-единицы, упаковка которых вместе с атомами металла и приводит к общей структуре силиката. Лишь более редко в структуре могут оказаться атомы кислорода, не связанные с кремнием, при чем обычно подобный атом кислорода входит в группу OH, которая часто целиком замещается на равновеликие атомы фтора. Электростатические связи, с помощью которых различные кремне-кислородные комплексы координируются друг с другом, сводятся к связям между металлическими катионами, с одной стороны, и теми атомами кислорода, которые в самом комплексе связаны только с одним атомом кремния, с другой; атомы кислорода, связанные с двумя атомами кремния, почти не имеют остаточного поля валентности.

В характере упаковки многие черты являются простым результатом очевидного требования, чтобы расположение атомов отвечало наименьшей потенциальной энергии и наибольшей устойчивости структуры. В первых попытках автора проанализировать эти сложные неорганические структуры, в которых они рассматривались как упаковки больших ионов кислорода с малыми ионами металла и кремния в промежутках, предполагалось, что минимальная потенциальная энергия достигается наиболее равномерным распределением катионов в кислородном комплексе, особенно тех из них, которые обладают большими зарядами. В соответствии с этим наиболее вероятными мы считали такие структуры, которые не концентрируют положительные ионы в слишком тесные участки решетки. Паулинг развел более точный и изящный способ выражения этого принципа в виде правила уравновешивания электростатических валентностей. Интерпретация этого правила в самом широком смысле сводится к тому, что положительные ионы рассеяны между

отрицательными ионами таким образом, что во всей структуре осуществляется уже местная нейтрализация электрических зарядов. Это может быть выражено иначе так, что силовые трубы, которые тянутся от катиона к аниону и число которых определяет собою соответствующий электрический заряд, а длина пропорциональна свободной энергии, должны заканчиваться на ближайших соседях. Наибольшее возможное расстояние катионов выражается Паулингом, как тенденция соответственных полидров связываться друг с другом вершинами и ребрами, но не гранями. Он показал, сколь большую помощь могут оказать эти два допущения при выяснении вопроса, почему существуют определенные силикаты и не существует других, давая легкий и удобный способ оценки относительной устойчивости различных структур.

Если изготовить модель структуры силиката со связями, соединяющими атомы кислорода (фтора или OH) с атомами металла или кремния, то становятся видны некоторые черты, которые производят поразительное впечатление механической устойчивости и равновесия между противодействующими силами. Правильность группировки атомов кислорода вокруг атомов металла была уже рассмотрена; в равной мере интересно рассмотреть группировку атомов металла и кремния вокруг каждого атома кислорода. Атом кислорода находится обычно между двумя, тремя или четырьмя „катионами“. Если он лежит между двумя атомами, которые в таком случае являются или оба атомами кремния или же один из них атомом кремния, а другой атомом подобным алюминию или бору, то обе связи лежат примерно на одной прямой. Если атом кислорода лежит между тремя атомами и если принять во внимание относительную силу связей, то мы увидим, что три связи образуют приблизительный „треугольник сил“. Силы отталкивания между атомами кислорода, выражающиеся в соответственной их „упаковке“, а также жесткость групп SiO_4 несколько изменяют это равновесие, но все же оно остается характерною чертой структуры и оказывает большую помощь при анализе. Однако следует отметить, что атом фтора или группа OH часто находятся в таком положении, что все их связи лежат в одной полу сфере; это, быть может, является следствием того обстоятельства, что здесь „упаковочное условие“ доминирует над более слабыми связями, но возможно также объяснение за счет легкой поляризуемости как группы OH, так и атома F. Расположение связей вокруг каждого аниона является таким образом одинаково как результатом пространственного рассеяния катионов, так и результатом разделения минимального количества анионов между соседними катионами, т. е. правила электростатической валентности. Оба эти принципа являются в сущности только различными способами выражения стремления стабильной конфигурации к форме с наименьшей потенциальной энергией. Они

отвечают двум способам рассмотрения равновесия механических систем, как определяющегося либо балансированием противодействующих сил, либо возникновением конфигураций, которые обладают минимальной потенциальной энергией.

Я хотел бы выразить благодарность моим товарищам по работе, Весту и Тейлору, за помощь при изготовлении диаграмм для этой статьи. Я хотел бы также отметить, что те новые взгляды, изложению которых посвящена эта работа, в значительной мере принадлежат тому целому ряду лиц, совместно с которыми происходила моя работа. Новые точки зрения в большинстве случаев нашли свое выражение в соответствующих опубликованных работах этих авторов; некоторые, однако, являются результатом совместной дискуссии. Особенную признательность я должен выразить моим прежним и настоящим сотрудникам и ученикам Захариасену, Уоррену, Нарай, Махачки, Весту и Тейлору.

ЛИТЕРАТУРА

1. β-Кварц. Bragg W. H. a. Gibbs, R. E. Pr. Roy. Soc. A, 109, 405, 1925.
2. β-Кварц. Wyckoff, R. W. G. Am. J. Sci. 11, 62, 1926.
3. β-Кристобалит. Wyckoff, R. W. G. Am. J. Sci. 9, 448, 1925.
4. β-Тридимит. Gibbs, R. E. Pr. Roy. Soc. A, 113, 351, 1926.
5. α-Кварц Gibbs, R. E. Pr. Roy. Soc. A, 110, 443, 1926.
6. Циркон. Vegard, L. Norske Vid. Akad. Skr. 1925; Phil. Mag. 1926, 115; Z. Krist. 67, 482, 1928.
7. Циркон. Binks, W. Min. Mag. 31, 176, 1926.
8. Циркон. Wyckoff, R. W. G. Z. Krist. 66, 73, 1927.
9. Оливин. Bragg, W. L. и Brown, G. B. Z. Krist. 63, 538, 1926.
10. Гранат. Menzer. G. Z. Krist. 63, 157, 1926; 69, 300, 1928.
11. Берилл. Bragg, W. L. a. West, J. Pr. Roy. Soc. A, 111, 691, 1926.
12. Хризоберилл. Bragg, W. L. a. Brown, G. B. Pr. Roy. Soc. A, 110, 34, 1926; Z. Krist. 63, 122, 1926.
13. Монтличеллит. Brown, G. и West, J. Z. Krist. 66, 154, 1927.
14. Фенакит. Bragg, W. L. Pr. Roy. Soc. 113, 642, 1927; Bragg, W. L. a. Zachariasen, W. H. Z. Krist. 72, 518, 1930.
15. (The Structure of Certain Silicates). Bragg, W. L. a. West, J. Pr. Roy. Soc. 114, 450, 1927.
16. (The Structure of Silicates). Bragg, W. L. Pr. Roy. Inst. 121, 1927.
17. Группа хондродита. Taylor, W. H. a. West, J. Pr. Roy. Soc. A, 117, 517, 1928.
18. Группа хондродита. Penfield a. Howe, Z. Krist. 23, 78, 1894; Geiger, P. Geol. Unders. Arsdok., 20, 4, 1926; Larsen, E. S. Vaaler, L. H. a. Beriman, H. Amer. Min. 13, 350, 1928.
19. Норбергит. Taylor, W. H. a. West, J. Z. Krist. 70, 461, 1929.
20. Диопсид. Warren, B. a. Bragg, W. L. Z. Krist. 69, 168, 1928.
21. Силлиманит и муллит. Taylor, W. H. Z. Krist. 68, 503, 1928.
22. Муллит. Wyckoff, R. W. G. Am. J. Sci. 11, 459, 1926.
23. Топаз. Pauling, L. Pr. Nat. Acad. Sci. 14, 603, 1928.
24. Топаз. Alston, N. A. a. West, J. Pr. Roy. Soc. A, 121, 358, 1928; Z. Krist. 69, 149, 1928.
25. Тип полевого шпата. Machatschki, F. C. Min. A, 1928, 97.
26. Слюдя. Mauguin, C. C. t. 186, 879, 1131, 1928.

27. Ультрамарин. Jaeger, F. M. Akad. Amsterdam Versl. 32, 1929; Trans. Faraday Soc. 25, 320, 1929.
28. Ионные радиусы. Wasastjerna, J. Soc. Fenn. Comm. 1, 38, 1923.
29. Ионные радиусы. Goldschmidt, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Pt. VII, Oslo, 1926.
30. Ионные радиусы. Pauling, L. J. Am. chem. Soc. 49, 765, 1927.
31. Атомные радиусы. Bragg, W. L. Phil. Mag. 40, 169, 1920; 2, 258, 1926.
32. Тремолит. Warren, B. Z. Krist. 72, 42, 1929.
33. Амфибол. Warren, B. Z. Krist. 72, 493, 1929.
34. Формулы амфиболов. Gossner, B. Z. Krist. 60, 368, 1924; W. Kunitz, N. Jb. Min. 60, A, 171, 1929.
35. Асбест. Anderson, H. V. a. Clark, G. L. Ind. Eng. Chem. 24, 924, 1929.
36. Ионные кристаллы. Pauling, L. Sommerfeld-Festschrift, Leipzig, 1928; Journ. Am. Chem. S. 51, 1010, 1929.
37. Кианит. Náray-Szabó, St. Taylor, W. H. a. Jackson, W. W. Z. Krist. 71, 117, 1929; Pr. Roy. Soc. A, 119, 132, 1929.
38. Ставролит. Náray-Szabó, St. Z. Krist. 71, 103, 1929.
39. Кианит и ставролит. Cardoso, G. M. Ber. Sächs. Ges. 80, 165, 1928.
40. Брукит. Pauling L. a. Sturdivant, J. H. Z. Krist. 68, 239, 1928.
41. Мелилит. Warren, B. Z. Krist. 74, 131, 1930.
42. Формулы группы мелилита. Bergman, H. Am. Min. 14, 389, 1929; Schäfer, W. T. Bull. Min. Eng. 610, 109, 1916.
43. Формула турмалина. Machatschki, F. Z. Krist. 70, 211, 1929.
44. Анальцим. Taylor, W. H. Z. Krist. 74, 1, 1930.
45. Анальцим. Gruner, J. W. Z. Krist. 68, 363, 1928.
46. Андалузит. Taylor, W. H. Z. Krist. 71, 205, 1929.
47. Полевой шпат. Schiebold, E. Trans. Faraday Soc. 25, 334, 1929; Fort. der Min. 14, 62, 1930.
48. Тортвейтит. Zachariasen, W. Z. Krist. 73, 1, 1930.
49. Тортвейтит. Gossner, B. a. Mussgnug, F. C. Min. A, 1, 1, 1929.
50. Титанит. Zachariasen, W. Z. Krist. 73, 7, 1930.
51. Бенитоит. Zachariasen, W. Z. Krist. 74, 139, 1930.
52. Кордиерит. Gossner, B. a. Mussgnug, F. N. Jb. Min. A, 1928, 216.

ДОПОЛНЕНИЯ

(Сентябрь 1931 г.)

1. С тех пор как был написан этот обзор, наши познания в области строения силикатов были расширены интересными данными, которые вкратце приведены ниже.

Уоррен определил структуры ромбических пироксенов и амфиболов и выяснил их взаимоотношение со структурой моноклинных членов этого семейства. Анализы хлоритов (Паулинг) и серпентина (Уоррен и автор) позволили построить общую схему строения всего ряда близко родственных минералов, в которой моноклинные и ромбические пироксены и амфиболы, тальк, пирофиллит, слюды и известковые слюды, хлориты, каолинит и серпентин тесно связаны между собою как по формулам так и по своей структуре.

Паулинг определил значительное число структур, в том числе натролит, сколецит, скаполит, дэвин, канкринит и содалит, остав которых представляет собою вязь из тетраэдрических групп состава $(Si, Al)O_2$, в полостях которой размещаются

металлические ионы и вода, а в некоторых случаях и другие атомы и радикалы.

Тейлор и Нэрэй-Шабб определили строение апофиллита, который относится иногда к цеолитам, но отличается от последних весьма существенными чертами.

Этот анализ, помимо того, что он вскрыл истинную природу этого соединения, интересен также тем, что выясняет положение в структуре атомов водорода.

В нижеследующем кратком обзоре для каждого соединения дается только идеальная формула, основанная на количестве эквивалентных атомов в единичной ячейке, по вопросам же изоморфного изменения состава приходится отсыпать к оригинальным работам.

2. Моноклинные и ромбические пироксены и амфиболы. Структуры диопсида $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (моноклинный пироксен) и tremolита $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ (моноклинный амфибол) были описаны выше. Структура энстатита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ (ромбический пироксен) тесно связана со структурой диопсида. Их взаимная связь иллюстрируется рис. 25, который взят из работы Уоррена и Моделя (1).

Верхняя диаграмма — структура диопсида — повторяет рис. 7 этого обзора. Она представляет собой проекцию на грань (010), при чем кремнекислородные цепочки параллельны оси c . Нетрудно заметить, что по обе стороны плоскости BB' атомы кислорода и кремния располагаются почти точно в положениях, отвечающих плоскости скользящего отражения, перпендикулярной к плоскости чертежа с трансляцией, равной $b/2$. Так, в частности, эта плоскость переместила бы кремний 0,09 в 0,41, если положения этих двух атомов несколько сместить в направлении c так, чтобы их проекции оказались друг против друга. Уоррен и Модель показали, что в энстатите эта плоскость скользящего отражения существует на самом деле, так что участки структуры с правой и левой стороны от BB' представляют собой взаимное отражение со скольжением на отрезок $b/2$. В результате такого развития структуры диопсида кристалл становится ромбическим, и новая ось a энстатита почти равняется удвоенной оси a диопсида, будучи более точно удвоенным расстоянием a' между двумя линиями BB' рис. 25. Прочие оси почти не изменяются, как показывают следующие данные.

Диопсид (моноклинный) C_{2h}^6

$$\begin{aligned} a &= 9,71 \text{\AA} & a' &= 9,34 \text{\AA} \\ b' &= 8,89 \text{\AA} & c &= 5,24 \text{\AA} \\ c &= 5,24 \text{\AA} & \beta &= 74^\circ 10' \end{aligned}$$

Энстатит (ромбический) V_h^{15}

$$\begin{aligned} a &= 18,20 \text{\AA} \\ b &= 8,87 \text{\AA} \\ c &= 5,20 \text{\AA} \end{aligned}$$

Таким образом энстатит, подобно диопсиду, характеризуется бесконечными цепочками из кремнекислородных тетраэдров, параллельными осями с и соединенными между собою боковою

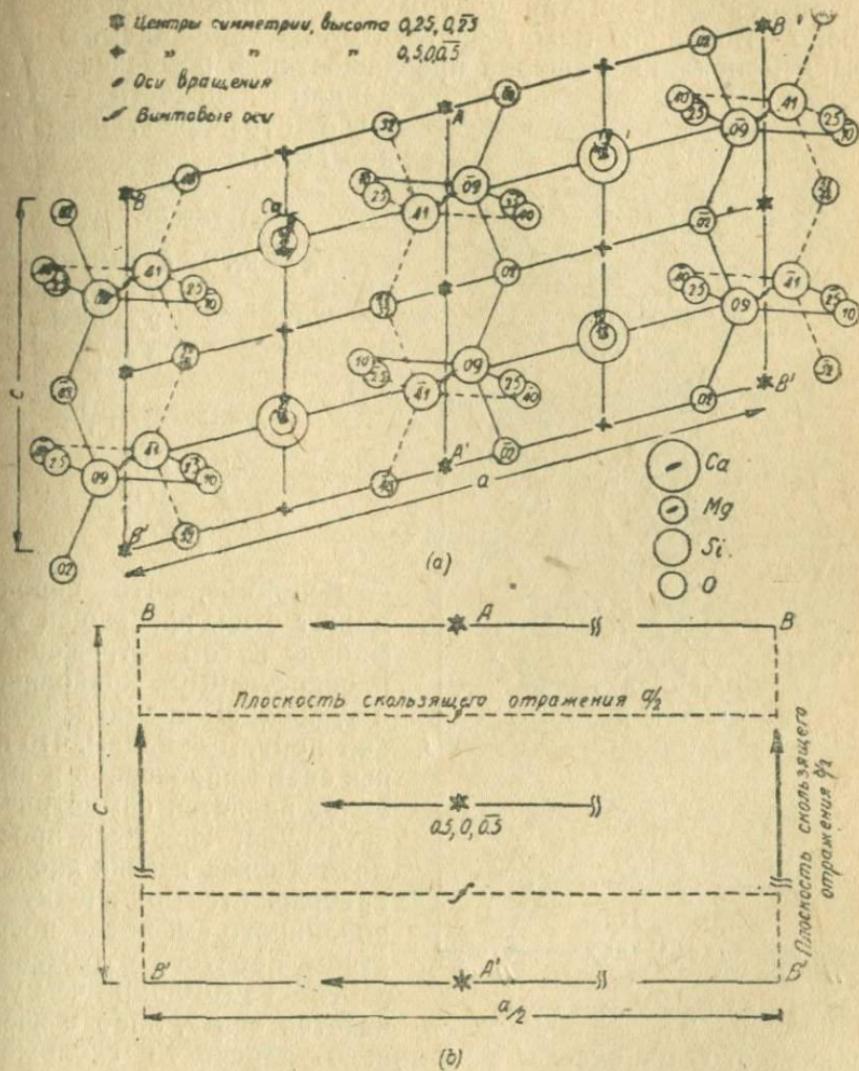


Рис. 25. Соотношение между структурами диопсида и энстатита. Из элементарной ячейки последнего V_h^{15} приведена лишь половина, соответствующая единичной ячейке диопсида. Легко видеть, что элементы симметрии и расположение их в сечении AA' тождественны в обеих единичных ячейках (Уоррен и Модель).

связью с помощью двувалентных ионов. Боковые связи почти тождественны в обеих структурах, и единственная разница заключается в том, что в энстатите плоскость скользящего отра-

жения, параллельная (100), через каждый полупериод меняет наклон моноклинной полужачейки и придает таким образом всей структуре орторомбическую симметрию. Взаимоотношение ромбического амфиболя антофиллита $(\text{OH})_2\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}$ (2) с моноклинным амфиболовым тремолитом $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ совершенно подобно отношению между энстатитом и диопсидом. В обоих случаях моноклинная форма превращается в ромбическую введением плоскости скользящего отражения, параллельной (100).

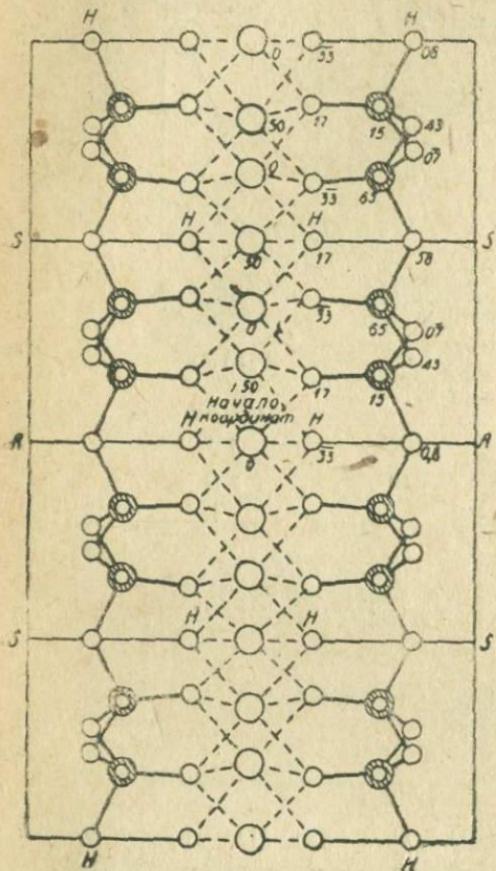


Рис. 26. Схема слюдоподобных структур.

ромбического пироксена с помощью плоскости скольжения (100), при удвоении оси a , и, наконец, в ромбический амфибол обоими превращениями совместно. Если положить $a' = a \sin \beta$, то оси этих четырех типов будут следующие:

Моноклинные

- Пироксен a, b, c
- Амфибол $a, 2b, c$

Тремолит C_{2h}^5

$$\begin{aligned} a &= 9,78 & a' &= 9,40 \\ b &= 17,8 \\ c &= 5,26 \\ \beta &= 73^\circ 58' \end{aligned}$$

Антофиллит V_h^{15}

$$\begin{aligned} a &= 18,5 \\ b &= 17,9 \\ c &= 5,27 \end{aligned}$$

Вспомнив, что пироксен может быть превращен в амфибол путем отражения в плоскости (010), приводящего к удвоению кремнекислородной цепи, мы увидим, что полная схема пироксенов и амфиболов является симметричной четверной. Исходная простая моноклинная ячейка диопсида превращается в ячейку моноклинного амфибола посредством простого отражения в плоскости (010), при чем удваивается ось b , либо в ячейку

Ромбические

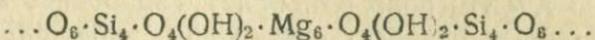
- $2a', b, c$
- $2a', 2b, c$

Уоррен полагает, что эта схема охватывает все случаи истинных пироксенов и амфиболов, разновидности последних же

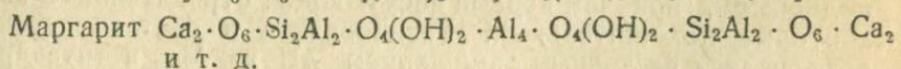
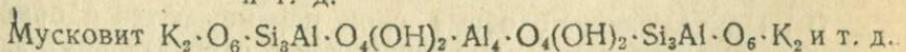
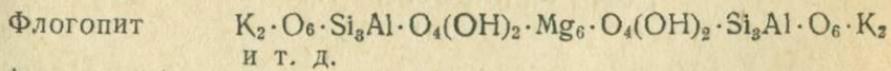
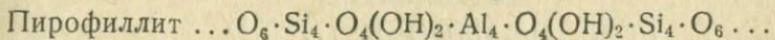
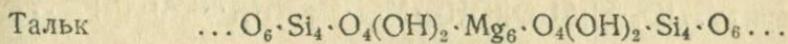
возникают лишь в результате нормальных для силикатов изоморфных замещений одного атома другим. Минералы, подобные волластониту, родонигу и др., которые относятся иногда к пироксенам и амфиболам, повидимому в структурном отношении значительно отличаются от последних.

3. Хлориты (3), каолинит (3), серпентин (5). Тесное взаимоотношение между этими соединениями и слюдами, амфиболами и пироксенами трудно выразить, не прибегая к многочисленным диаграммам. Мы отсылаем читателя к примечанию на стр. 85, устанавливающему взаимоотношение между группой слюд, строение которых дано Паулингом, и группами пироксена и амфиболя. Напомним, что если процесс, превращающий одиночную цепочку пироксена в двойную цепочку амфиболя, повторять далее и далее, то мы и получим из амфиболя слюдообразную структуру. Это можно видеть, сравнивая фиг. 8 и 9, приведенные выше, с рис. 26.

Состав последовательных слоев слюдообразной структуры, изображенной на этом рисунке, считая слева направо, следующий:



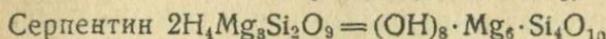
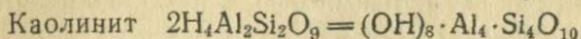
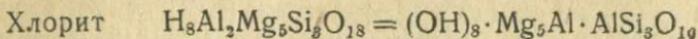
Если в этих слоях часть кремния замещается алюминием, то точно так же, как в амфиболах, получается возможность введения между основаниями тетраэдрических групп соответствующего количества атомов калия или других катионов. Внутри октаэдрических групп можно также заменить Mg_6 через Al_4 , заполняя однако таким образом только две трети соответствующих положений. Эти простые подстановки позволяют Паулингу написать сразу формулы целого ряда минералов:



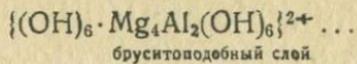
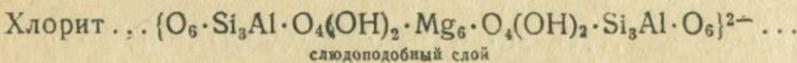
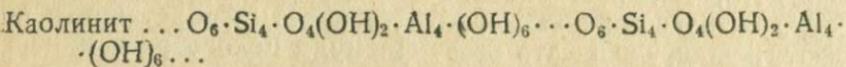
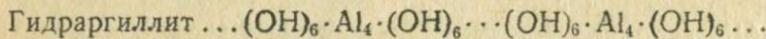
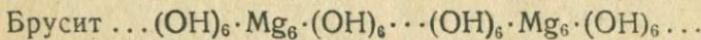
Многоточия в первых двух членах обозначают слои, у которых не имеется прямых связей с атомами двух соседних слоев, и слои связаны друг с другом лишь вторичными остаточными связями. Детальное изучение мусковита было произведено Джексоном и Вестом (4), подтвердившими паулинговскую последовательность слоев и кроме того установившими точно способ взаимного наложения этих слоев. Рентгеноскопическое изучение показало, что моноклинный угол равен $95^{\circ}3'0$ и что этот

угол является результатом наиболее естественного пристраивания друг к другу последовательных слоев.

Формулы хлорита, каолинита и серпентина отличаются от приведенных выше тем, что они содержат значительно большее количество гидроксильных групп.



Паулинг показал, что ключом к разъяснению взаимоотношений между этими структурами и структурами группы слюды является сходство размеров кремнекислородного слоя из сочлененных тетраэдров ($a = 5,03\text{\AA}$, $b = 8,71\text{\AA}$) и слоя также пластинчатой гидроокиси алюминия — гидрагиллита ($b = 5,07\text{\AA}$, $a = 8,65\text{\AA}$). Это сходство и делает возможным особенно легко прокладывать пластинки одной структуры пластинками другой. Аналогичную $\text{Al}(\text{OH})_6$ роль выполняет гидроокись магния — брусит, хотя она и обладает несколько большими размерами ($5,40\text{\AA}$, $9,36\text{\AA}$). Структуры, которые приписываются Паулингом каолиниту и хлоритам, станут понятны, если их изобразить таким же образом, как это мы сделали выше для группы слюд.



В хлорите слюдоподобные слои перемежаются с бруситоподобными, при чем первые несут общий отрицательный заряд, а вторые положительный. Разнообразие в составе хлоритов объясняется частичным замещением Al_3 на Mg_2 в октаэдрических группах и пары Mg (из октаэдрической) + Si (из тетраэдрической) на пару $\text{Al} + \text{Al}$. Эти структурные схемы нуждаются в дальнейшем изучении, но не может быть сомнения в том, что путем подробного анализа они будут удовлетворительно разъяснены именно в этом направлении и одновременно приведут к ясному пониманию того большого количества всякого рода замещений, которые допускаются этой общей схемой.

Весьма интересен случай серпентина. Соответственно формуле для него можно ожидать структуры подобной каолину, поскольку это возможно и геометрически, если в октаэдрических группах заместить Al_2 на Mg_3 . Однако серпентин обладает

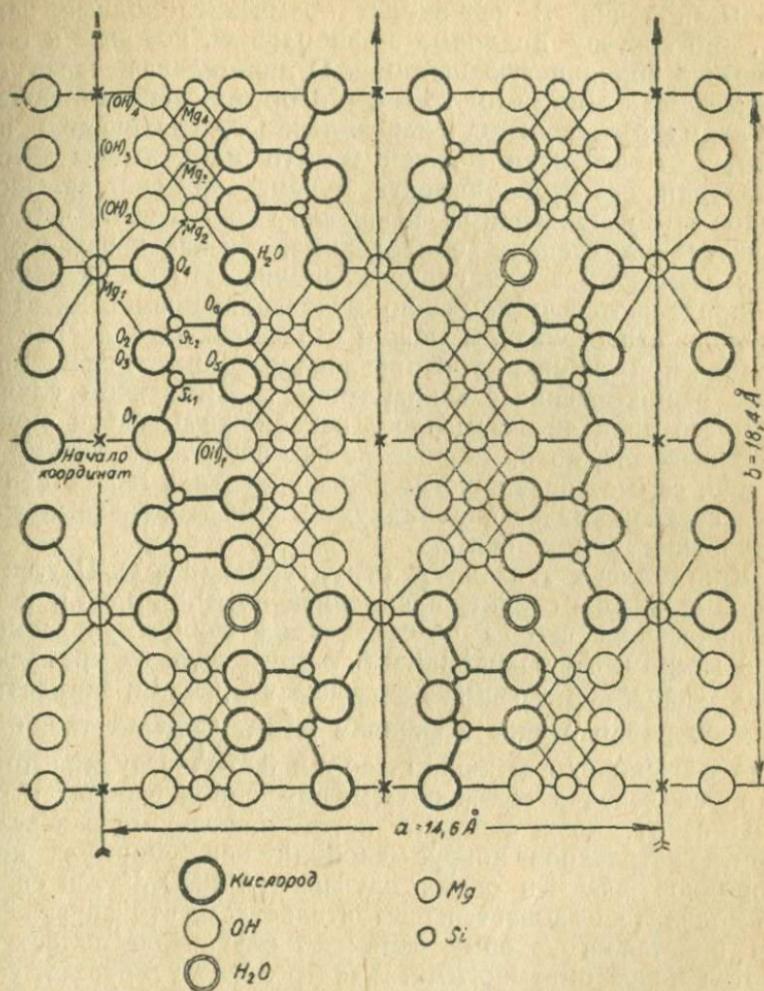


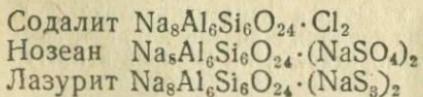
Рис. 27. Проекция структуры хризотила перпендикулярно к c . Утолщенные линии, соединяющие кремний с кислородом, выделяют поперечное очертание кремнекислородной цепи (Уоррен и Брэгг).

волокнистой, а не пластинчатой структурой. Уоррен и автор исследовали хризотил, волокна которого дают диаграмму полного вращения, показывающую, что индивидуальные кристаллы ориентированы во всех направлениях вокруг осей $c = 5.33 \text{ \AA}$, параллельных у всех волокон. Весьма скучные данные рентгенов-

ского анализа все же достаточно хорошо согласуются со структурой, изображенной на рис. 27.

Эта структура, которую необходимо сравнить со структурой амфибола (рис. 9), получается, если внести в последнюю гидроксильные полоски. В нее входят кремнекислородные цепочки Si_4O_{11} , по составу подобные амфибольным, которые и обуславливают ее волокнистую природу. Отличительная черта схемы заключается в том, что точки, которые ограничивают полоски кремний — кислород в направлении b , совершенно произвольны, и эти полоски могли бы быть продолжены в том же направлении, без необходимости в изменении состава. Соответственно этому, диаграммы вращения показывают, что ось b в значительной степени неопределенна, так как и пятна с индексом k размазаны вдоль слоевых линий, в то время как оси a и c определяются чрезвычайно отчетливо. Возможно, что действительно эти структуры можно разделить на полосы с самой разнообразной длиной в направлении b при вполне определенном расположении в направлении a . Во всяком случае до настоящего времени оказывалось невозможным найти монокристалл хризотила, который позволил бы изучить структуру более детально; самые тончайшие волокна хризотила (асбеста) оказываются состоящими из индивидуумов, ориентированных во всех направлениях вокруг оси c .

4. Кристаллы с „вязаною“ структурою (6 и 7). Паулинг дал подробный анализ структуры содалита $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ и показал, что она весьма сходна со структурой группы ультрамарина, данной Егером. Ультрамариновый остов — вязь из кремнекислородных тетраэдров — изображен выше на рис. 16; элементарный куб имеет ребро равное в среднем $9,13\text{\AA}$. Содалит также кубичен, но с несколько меньшим ребром $8,870\text{\AA}$. Паулинг показал, что тип сочленения тетраэдров между собой в обеих структурах одинаков, но в содалите остов сплюснулся в результате поворота тетраэдров вокруг двойной оси. Формула кремнекислородной вязи в обоих случаях $(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^6-$, и сплюснутость содалита вызывается обстоятельством, что другие компоненты кристалла, которые занимают внутренние полости, оказываются менее объемистыми, как то легко усмотреть, сравнивая формулы:



Аналогичную, хотя и не тождественную вязь из тетраэдров Паулинг обнаружил также в случае натролита ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), скаполитов $\{\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl} = \text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{CO}_3)\}$, и для ряда дэвина-канкринита $\{(\text{Na}, \text{Ca})_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})\}$, при чем формы этих остовов находятся в соответствии с симметрией кристаллов

и с размерами осей. Совершенно аналогично ранее описанным структурам во всех остовах, в качестве промежуточных элементов вязи, фигурируют кольца из четырех, шести или восьми тетраэдров, сцепляющиеся между собой всеми вершинами. Прочие компоненты располагаются в обширных пустых полостях.

Весьма интересны расчеты Паулинга в отношении прочности структуры в различных направлениях, поскольку этой прочностью определяются направления спайности. Самыми сильными связями являются несомненно те, которые соединяют Si с Si же или с Al посредством промежуточного кислорода. Паулинг вычислил число этих связей на площадку 100\AA^2 для всех главных плоскостей кристалла и показал, что эта величина действительно наименьшая на наблюдаемых плоскостях спайности.

5. Интересными особенностями отличается апофиллит (8), изученный Тейлором и Нарай. Хотя этот минерал часто относится к цеолитам, но он не обезвоживается так легко и равномерно, и было установлено, что он не является подлинным членом этого семейства. Состав его выражается формулой $\text{KF}\cdot\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot8\text{H}_2\text{O}$, и возникает вопрос, входят ли в структуру целые молекулы воды или, быть может, водород в ней связан с кислородом каким-либо иным способом.

Формула указывает на отношение кремний—кислород, равное Si_2O_5 , характерное для слоев из сочлененных тетраэдров, подобных слоям слюды, в которых каждый тетраэдр разделяет с соседними три кислородные вершины. Такие слои и были найдены в апофиллите, но внутреннее расположение тетраэдров в них оказалось другим. В слюде слои образованы кольцами из шести тетраэдров, тогда как в апофиллите чередующиеся кольца состоят из четырех и восьми тетраэдров, и это расположение находит свое отражение в тетрагональной симметрии кристалла. Активные атомы кислорода (т. е. те, которые в слое связаны только с одним атомом кремния) одного слоя связываются с атомами кислорода другого слоя через посредство атомов кальция.

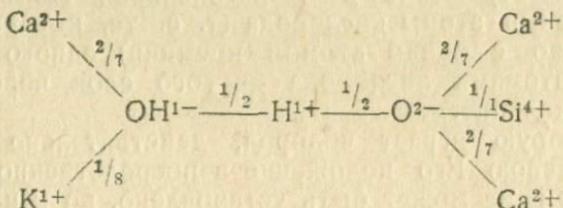
Роль, которую играет водород, действительно оказалась весьма интересною. Его положение непосредственно рентгеновским анализом не может быть установлено, но к нему можно прийти на основании характерных особенностей структуры. Паулинг первый обратил внимание (9, стр. 1373), что помимо обычного в большинстве структур вхождения водорода с кислородом в общую группу $(\text{OH})^-$, которая целиком может быть замещена F^- и вообще ведет себя как одновалентный анион, в некоторых структурах водород появляется в виде вполне симметричного связующего звена между двумя атомами кислорода. В топазе $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$, в гётите Fe_2O_3 , хондродите $\text{Mg}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{F}, \text{OH})_2$ и их аналогах мы имеем первый тривиальный случай группы $(\text{OH})^-$, но в ставролите $\text{H}_2\text{FeAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ правило валентности Паулинга указывает, что мы имеем второй случай, и водород

входит в группы $(\text{OHO})^3-$. Другим примером служит KH_2PO_4 , весьма тщательное изучение которого Вестом показало, что в его решетке каждый атом кислорода группы PO_4 соединен с кислородом соседней группы посредством атома водорода, расположенного симметрично между ними.

В апофиллите входящие в состав формулы $8\text{H}_2\text{O}$ образуют восьмерные группы вокруг атома калия. Каждая из них связана с K^+ и с Ca^{++} , и согласно правилу Паулинга эти связи отвечают в единицах электростатической валентности $\frac{1}{8} + \frac{2}{7}$ (кальций лежит среди 7 атомов). Но кроме K^+ и Ca^{++} ближайшим соседом каждой из $8\text{H}_2\text{O}$ является еще атом кислорода, который из катионов связан с кремнием и двумя атомами кальция.

В единицах электростатической валентности связи этого атома кислорода $1 + \frac{2}{7} + \frac{2}{7} = \frac{11}{7}$ значительно меньше нормального значения 2. Таким образом на предполагаемой молекуле воды сходится некоторое количество свободной валентности, в то время как на атоме кислорода сумма сходящихся валентностей меньше, чем его заряд. Решение заключается повидимому в том, что вокруг K^+ мы имеем не $8\text{H}_2\text{O}$, а $8(\text{OH})^-$, каждый из которых связан с соседним кислородом вторым промежуточным атомом водорода. Атом водорода таким образом в подобных структурах рассматривается как катион, отдающий $\frac{1}{2}$ валентности в каждую сторону, либо просто своим симметричным расположением в структурах между О и OH соответственно уменьшающий заряд каждой из этих частиц. При любом из этих предположений закон электростатической валентности точно соблюдается.

Соответствующее расположение иллюстрируется диаграммой.



Эта координационная схема позволяет объяснить особенности апофиллита по сравнению с прочими цеолитами, разбивая атомы водорода на две группы. (OH)-группа оказывается связывающей одновременно кальций, калий и водород и не может покинуть кристалла в виде молекулы воды, не разрушив при этом структуры.

Таким образом при выводе формулы, соответствующей некоторой координационной структуре, всегда должно считаться с возможностью присутствия в ней по меньшей мере четырех форм комплексов из водорода — кислорода:

- 1) одновалентный анион $(\text{OH})^-$;
- 2) нейтральная молекула воды H_2O ;
- 3) симметрична группа из двух О вокруг катиона Н: О—Н—О;
- 4) подобное же симметричное внедрение водорода между кислородом и гидроксилом: О—Н—ОН.

Обстоятельство, что в апофиллите имеется непосредственная ионная связь между водородом и кислородом из группы SiO_4 , заслуживает особенного внимания. До сих пор не известно ни одного случая непосредственной связи гидроксила $(\text{OH})^-$ с кремнием; этот же чисто ионный способ соединения Н с кремневым кислородом повидимому весьма вероятен и открывает также путь к объяснению до сих пор встречавших затруднение формул H_2CuSiO_4 и $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энстатит. Warren, B. E. a. Modell, D. I. Z. Krist. 75, 1, 1930.
 2. Антофиллит. Warren, B. E. a. Modell, D. I. Z. Krist. 75, 161, 1930.
 3. Хлорит, каолин. Pauling, L. Pr. Nat. Acad. Sci. 16, 578, 1930.
 4. Мусковит. Jackson, W. W. a. West, J. Z. Krist. 76, 211, 1930.
 5. Хризотил, серпентин. Warren, B. E. a. Bragg, W. L. Z. Krist. 76, 201, 1930.
 6. Содаллит и гельвин. Pauling, L. Z. Krist. 74, 213, 1930.
 7. Натролит, скаполит, дэвия. Pauling, L. Pr. Nat. Acad. Sci. 16, 453, 1930.
 8. Апофиллит. Taylor, W. H. a. Náray-Szabó, S. Z. Krist. 77, 146, 1930.
 9. The Nature of the Chemical Bond, Pauling, L. J. Am. chem. Soc. 53, 1367, 1931.
-

Структура силикатов¹

(Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI, XII, 1932, 1933)

1. Введение

Давно известно, что группа минералов, которые можно рассматривать как соли различных кислот кремнезема, а именно так называемые силикаты, представляет самую обширную и наиболее интересную область во всей минералогии. Такое утверждение основывается в значительной степени конечно на том, что уже просто количественно большая часть минералов принадлежит к этой группе и кроме того силикатные минералы являются главными породообразующими компонентами в той части земной коры, которая доступна нашему наблюдению. Они составляют основную массу изверженных и осадочных пород, а также кристаллических сланцев, при чем на долю первой из этих трех групп приходится 95% твердой земной коры (6).

В то время как химия соединений углерода достигла чрезвычайно большой степени совершенства, и в особенности в результате введения стереохимических представлений, химия соединений кремния всегда оставалась далеко позади. Это относилось прежде всего к наиболее простым с физикохимической стороны расплавам и растворам, в которых можно себе представить отдельные изолированные молекулы, и в особенности, до самого последнего времени — к твердым кристаллическим силикатам (7).

Трудность ясного понимания строения силикатов прежде всего определяется обстоятельством, что здесь приходится отказаться от тех методов, которые дали такие хорошие результаты в неорганической химии; в особенности же здесь не применимы методы органической химии. Так, в частности, в силикатах невозможно указать такие узко локализованные реакции, которые вызывали бы представление об определенных, более тесно между собою связанных химических группах-радикалах, поскольку в силикатах всегда происходит полное разрушение всей структуры при попытке воздействия на Si.

Как будет показано далее, это тесно связано с фактом, что характер химической связи в силикатах совсем другой, чем

¹ Перевод Н. В. Белова.

в молекулярных решетках органических соединений (32). Целый ряд оснований говорит в пользу того, что силикаты и алюмосиликаты в общем представляют собою типичные ионные решетки. Пространственные сочетания из кремния и кислорода имеют в них все свойства комплексных анионов, которые насыщаются отдельными металлическими катионами. В первом приближении эти кремнекислородные анионы можно представлять себе построенными из самостоятельных ионов Si^{4+} и O^{2-} , однако связь кремния с кислородом в них может быть и гомеополярной (В. М. Гольдшмидт, 15e). Во всяком случае в сочетании $\text{Si}-\text{O}$ имеет место переход от чисто полярной к неполярной связи, как то можно вывести, например, из рентгенографических данных В. Л. Брэгга, который у Si и O из группы $[\text{SiO}_4]$ для большинства силикатов нашел не $10 + 10$ электронов, что соответствовало бы состоянию полной ионизации, и не $14 + 8$ электронов, что соответствовало бы неионизированному состоянию, но в среднем у него получалось для Si 12,47 электронов, а для O — 8,95 электронов (17b).¹ Ионная природа силикатов легко и непринужденно объясняет факт, что среди силикатов почти совершенно не имеют места случаи изомерии и полиморфии, которые столь часто в органических соединениях.

Таким образом не представляется возможным переносить представление о молекулярном характере силикатных расплавов на строение твердого кристаллического вещества. И точно так же по продуктам химического разложения силикатов (получающимся, например, при обработке последних газами, кислотами и разбавленными растворами) никоим образом нельзя делать выводы о каких-либо „молекулах“ внутри кристаллической структуры (Г. Чермак, Ниггли, 5). Трудность определения строения силикатов большей частью усугубляется еще тем, что во многих случаях они дают твердые растворы не только с аналогично построенным силикатами, но кроме того со многими окислами, как, например, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO , а также с соответствующими гидроокисями, в результате чего стехиометрическая формула сложного силиката во многих случаях и посейчас остается неясною. Остается добавить к этому, что обычно имеют место еще механические примеси и продукты присоединения, и кроме того весьма часто случаи, когда неясно, имеем ли мы дело с субмикроскопическими срастаниями или с настоящими смешанными кристаллами. Этому вопросу в последнее время посвящены важные работы Якоба (24, 25) по строению слюд, которые продолжили то, что уже ранее в этом отношении было получено Малларом.

¹ Этот полуполярный характер связей в группе $[\text{SiO}_4]$ также следует из положения соответствующих инфракрасных собственных частот (Тейлор, 26).

Лишь введение рентгеновского анализа позволило дать удовлетворительное разъяснение строения важнейших силикатов в кристаллическом состоянии. Методы рентгенографии во всех подробностях описаны в литературе много раз (23), так что здесь на них остановиться можно лишь в самых общих чертах. Наличие низкой симметрии, которому характеризуется громадное большинство силикатов, позволяет применять метод порошков лишь в очень небольшом числе случаев. Гораздо вернее ведут к цели и по большей части являются вполне достаточными методы, с одной стороны, Брэгга (27) и, с другой стороны — Шибльда (28), Полянны (29) и Вейсенберга (30). Преимущество брэгговского метода в том, что помимо выявления узловых плоскостей он одновременно с помощью абсолютных измерений интенсивностей позволяет сделать количественные заключения о положении отдельных атомов и ионов в кристаллической решетке. Метод вращающегося кристалла дает только относительные интенсивности, но его преимущество однако, в том, что он позволяет на основании немногих снимков иметь большой статистический материал и одновременно при этом дает точное индицирование имеющихся узловых плоскостей. Путем фотометрирования, с помощью соответствующих эталонов сравнения (известковый шпат, каменная соль и т. д.) нетрудно и при этом способе измеренные относительные интенсивности превратить в абсолютные.

2. Координационные полиэдры, предельные отношения и принцип Паулинга

В. М. Гольдшмидт (15а) высказал основной закон, что структура кристалла определяется величиною, численным соотношением и поляризуемостью компонентов. На основании значительного постоянства атомных и ионных радиусов, а также из шаровой симметрии устойчивых конфигураций типа инертных газов большинства ионов естественен вывод, что ионы стремятся окружить себя возможно большим числом ионов противоположного знака, т. е. также и в кристаллах создать вокруг себя координационный полиэдр. По Паулингу это объясняется теоретически тем, что в разложении выражения потенциала в какой-либо точке решетки, например у катиона, играют главную роль первые члены, а именно те, которые определяются соседними анионами. Эти соседние анионы в большинстве случаев уже вполне компенсируют заряд центрального иона. Накоплению анионов вокруг центрального катиона ставится предел тем обстоятельством, что при возрастающем числе окружающих катион анионов между последними начинают действовать силы отталкивания, в результате чего увеличивается расстояние катион — анион. Как только этот эффект достигнет некоторого предела, возросшая потенциальная энергия делает координа-

ционный полиэдр неустойчивым. Этим объясняется существование для каждого рода координационных полиэдров предельных отношений, которые впервые были выведены Магнусом (33), а в последнее время сведены в систему В. М. Гольдшмидтом, Ф. Гундом (34) и Л. Паулингом (35, 36).

Такое комплексообразование принципиально эквивалентно введенному А. Вернером в неорганическую химию понятию о координационных соединениях (37). Однако перенести представление Вернера непосредственно на атомные построения в твердом кристаллическом состоянии невозможно. Это происходит главным образом вследствие того обстоятельства, что тесное расположение атомов и ионов в кристаллической решетке дает значительно большую возможность для их взаимодействия, и это обуславливает существенное усложнение тех сравнительно простых случаев координации, которые были рассмотрены Вернером (Штейнмец, 20).

И действительно, рентгенографические исследования последнего времени показали, что в кристаллах силикатов, в противоположность соединениям углерода, замкнутые дискретные молекулы совершенно отсутствуют¹ и их структуры являются координационными решетками, в которых симметрично построенные (анионные) группы из ионов O^{2-} , $[OH]^{1-}$, F^{1-} переложены металлическими ионами (cationами) и часто связываются последними особенно тесно. Хорошо известные работы Брэгга (17) и в особенности В. М. Гольдшмидта (15) показали, что эти отрицательные ионы в кристаллических решетках обладают наибольшими диаметрами (около $2,7\text{\AA}$) и потому ими главным образом определяется объем кристалла.

Наиболее простые сочетания из анионов, которые возникают при пространственном координационном их собирании вокруг катионов, это тетраэдры и октаэдры. Уже в простейших неорганических соединениях роль этих конфигураций при построении кристаллов особенно велика, и также существенно значение этих элементарных форм при описании решеток силикатов (13, 14).

Если центральный катион относительно мал в сравнении с ионом O^{2-} , то форма и размеры группы $[RO_4]$ определяются главным образом взаимным отталкиванием соседних ионов O^{2-} . Группа имеет тетраэдрическую форму, обычно лишь весьма незначительно искаженную; ребро этого тетраэдра в среднем $2,5 - 2,7\text{\AA}$ (Тейлор). Такие группы возникают вокруг ионов Si^{4+} , Ge^{4+} , Be^{2+} , S^{6+} , Se^{6+} , Mn^{7+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} , P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} ,

¹ Строение силикатных кристаллов из ионов следует прежде всего из аддитивности показателей преломления, а также теплопроводности и также подтверждается электролитическим характером проводимости кристаллов, в частности явлениями переноса ионов (5).

а также весьма часто вокруг Al^{3+} , Zn^{2+} , которые, однако, могут встречаться и в другой координации. То же замечание по Гольдшмидту относится и к ионам B^{3+} .

Ионы Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Li^{1+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} значительно крупнее по размерам и при тетраэдрическом окружении сильно раздвигают ионы O^{2-} и одновременно искажают правильность тетраэдрической формы, и поэтому большую частью они избирают октаэдрическую форму окружения, в которой у них расстояние между двумя соседними ионами O^{2-} остается достаточно постоянным и несколько большим $2,7 \text{ \AA}$ (17b).

В случае ионов щелочных и щелочноземельных металлов Na^{1+} , K^{1+} , Cs^{1+} , Rb^{1+} , $(\text{NH}_4)^{1+}$ и Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и т. д., а также редких земель, которые все по величине своей близки к размерам ионов O^{2-} , расположение последних вокруг центрального катиона обусловливается уже не только силами отталкивания между O^{2-} — O^{2-} , но в значительной степени также силами, действующими между анионами и катионом непосредственно. Это определяет как менее симметрическое окружение катиона, так и сильное искажение соответственных координационных полизэдров (36). Вокруг таких крупных катионов часто мы имеем большие координационные числа, например 5, 7, 8, 9 и 12, как это будет иллюстрировано на примерах силикатных структур в дальнейшем. При некоторых обстоятельствах может возникать также и заметная поляризация анионов, которая ведет к несимметрическому взаимному расположению полизэдров (цепочки и пластинчатые структуры) (ср. 20).

Изоморфия наиболее наглядным способом объясняется тем, что в кристаллической решетке происходит взаимная замена атомов или ионов с одинаковыми приблизительно размерами и со схожими силовыми полями при условии сохранения баланса положительных и отрицательных валентностей. Баланс валентности в кристаллической постройке при взаимном замещении ионов с неодинаковыми зарядами может быть сохранен различными способами при условии удовлетворения правилам Паулинга (36), как то иллюстрировано дальше примерами. Таким образом легко объяснить весьма распространенные в силикатах взаимные замещения целого ряда маленьких ионов, как то: Si^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Li^{1+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , замещения, которые сначала кажутся совершенно неожиданными ввиду совершенно различной валентности соответственных катионов¹ (15).

¹ Изоморфная координативная замещаемость иона Si^{4+} на Al^{3+} известна давно и особенно подчеркивалась Якобом (38) и Нигги (39) еще в 1919 г. Махачки в 1918 г. показал, что в число заместителей Si нужно поместить также B^{3+} (40). Замена Si^{4+} на Ge^{4+} и Ga^{3+} , как то показал В. М. Гольдшмидт (41, 42), представляет чрезвычайно важный геохимический фактор, определяющий рассеяние этих двух редчайших элементов.

Среди более крупных ионов, при близости их размеров, обычно имеет место замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} , Ca^{2+} в авгите и роговых обманках, Na^{1+} на Ca^{2+} и K^{1+} на Cs^{1+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , например, в полевых шпатах, нефелинах и т. п. (32, 43). Сравнение ионных диаметров делает понятным также замещение иона O^{2-} на ион гидроксила (OH^{1-}) либо на F^{1-} , как то особенно часто имеет место в решетках топаза и слюды.

Однако всегда должно иметь в виду, что ионные радиусы не являются физическими вполне точно определимыми постоянными атома, но весьма существенным образом зависят как от взаимодействия с соседними ионами, так и от физикохимических параметров (температура, давление и т. д.). Предпочтение определенных координационных чисел, как правило, имеет место лишь при сравнительно простых структурах и при маленьких ионах с большим зарядом. Чем меньше заряд иона, тем больше кажущаяся величина его зависит от окружающего силового поля, и обратно, тем больше может изменяться характер его окружения. Так, например, „крупные“ ионы (Na^{1+} , K^{1+} , Rb^{1+} , Cs^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) в двенадцатиродной координации фигурируют преимущественно тогда, когда они служат для выполнения пустот и нейтрализации таких анионных „остовов“, которые в структурном отношении замкнуты уже сами по себе, как, например, в полевых шпатах, нефелине, анальциме и прочих цеолитах. Расстояние $M^{I} - O$ и соответственно $M^{II} - O$ при этом может возрасти до более чем 3 Å. Существенное влияние на выбор координации имеет обстоятельство, какие катионы являются партнерами у одного и того же общего аниона. При тетраэдрической связи атомов, как, например, вокруг Si^{4+} и при чисто полярном характере связи $Si^{I} - O$ происходящее при этом частичное экранирование электронного облака ионов O^{2-} действует и на связь замещающего соседний Si металлического атома в том отношении, что последний также перестает быть связанным чисто координативно. Таким образом в четверную координацию попадают многие металлические ионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+}), которые в чисто координационных решетках предпочитают более высокие координационные числа (5, 6).¹ Следует особенно указать на то, что возникновение тетраэдрического окружения из общих ионов O вокруг Si и Al имеет место только при условии одновременного присутствия крупных по размерам катионов с низким зарядом (щелочные и щелочноземельные ионы) (Ниггли и Брандербергер, 14b). Это объясняется тем обстоятельством, что

¹ Так, недавно Бартом было показано, что даже Ti^{4+} , правда при сравнительно высокой температуре, может в значительной степени заменить Si^{4+} в пироксенах, что с точки зрения ионного радиуса и правила координации представлялось совершенно невозможным (44).

в подобных решетках ионы Si^{4+} производят одностороннее поляризующее действие, чем и вызывается отход чисто координационных сил на второй план как для самих ионов Si, так и Al.

Характерные для силикатов группы $[\text{SiO}_4]$, $[\text{BeO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$, $[\text{MgO}_6]$ с тетраэдрическим и октаэдрическим характером окружения связываются друг с другом таким образом, что атомы O одной группы одновременно входят в состав других групп. Эта общность ионов O нескольким группам является характерною чертой всех координационных структур. В силикатах наиболее велико число маленьких катионов, которые, как выше было показано, являются центрами неискаженных групп, и наоборот, больших ионов, подобных Na^{1+} , Ca^{2+} , K^{1+} , Fe^{2+} , сравнительно мало, поэтому, вообще говоря, силикаты построены весьма правильным образом. Если же внешняя симметрия силикатных структур сравнительно низка, то это определяется сложностью их состава. Стремление отдельных ионов окружить себя ионами O^{2-} возможно более правильным образом, но с различною у отдельных катионов координацией и ведет к компромиссным решениям. Что дело обстоит именно так, вытекает также из того обстоятельства, что большинство силикатов показывает более или менее ясно выраженную близость своих размеров, и в особенности углов, к значениям, соответствующим гексагональной или кубической симметрии, т. е. являются „псевдо-симметричными“. Обстоятельство это впервые было подчеркнуто Малларом и Федоровым, особенно же подробно остановился на нем Ниггли в своем учебнике минералогии (5).

Если желать дать систематику силикатов по структурным признакам, то представляется вполне естественным исходить при этом из характера взаимного сцепления между собою SiO_4 -тетраэдров (Махачки, 32).

Основным моментом, определяющим строение силикатов, является стремление положительных ионов (катионов) расположиться в решетке как можно дальше друг от друга; это стремление является тем более выраженным, чем выше заряд соответственного катиона. Наименьшее расстояние между ионами Si^{4+} в кварце и во многих других структурах, представляющих собой сцепление тетраэдрических групп (см. ниже), равно 3,05 Å. Из этого следует, что два тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ не могут иметь между собою ни общих ребер, ни тем более общих граней, а разделяют между собой, как в кварце, лишь общие кислородные вершины (35). Отрицательные ионы располагаются между положительными таким образом, чтобы обеспечить электрическую стабильность всей системы.

Если исходить из группы силикатных структур, в которой соседние тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ не разделяют между собою общих атомов O, как, например, это имеет место у оливина,

монтichelлита и других, то они составят первую основную группу силикатов. Связь изолированных тетраэдров в общую решетку в этих силикатах осуществляется с помощью ионов в шестерной координации (как то Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} и т. д.), и чередование тетраэдров и октаэдров по большей части приводит к плотнейшей упаковке атомов О (17b). Части таких решеток могут рассматриваться как чисто координационные молекулы в вернеровском смысле, как то было показано Якобом, Валем, Вернадским и другими на основании чисто химических соображений. Подобными структурами характеризуются типические ортосиликаты с соотношением $Si : O \leq 1 : 4$.

Первым шагом в деле взаимного сочленения тетраэдров $[SiO_4]$ будет образование конечных и небольших групп тетраэдров, сочлененных между собой посредством связей Si—O—Si. Такие группы в кристаллах могут возникать только при условии, что они будут удовлетворять одной из 32-х комбинаций симметрических элементов без добавочных трансляций (поворотные оси, зеркальные плоскости, зеркальноповоротные оси и центры симметрии). Наиболее простые образования подобного типа это кольца из тетраэдров, возникающие, например, путем вращения какого-либо тетраэдра вокруг извне расположенной двойной, тройной, четверной и шестерной оси и далее сплеления эквивалентных вершин. Подобные кольца, при общих атомах у двух соседних тетраэдров, имеют формулы $[Si_2O_7]^{6-}$, $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_{12}]^{10-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$ и до некоторой степени отвечают простейшим циклическим соединениям органической химии (рис. 1). Такие кольца встречаются в тортвейтите $Sc_2[Si_2O_7]$, в бенитоите $BaTi[Si_3O_9]$, берилле $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, как то будет подробно изложено при описании отдельных кристаллических структур. Атомное отношение Si : O при двух тетраэдрах равно 2 : 7, во всех же остальных случаях, как нетрудно видеть, оно составляет 1 : 3.

Легко представить себе соединение таких изолированных колец в общую сетку, подобно тому что мы имеем в ароматических соединениях производных бензола, и дальнейшее сочетание таких сеток в трехмерные образования с непременным,

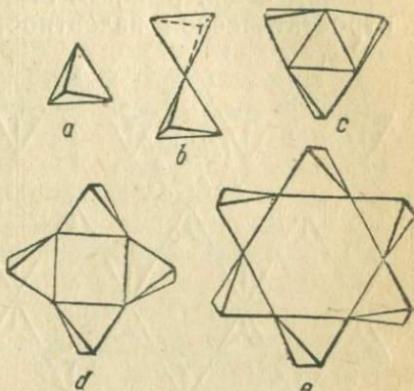


Рис. 1. Типы сочленения тетраэдров $[SiO_4]$ в кольца: a) $[SiO_4]^{4-}$, b) $[Si_2O_7]^{6-}$, c) $[Si_3O_9]^{6-}$, d) $[Si_4O_{12}]^{10-}$, e) $[Si_6O_{18}]^{12-}$. (Вершины тетраэдров, направленные кверху, утолщены. Атомы Si предполагаются в центрах тяжести тетраэдров, атомы O в вершинах).

однако, условием соответствия результирующей структуры одному из 32-х классов кристаллографической симметрии.

Если мы возьмем одно такое изолированное кольцо, то увидим, что ионы O^{2-} в нем связаны различным образом. Те, которые лежат в плоскости кольца, связаны каждый с двумя ионами Si^{4+} , и таким образом их валентность насыщена. Если валентность рассчитывать по Паулингу¹ (36) электростатически, то на каждую связь $Si - O$ в соответственном тетраэдре расходуется усилие $s = \frac{1}{4} = 1$. Два других иона O^{2-} , наоборот, связаны с центральным Si^{4+} только половиной ($\frac{1}{4}$) своей электростатической валентности и потому могут еще связаться с другими ионами. Если в состав кольца входят в четверной координации ионы с меньшим зарядом, как, например, Al^{3+} или Mg^{2+} , то и внутренние ионы, расположенные в плоскостях колец, оказываются также ненасыщенными и способными связать другие металлические ионы.

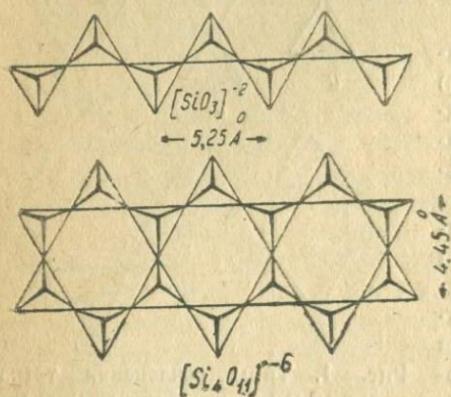


Рис. 2. Цепочка и пояс из тетраэдров.

атомов, но из бесконечного в одном, двух или трех измерениях с соответственной периодичностью.

Как то выше было указано, тетраэдры $[SiO_4]$ могут иметь между собою общими только кислородные вершины. Если имеет место бесконечное сочленение тетраэдров только в одном измерении (цепочка), то в такую цепь непосредственно входят по меньшей мере две вершины каждого тетраэдра; две же другие вершины остаются свободными и служат для пространственного скелета между собой отдельных цепочек. Состав подобной цепочки из

¹ Паулинг определяет электростатическую валентность следующим образом: пусть заряд катиона равен ze , и координационное число его n , тогда усилием электростатической валентной связи, идущим от центра к вершинам координационного полидра, называется частное $s = \frac{z}{n}$. Правило электростатической валентности Паулинга говорит, что в устойчивой координационной структуре заряд каждого вершинного аниона стремится уравновесить сумму усилий, идущих к этому аниону от всех катионов, в координационных полидрах которых данный анион участвует, т. е. если заряд аниона равен $-ye$, то должно

иметь место равенство $y = \sum_i \frac{z_i}{n_i} = \sum_i s_i$ (многочисленные примеры даны ниже)

тетраэдров (в расчете на один тетраэдр) отвечает формуле $[SiO_3]^{2-}$, т. е. в среднем на один центральный атом Si приходится только три атома O. Наиболее правильное сочленение тетраэдров в цепочку получится в том случае, если направление цепочки будет служить винтовой осью, либо оно будет параллельно направлению скольжения плоскости скользящего отражения (рис. 2). На место иона Si^{4+} могут быть подставлены в четверной координации другие катионы, чаще всего Al^{3+} и Fe^{3+} . Подобные цепочки характерны для типических метасиликатов, каковыми являются минералы группы пироксенов (диопсид, авгит и т. д.). Ввиду особенно прочной связи Si — O — Si в цепочке (ср. стр. 164) соответствующим кристаллам обычно свойственна столбчатая или волокнистая форма; понятно, что ось волокна всегда параллельна оси цепочки (ср. рис. 19).

Такие цепочки могут далее связаться друг с другом по две или в еще большем числе также с помощью „главных валентных связей“, а именно, если свободные кислородные вершины их тетраэдров становятся общими для соседних цепочек. Подобное сцепление с химической точки зрения является процессом конденсации, поскольку каждая ступень этой реакции сопровождается отщеплением иона O^{2-} . Таким образом из двух цепочек $[Si_2O_6]$ получается двойная цепочка $[Si_4O_{11}]$, затем четверная $[Si_8O_{21}]$ и т. д.; вообще говоря, это уже будут „пояса“. Как конечная стадия такого процесса получится плоская „сетка“ $[Si_{2n}O_{5n}]$ из тетраэдров, бесконечная в двух измерениях.¹ Пояса $[Si_4O_{11}]$ установлены Уорреном (85) в амфиболах, и представляется вероятным, что будут найдены и дальнейшие поясообразные структуры с тремя и большим числом спаренных цепочек, являющиеся переходными этапами к сплошным сеткам (рис. 3).

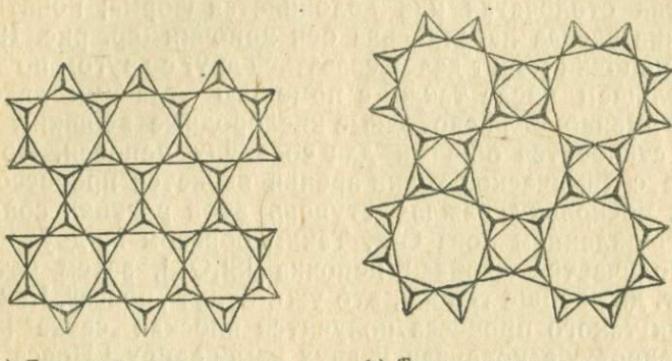
Если по три атома O каждого тетраэдра $[SiO_4]$ связаны с соседними тетраэдрами помощью главных валентных связей, то стехиометрическая формула подобной структуры будет $[Si_2O_5]^{2-}$. На каждый атом Si в этой формуле приходится только один атом O полностью (а именно тот, который расположен у свободной вершины тетраэдра), три же других атома O связаны с центральным Si только наполовину. Наиболее простой способ геометрического сочленения тетраэдров при таком соотношении компонентов приводит к гексагональным сеткам, иллюстрируемым рис. За. Свободные вершины могут при этом оказаться или все по одну сторону плоскости, либо поочередно быть направлены то вниз, то вверх, либо, наконец, расположиться по какому-нибудь другому закону. Далее будет показано, что подобные $[Si_2O_5]$ -сетки из тетраэдров (листы, слои) являются характерными компонентами структуры всех псевдогексагональ-

¹ Формула, помещенная в квадратных скобках [], всегда относится к одной и той же условной единице длины, параллельной оси цепочки или пояса.

ных пластинчатых структур группы талька, слюд, хлоритов и каолина, отличающихся столь совершенной спайностью вдоль одной плоскости.

Кроме двумерных гексагональных сеток из тетраэдров, возможны также плоские двумерные сетки из чередующихся четверных и восьмерных колец, как то показано на рис. 3б. Нарай-Шабо и Тейлор показали, что подобными сетками характеризуется структура апофилита (45).

Ф. Лавес (46) показал, что при некотором усложнении "рисунка" возможно получить также и изолированные группы из тетраэдров $[SiO_4]$ ("острова"), отвечающие формуле $[Si_2O_5]$.



а) Гексагональная плоская сетка.

б) Тетрагональная плоская сетка.

Рис. 3. Плоские сетки из тетраэдров.

Далее геометрически им были получены цепочечные структуры с тою же формулой и, наконец, пространственные решетки, однако рентгеноскопически подобные структуры среди силикатов до сих пор обнаружены не были (ср. однако сказанное далее о структуре силлиманита $[(Si, Al)_2O_5]$).

Если представить себе, что в подобной двумерной сетке из тетраэдров свободные вершины последних поочередно направлены то вниз, то вверх, и если спарить между собой две сетки таким образом, чтобы у каждого двух смотрящих то вверх, то вниз тетраэдров оказался общий атом кислорода, мы получим сдвоенную сетку состава $2[Si_4O_{10}] - 4O = [Si_8O_{16}]$. Повторяя неограниченно этот процесс, мы придем к заполняющему все пространство образованию с формулой $[SiO_2]_n$.

В подобной структуре каждая вершина любого тетраэдра связана за счет главной валентности с какой-либо вершиной другого тетраэдра, так что каждый атом O принадлежит сразу двум атомам Si, что и соответствует стехиометрическому отношению 1:2. Если исходная сетка была гексагональная, то возникают гексагональные либо кубические "вязи", которые харак-

терны для гексагональных (либо тригональных) и кубических структур α -кварца (В. Г. Брэгг и Гиббс, 47, рис. 4), α -тридинита (Гиббс, 49), α -кристобалита (SiO_2) (Выков, 48, рис. 5) и α -карнегита (Барт и Позняк, 50, рис. 5). Если на место ионов Si^{4+} подставить трехвалентные ионы либо с еще более низким зарядом (однако в четверной координации), то ионы O^{2-} уже перестают насыщаться за счет "мостов" $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Так, например, если заменить часть ионов Si^{4+} на Al^{3+} , то ионы O^{2-} в мостики $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ балансируются тол. ко $(1 + \frac{3}{4})$ электростатическими валентностями, т. е. имеется возможность вставить в решетку еще некоторое количество металлических ионов (Махачки, 32). В этом случае сочленявшиеся тетраэдры представляют собой как бы громадный бесконечный в трех измерениях сплошной анион, в который катионы вкладываются соразмерно их величине и заряду для общего балансирования зарядов.

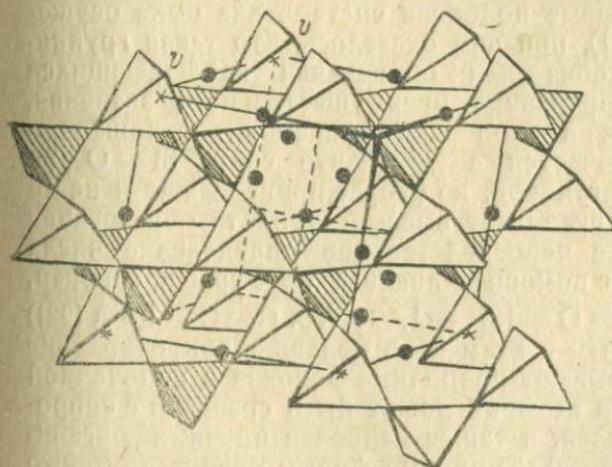


Рис. 5. Аксонометрическая проекция структуры α -кристобалита и α -карнегита. (Тетраэдр из верхнего переднего угла для ясности опущен. Черными кружками обозначены ионы Na^+ в карнегите).

бического карнегита (50) с общею формулой NaAlSiO_4 ; тетрагональные же с чередующимися четверьми и восьмерьми коль-

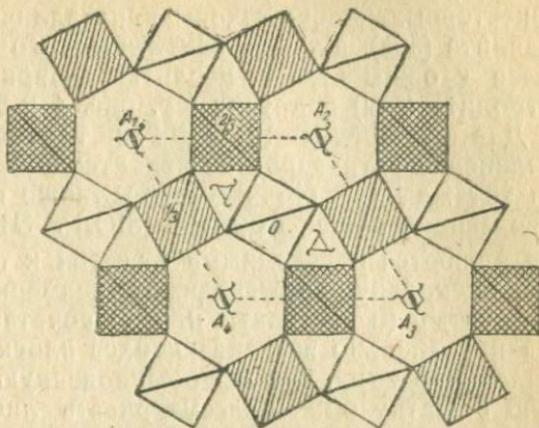


Рис. 4. Проекция структуры α -кварца (SiO_2) на базисную плоскость. (Высоты центров тяжести тетраэдров [атомов Si] даны в долях 0, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ от высоты c).

цами составляют псевдотетрагональные основания остовов полевого шпата (43 и 43б), скаполита (44б), данбурита (49а) и других; наконец, возможны кубические вязи из чередующихся четверных и шестерных колец; таковы кристаллические структуры группы содалита (50а), а также синтетического ультрамарина (50б). Еще более сложны вязи в цеолитах, например в анальциме (53а), натролите (54а) и других (ср. рис. 4 и 5).

Для отношения $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ трехмерное пространственное сочленение тетраэдров не является обязательным, но, как показал тот же Лавес (46), возможны также цепочки и плоские сетки, отвечающие общей формуле $[\text{SiO}_2]_n$. Эти структурные построения являются переходными от сеток к пространственным решеткам, поскольку они расчленяют трехмерное образование либо на столбчатые (в частности полые) сочетания тетраэдров, либо на ряд параллельно наслаждающихся плоских пакетов, совершенно аналогично тому, как мы обыкновенную пространственную простую решетку можем рассматривать либо как составленную из наслаждающихся друг на друга параллельных плоскостей, либо как связку параллельных линейчатых решеток.

Полученные нами общие результаты кристаллохимии силикатов могут быть вкратце сопоставлены в виде таблицы (стр. 145).

Это подразделение комплексов из $[\text{SiO}_4]$ на 0-, 1-, 2- и 3-мерные позволяет по В. Л. Брэггу (17с), В. М. Гольдшмидту (15е) и Ф. Махачки (32) разбить силикаты на группы по структурному признаку. Впервые подобная систематика была осуществлена Нарай-Шабо (51), при чем оказалось, что такая группировка чрезвычайно удобна для объяснения наблюдающихся свойств силикатов. Оправдание преимущественного значения, которое приписывается в этой классификации соотношениям между О и Si, заключается в том, что связь Si—O не является чисто координативной, но скорее принадлежит к неполярному типу, как то показывает высокая теплота образования кварца (ср. 9), а также непосредственное определение числа электронов в решетке с помощью анализа по Фурье и, наконец, малость расстояния $\text{Si}—\text{O} = 1,54—1,60 \text{ \AA}$ (ср. $\text{C}—\text{C} = 1,5 \text{ \AA}$ [22]) (17б). Вполне согласуется с этим и то большое сопротивление разрыву, которое показывают природные волокна с цепочечной структурой силикатов и которое может быть сравнено с сопротивлением хороших сталей, а также наиболее прочных органических волокон (целлюлоза). Типичные формы спайности также вполне оправдывают подобную классификацию.

Введение ионов Al^{3+} в тетраэдрические остовы до того отношения, которое допускается природными условиями ($\text{Si}:\text{Al} \geq 1:1$), не меняет существенным образом полуковалентного характера связи. Это вытекает прежде всего из того, что расстояние Al—O при вступлении Al^{3+} в тетраэдры уменьшается

Строение кремнекислородных комплексов как функция соотношения
количество Si : O
по В. М. Гольдшмидту (15e)

Si : O	Формула и тип анионов	Заряд аниона	Заряд на 1 Si	П р и м е р ы	
				Формула	Минерал
1 : 4	[SiO ₄] тетраэдр	— 4	— 4	Mg ₂ SiO ₄	Форстерит
2 : 7	[Si ₂ O ₇] двойной тетраэдр	— 6	— 3	Sc ₂ Si ₂ O ₇	Тортвейтит
1 : 3	[Si ₃ O ₉] кольцо	— 6	— 2	BaTiSi ₃ O ₉	Бенитоит
1 : 3	[Si ₆ O ₁₈] кольцо	— 12	— 2	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Берили
1 : 3	[SiO ₃] _n цепочка	— 2 _n	— 2	CaMg(SiO ₃) ₂	Диопсид
4 : 11	[Si ₄ O ₁₁] _n пояс	— 6 _n	— 1,5	Ca ₂ Mg ₄ (Si ₄ O ₁₁) ₂ Mg(OH) ₂	Тремолит
2 : 5	[Si ₂ O ₅] _n лист	— 2 _n	— 1	Mg ₂ (Si ₂ O ₅) ₂ Mg(OH) ₂	Тальк, псевдооктагонал.
2 : 5	[Si ₂ O ₅] _n лист	— 2 _n	— 1	KF · Ca ₄ (Si ₂ O ₅) ₄ · 8H ₂ O	Апофиллит, тетрагонал.
1 : 2	[SiO ₂] _n вязь	0	0	SiO ₂	Кварц

чрезвычайно сильно (от 1,90 Å для Al в шестерной координации до ~ 1,70 Å) при том однако условии, что соответствующие O²⁻ атомы одновременно связаны с атомами Si. Это делает понятным ту основную структурную роль, которую в алюмо-силикатах играет сочленение тетраэдров [(Al, Si)O₄] в общий остов, в то время как вставляющиеся в решетку большие и сильно электроположительные щелочные, а также Ca²⁺-ионы связаны координативно и по большей части играют роль лишь наполнителей для электростатического балансирования анионного остова. В особенности это характерно для цеолитов.

По мере того как изоморфное замещение атомов кремния в тетраэдрическом остове структуры производится за счет все более электроположительных и потому уже не связываемых

главною валентною связью ($\text{Si} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Be}$) ионов, последние теряют значение в качестве основных кирпичей тетраэдрического остова. Поэтому подразделение соответственных силикатов становится удобнее производить на основании общих представлений о координации, как то и было проделано главным образом Ниггли и Бранденбергером (14а).

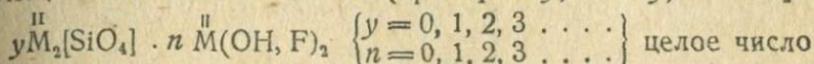
3. Силикаты с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ (отношение $\text{Si}: \text{O} \leq 1:4$)

а) Общие замечания

Классификацию этих силикатов можно построить по характеру сцепления между собою тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ за счет расположенияющихся между ними катионов одно-, дву-, трех- и четырехвалентных металлов, поскольку эти металлические ионы могут связываться со свободными валентностями кислородных атомов из (SiO_4) -тетраэдров с различными координационными числами, что и обуславливает дальнейшее разделение на различные типы кристаллических структур. Число координационных полиэдров, которые при заданном координационном числе могут собраться вокруг общего иона О совместно с тетраэдром $[\text{SiO}_4]$, а также другие условия сочетания полиэдров между собою, легко учитываются с помощью паулинговских правил электровалентности.

Рассмотрим для примера силикат состава $M_x^{II} Si_y O_z$, в котором M — двувалентный металлический ион с шестерной координацией в отношении кислорода. Анион O^{2-} (O_6), помещающийся в вершине тетраэдра $[\text{SiO}_4]$, будет электровалентно насыщен тогда, когда он помимо иона Si^{4+} связан еще с тремя ионами M ($2 = 1 \cdot \frac{4}{4} + 3 \cdot \frac{2}{6}$). Если в структуре имеются еще такие ионы O^{2-} (O_{12}), которые не имеют прямой связи с Si , но все их связи относятся только к ионам M , то очевидно, что число координационных полиэдров $[MO_6]$, сходящихся у такого О, должно быть 6. Это однако приводит к тому, что соответственные октаэдры имеют общими уже не только вершины, но также и по несколько ребер, что, как известно, приводит к неустойчивости соответственных форм (3-е правило Паулинга, 36). Отсюда приходится делать вывод, что во взятом нами случае обязательно все ионы O^{2-} должны быть связаны с ионами Si , т. е. что отношение $O:Si$ должно быть меньше или равно $4:1$. Если мы имеем основание предполагать, что тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ не имеют между собою общих ионов O^{2-} , то отношение $Si:O$ должно быть в точности равно $1:4$, что и отвечает составу $M_2^{II} [\text{SiO}_4]$ (например, $M = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$) ортосиликата типа оливина.

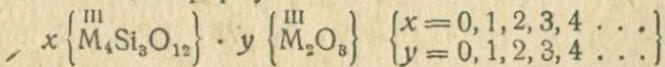
Если одновременно с z ионами O имеется еще z' одновалентных анионов (F, OH), — то последние вполне насыщаются уже тремя ионами M в шестерной координации. Если число ионов M , связанных с O_i , равно x_1 , число же ионов M , связанных с (F, OH), равно x_2 , то правило валентности требует для O_i : $2x_1 + 4y = 2z = 8y$; (OH, F): $2x_2 = z'$. Отсюда выводится следующий химический состав (при $x_1 = 2y$; $z = 4y$, $z' = 2x_2 = 2n$)



который характеризует минералы группы юмита-хондродита. Далее будет показано, каким образом в структурном отношении осуществляется это внедрение групп $M(\text{OH}, \text{F})_2$ в решетку силиката.

Для силикатов состава $M_x \text{Si}_y \text{O}_z$, где M обозначает трехвалентный металлический ион с шестерной координацией в отношении кислорода, электростатический принцип валентности требует, чтобы ионы O^{2-} (O_i), которые связаны с одним ионом Si , кроме того были бы связаны еще с двумя ионами M ($2 = 1 \cdot \frac{4}{4} + 2 \cdot \frac{3}{6}$). Если ионов O другого сорта, т. е. таких, которые не связаны с Si , не имеется, то окончательной химической формулой будет $\overset{\text{III}}{M}_4[\text{SiO}_4]_8$, что при $M = \overset{\text{III}}{\text{Bi}}^{3+}$ отвечает эвлитину ($\text{Bi}_4\text{Si}_8\text{O}_{12}$). Рентгенографическое определение структуры последнего показало, что его кубическая элементарная ячейка заключает четыре молекулы, в соответствии с формулой $\text{Bi}_4\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (ср. стр. 155).

Если же в структуре имеются еще такие O^{2-} , которые не имеют непосредственной связи с ионами Si^{4+} , то эти ионы одновременно должны принадлежать четырем октаэдрам $\overset{\text{III}}{[\text{MO}_6]}$. Химический состав целого ряда соответствующих членов дается следующею общую формулой



Предельными случаями этой формулы будут вышенназванный силикат $\left\{ \overset{\text{III}}{M_4\text{Si}_8\text{O}_{12}} \right\}$ и $\left\{ \overset{\text{III}}{M_2\text{O}_8} \right\}$. Если $M = \overset{\text{III}}{\text{Al}}^{3+}$, то мы получим ряд силикатов со внедренными группами Al_2O_8 , начинающийся с гипотетического силиката $\left\{ \overset{\text{III}}{\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{12}} \right\}$ и кончающийся корундом Al_2O_8 . Член ряда ($x = 1, y = 1$) отвечает дистену или кианиту ($\text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{15} = 3\text{Al}_2\text{SiO}_5$) (ср. далее, стр. 152); член ряда ($x = 1, y = 2$) отвечает составу $[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{12}] \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_8$ или $\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{19}$, и эта формула обычно приписывается дюмортьериту (1). Эта схема оправдывает наблюдение, что дистен часто образует метаморфическую корочку вокруг кристаллов корунда (1).

Если вместо ионов O^{2-} имеются z' одновалентных ионов (OH, F) , то эти последние насыщаются уже за счет двух ионов M в шестерной координации. В этом случае принимая z' равным 6, мы приходим к формуле $\overset{III}{Si}_3\overset{III}{M}_2\overset{III}{O}_{12}(OH, F)_6$ или упрощенно $\overset{III}{M}_2(OH, F)_2[\overset{III}{SiO}_4]$. Если в роли M выступает Al , то это отвечает топазу $\{Al_2(OH, F)_2SiO_4\}$. Вообще же мы получаем ряд из таких членов

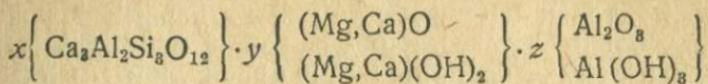
$$x \left\{ \overset{III}{M}_4\overset{III}{Si}_8O_{12} \right\} \cdot 2n \left\{ \overset{III}{M}(OH, F)_8 \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 1, 2, 3 \\ n = 1, 2, 3 \end{array} \dots \right\} \text{ целое число}$$

При $\overset{III}{M} = Al$ мы имеем переход от типа топаза ($n = 1$) к гидрагиллиту $\{Al(OH)_8\}$. С промежуточными же членами вероятно, связано часто наблюдающееся псевдоморфное превращение топаза в „каменный мозг“ (Steinmark) (1). Весьма вероятно, что в этот же ряд попадает также зуньит, а именно—if исходить из состава, предложенного Гротом, то соответственная формула напишется: $[Al_4Si_3O_{12}] \cdot 4 [Al(OH, F, Cl)_8]$, что отвечает члену вышеписанного ряда с $x = 1, n = 2$.

Наиболее простой случай, когда помимо атомов Si в решетку входят одновременно и дву- и трехвалентные металлические ионы, отвечает общей химической формуле $\overset{II}{M}_x\overset{III}{M}_y\overset{III}{Si}_zO_t$. Под M мы будем подразумевать катион с координационным числом 6, под $\overset{II}{M}$ катион с координационным числом 8, обе координации в отношении кислорода. Если предположить, что мы имеем только один сорт ионов O^{2-} , то последние должны одновременно принадлежать одному тетраэдру $[\overset{III}{SiO}_4]$, одному октаэдру $[\overset{III}{MO}_6]$ и двум координационным полиэдрам $[\overset{II}{MO}_8]$, как то показывает равенство $(2 = 1 \cdot \frac{4}{4} + 1 \cdot \frac{3}{6} + 2 \cdot \frac{2}{8})$. Это приводит, к химическим формулам $M_2M_8[Si_8O_{12}]$, отвечающим гранату. И действительно, рентгенографическое определение дало структуру с координацией атомов, вполне отвечающей этим формулам, как то будет показано далее. Если в структуру входят еще такие ионы O^{2-} либо $(OH, F)^-$, которые не имеют непосредственной связи с атомами Si , а балансируются M или $\overset{II}{M}$, либо обоими катионами вместе, то возникают основные силикаты состава:

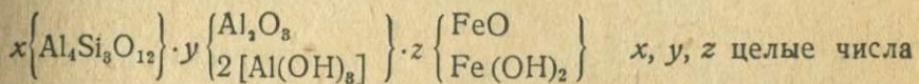
$$x \left\{ \overset{II}{M}_8\overset{III}{M}_2\overset{III}{Si}_8O_{12} \right\} \cdot y \left\{ \begin{array}{l} \overset{II}{MO} \\ \overset{II}{M}(OH)_2 \end{array} \right\} \cdot z \left\{ \begin{array}{l} \overset{III}{M}_2O_8 \\ \overset{III}{M}(OH)_4 \end{array} \right\} \quad x, y, z \text{ целые числа}$$

структурь которых имеют тесную связь со структурою граната, с одной стороны, и структурою шпинели, с другой. К этому ряду принадлежит прежде всего везувиан, развернутая формула которого таким образом должна быть написана:



и в которой нужно принять $x = 6, y = 2, z = 0$ (ср. стр. 160) (84).

Переходя, наконец, к случаю, когда имеются два сорта кислородных ионов, из которых одни связаны лишь с Si и трехвалентными металлическими ионами (два иона в шестерной координации каждый), как то мы имеем в кианите, другие же (частично также OH, F) лишь с дву- и трехвалентными металлическими ионами, мы получим основные силикаты следующего состава (если приравнять $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{\text{II}}$, $\text{M} = \text{Fe}$):



При $x = 1, y = 1$ и $z = 0$ мы имеем кианит; другие предельные случаи будут $\text{Al}_2 \text{O}_8$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ и FeO или $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Одним из членов этого ряда является ставролит ($x = 1, y = 1, z = 1$). С возможностью этого ряда переходов вполне согласуется то, что до сих пор еще не удалось установить точной формулы ставролита вследствие крайне колеблющихся аналитических данных¹ (4, 5).

Совершенно таким же путем можно притти к другим типам ортосиликатов и их соответствующих основных продолжений, как, например, к циркону (ZrSiO_4) и титаниту ($\text{CaOTi} \cdot \text{SiO}_4$), на чем однако здесь мы останавливаться не будем (36).

Если связующими звеньями между изолированными тетраэдрами (SiO_4) являются металлические ионы, которые обладают координационным числом 4 (т. е. сами окружены координационными тетраэдрами), то классификация соответствующих типов решеток встречается с некоторыми затруднениями, поскольку все тетраэдры в этом случае стремятся соединиться между собою в группы более высокого порядка с образованием цепочек, сеток и вязей. Выше было указано, что это наиболее часто имеет место среди алюмосиликатов, вследствие чего еще Махачки (32), а также В. Л. Брэгг (17с) не считали возможным различать в структурном отношении тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ от тетра-

¹ Так, по Гернеру (52), формулой ставролита будет $\text{Al}_9 \text{Fe}_2 \text{HSi}_4 \text{O}_{24}$, по Гроту (53) $\text{Al}_5 \text{Si}_2 \text{FeO}_{13} \text{H}$, приведенная же в тексте $\text{Al}_4 \text{Si}_2 \text{O}_{12} \text{FeH}_2$ есть „идеальная“ формула, выведенная Нарай-Шабо из рентгенографически определенной структуры (54).

эдров $[SiO_4]$). Это оправдывается действительно имеющим место в подобных случаях и весьма широко идущим изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} . Однако, если между изолированными тетраэдрами $[SiO_4]$ включаются ионы B^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Li^{1+} и т. п., то сильно электроположительный характер этих ионов настолько нарушает образование этих групп высшего порядка, что все же представляется более удобным классифицировать их отдельно от силикатов и алюмосиликатов.

б) Ортосиликаты с гексагональной и псевдо-гексагональной упаковкой

Ортосиликаты этого типа, в зависимости от координационного числа двувалентного металла, обладают совершенно различными структурами. Если координационное число равно 4, мы имеем решетки типа фенакита; при координационном числе 6 возникают структуры типа оливина.

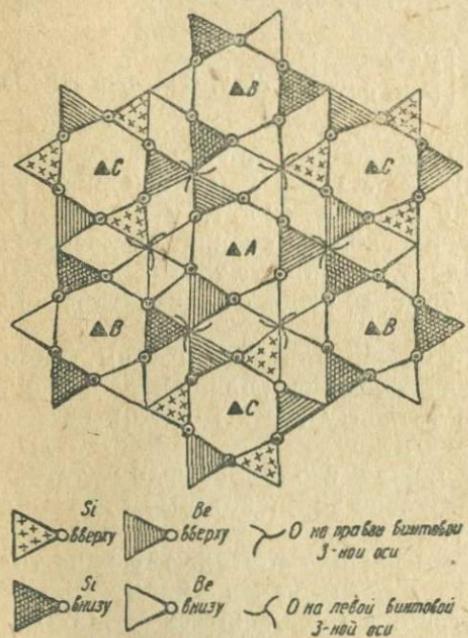


Рис. 6. Фенакит (по Брэггу и Захариасену). Проекция структуры $\parallel c = 8,06 \text{ \AA}$. Атомы Si и Be окружены атомами O в форме тетраэдра, при чем одно ребро каждого тетраэдра расположено горизонтально и другое вертикально. Трансляция параллельно тройной винтовой оси $2,72 \text{ \AA}$.

59) путем измерения абсолютных интенсивностей соответственных рентгенограмм. Проекция

Группа фенакита (к. ч. 4,4). Исследования Захариасена (55) показали, что кристаллы фенакита (Be_2SiO_4) и виллемита (Zn_2SiO_4) изоморфны как между собою, так и с соединениями Li_2BeF_4 , Li_2WO_4 , Li_2MoO_4 . Готфрид показал (56), что трустит ($(Zn,Mn)_2SiO_4$, а также диоптаз (H_2CuSiO_4) имеют те же основные размеры решетки, и то же было подтверждено Госспером (57) в отношении фенакита и диоптаза. Основные размеры и углы ромбоэдрической элементарной ячейки приведены в табл. 1. Структура фенакита была определена В. Л. Брэггом и Захариасеном (58,

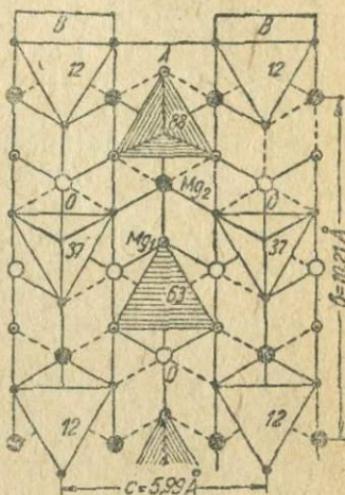
тарной ячейки параллельно тригональной оси дана на рис. 6.¹

Атомы Si и Be тетраэдрически окружены атомами O таким образом, что все тетраэдры имеют друг с другом общие вершины, при чем каждый атом O оказывается связанным с одним атомом Si и с двумя атомами Be и почти точно находится в центре равностороннего треугольника, тремя вершинами которого являются Si, Be, Be.

Группа оливина (к. ч. 6,6). Минералы группы оливина $Y_2[SiO_4]$ все кристаллизуются в ромбических псевдогексагональных формах. Характерно чертою строения соответствующих решеток (60) является шестерная координация двувалентных металлов ($Y = Mg, Fe, Ca$, реже Mn, Zn, Ni) среди псевдогексагональной плотнейшей упаковки из шаров O (рис. 7). Металлические атомы Y двух сортов, которые занимают кристаллографически неравнозначные положения в решетке, а именно — половина (Y_1) располагается в центрах симметрии (собственная симметрия C_i), остальные же (Y_2) в плоскостях симметрии (симметрия C_s).²

¹ Все рисунки по большей части перечлены заново. Метод изображения отличается от обычно принятого в том отношении, что систематически проведено выделение тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ как основных компонентов всякой структуры. Эти тетраэдры в нужных случаях заштрихованы для отличия их расположения по высоте. В более сложных структурах отмечены высоты центров тяжести этих тетраэдров в долях периода идентичности, соответствующего направлению оси проекции. В целях достижения перспективы тетраэдры сделаны непрозрачными. Вершины тетраэдров должны изображать ионы O^{2-} , в некоторых же случаях также ионы OH^- и F^- , что отмечено в подписях к рисунку.

² В качестве "суммарной формулы" для оливина Махачки дает $(X, Y, W)_2 Z(O, OH, F)_4$. Подобное написание дает возможность ввести в формулу в виде гидроксила указываемую многими авторами (Госнер) конституционную воду. Сумма положительных ионов, необходимых для нейтрализации анионного



$\bullet Mg\ 60a \quad \bullet Mg\ 6\frac{1}{2}z$

Рис. 7. Оливин (по Брэггу и Браупу) Проекция базисной группы $\parallel a = 4,75 \text{ \AA}$. Решетка построена из отдельных блоков (A, B), \parallel -ных (001). В этих блоках составляющие их тетраэдры направлены вершинами поочередно вверх и вниз. Цифрами обозначены высоты атомов Si в центрах тяжести тетраэдров, при чем $a = 100$. Горизонтальные кислородные основания пустых тетраэдров расположены на высоте $\frac{3}{4}a$. У штрихованных же тетраэдров $\frac{1}{4}a$, четвертые вершины O каждого тетраэдра расположены соответственно на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}a$.

с) Псевдогексагональные структуры внедрения

Группа юмита (к. ч. 6,6). Все известные члены этого ряда основных силикатов (ср. табл. 1) также построены главным образом по типу приблизительной гексагональной плотнейшей шаровой упаковки из атомов О, т. е. подобно оливину. Различие от последнего, а также и отдельных членов группы между собою заключается в том, что между слоями с оливиновою структурою в них закономерно располагаются прослойки из $Mg(F, OH)_2$. В этих прослойках, как указано выше, каждый атом F (или OH) связан лишь с тремя атомами Mg. В зависимости от того, четное или нечетное число молекул Mg_2SiO_4 разделяет эти бруцитовые блоки $[Mg(OH)_2]$, возникают чередуясь то ромбические, то моноклинные формы (Тейлор и Вест, 63), с общею формулой молекулярных соединений $Mg(OH, F)_2 \cdot nMg_2SiO_4$ (ср. стр. 146).

д) Кубические и псевдокубические упаковки

Кианит $\left\{ AlOAl[SiO_4] \right\}$ (к. ч. 6,6). Важнейшим представителем этого типа является кианит (дистен). Различные модификации Al_2SiO_5 отличаются друг от друга весьма характеристическим образом и представляют большой интерес в отношении координации входящих в них ионов Al^{3+} , а именно: в каждый тип решетки входит два сорта ионов Al^{3+} . Половина последних всегда входит в октаэдрическом окружении ионов O, и такие октаэдры $[AlO_6]$ во всех трех модификациях Al_2SiO_5 связаны в цепочки, которые простираются параллельно оси c. У этих октаэдров общие горизонтальные ребра, при чем во всех трех модификациях период с одинаков. Другая половина ионов Al

остова из O^{2-} , OH^{1-} , и F^{1-} , распадается в зависимости от ионного радиуса (R), на следующие группы:

Z — катионы с $R \sim 0,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$,

главным образом Si^{4+} далее As^{5+} , V^{5+} , Be^{2+} , также Al^{3+} .

Y — катионы с $R \sim 0,75 \pm 0,15 \text{ \AA}$,

главным образом Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} ,
также Li^{1+} , Cr^{3+} , V^{3+} .

X — катионы с $R \sim 1,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$,

главным образом Na^{1+} , Ca^{2+} , р. земли (Y,Ce); Th, U; также Mn.

W — катионы с $R \sim 1,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ главным образом K^{1+} и Ba^{2+} .

При этом сумма отрицательных зарядов анионного комплекса должна быть в точности равна сумме всех положительных зарядов, что в трехмерной решетке конечно может быть осуществлено гораздо большим числом способов, чем в одной молекуле или внутри одного элементарного параллелепипеда (^0).

По Тейлору в число компонентов семейства оливина можно включить также Ni_2SiO_4 (61).

имеет в кианите, андалузите и силлиманите различные координации, а именно в соответствующем порядке: 6, 5 и 4.

Силлиманит и андалузит обладают скорее тетрагональным, точнее псевдотетрагональным характером расположения, и их можно рассматривать также, как цепочечные либо пластинчатые структуры, как об этом будет сказано ниже (стр. 158 и 159).

У кианита элементарная ячейка триклинная с осями $a_0 = 7,09\text{ \AA}$; $b_0 = 7,72\text{ \AA}$; $c_0 = 5,56\text{ \AA}$ при углах $\alpha = 90^\circ 05'$, $\beta = 101^\circ 02'$; $\gamma = 106^\circ 44'$ (64, 65, 66).

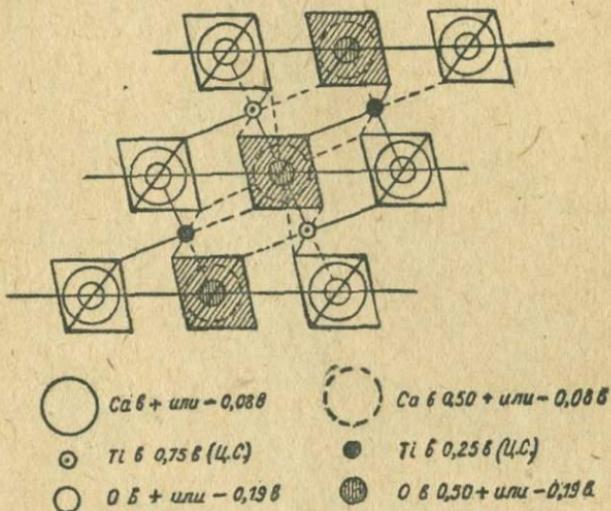


Рис. 8. Титанит (по Захариасену). Проекция базисной группы $\parallel b = 8,70\text{ \AA}$. Тетраэлды $[\text{TiO}_4]$ расположены так, что одно ребро у них горизонтально. Центры тяжести тетраэдров на двойных осях на высоте + или $-0,32 b$ (пустые) и $0,50 +$ или $-0,32 b$ (заштрихованные тетраэдры).

Как уже отмечалось выше, ионы О распадаются на два сорта, одни связаны каждый с одним Si^{4+} и с двумя Al^{3+} , тогда как другие связаны только с четырьмя Al^{3+} , что и показано на рис. 12, а также нашло свое отражение в вышеннаписанной формуле. Параллельно плоскости (100) легко различить слои из групп $[\text{Al}_2\text{O}_8]$, которые вставлены в основную решетку алюмосиликата (с этим прекрасно согласуются весьма совершенная спайность и соответствующая трансляция параллельно {100} и {001}).

Титанит $\{\text{CaOTiSiO}_4\}$ (к. ч. 6,7). К числу псевдокубических структур с относительно плотною упаковкой анионов должно также отнести титанит. Федоров и Ниггли (5) показали, что морфологические свойства этого минерала лучше всего объясняются, если считать его псевдокубическим. Структура тита-

нита была подробно установлена Захариасеном (67). На рис. 8 она отнесена к обычной моноклинной элементарной ячейке и изображена в проекции || [010]. Атомы Ti окружены каждый шестью атомами O приблизительно по октаэдру, атомы же Ca окружены семью атомами O, как то показано на том же рис. 8. Атомы O двух сортов: большая часть связана с $1Si^{4+}$, $1Ti^{4+}$ и с $1Ca^{2+}$, остальные только с Ca^{2+} и Ti^{4+} .

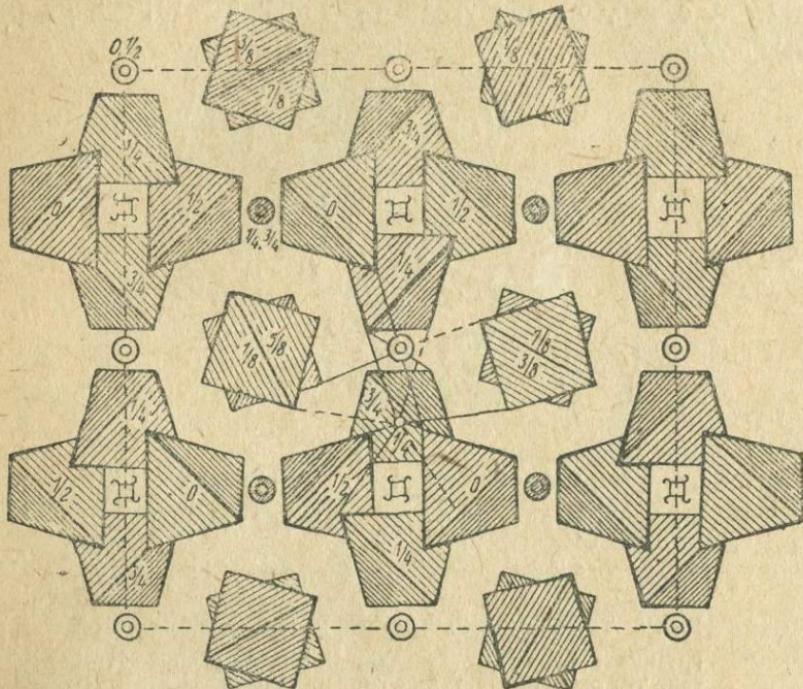


Рис. 9. Гранат (по Менцеру). Проекция "базисной" группы || $c = 11,5\text{\AA}$. Центры тяжести тетраэдров $[SiO_4]$ расположены в 24-ричных положениях с координатами $\{0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\}$ (высоты в долях c). Атомы Ca в 24-ричных положениях с координатами $\{0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\}$ и расположены на $c/2$ выше и ниже атомов Si. 16 атомов Al расположены в центрах симметрии и изображены пустыми кружками (высота 0 и $\frac{1}{2}$) и штрихованными кружками (высота $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$). Каждый атом Al окружен 6-ю атомами O в форме октаэдра. Атомы Ca окружены 4+4 атомами O в виде двух проникающих друг друга бисфеноидов (изображенных для одного из атомов Ca на высоте $\frac{3}{4}$).

Группа граната (к. ч. 6,8). Каждый атом O при восьмерной координации атомов Ca связан с $1Si$, $1Al$ и $2Ca$, при четверной же координации только с $1Ca$, при чем сумма валентностей будет ($2 = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$) (Менцер, 68). На рис. 9 дана проекция элементарной ячейки структуры граната параллельно ребру куба. Тетраэдры $[SiO_4]$ предполагаются непрозрачными, при чем самые верхние находятся на высоте 0. Двадцать четыре

Са располагаются каждый на $c/2 = \pm 5,75\text{ \AA}$ ниже и выше каждого тетраэдра Si и на рисунке не изображены. Отдельными линиями для одного из ионов Al^{3+} и для одного Ca^{2+} показаны все их связи с O^{2-} . В качестве общего выражения для всех членов группы граната Махачки (140) дает суммарную формулу $X_8Y_2Z_8\text{O}_{12}$, где X , Y , Z имеют вышеуказанные значения. Главные представители ряда гранатов приведены в табл. 1.

Группа циркона, ZrSiO_4 (циркон) (к. ч. 8,8). Основные черты строения циркона были установлены Вегардом (70) (пространственная группа D_{4h}^{19}). Более подробные исследования Бинкса (71), Гасселя (72) и Выкова и Гендрикса (73) вполне подтвердили результаты Вегарда. Атомы Si окружены тетраэдрически четырьмя атомами O в

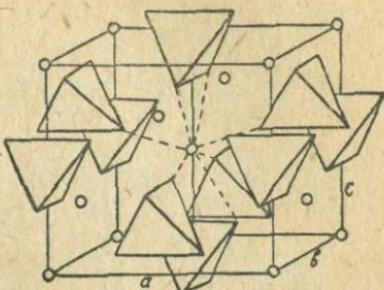


Рис. 10. Циркон. Аксонометрическая проекция элементарной ячейки. Кружками обозначены атомы Zr. Тетраэдры же изображают группы $[\text{SiO}_4]$.

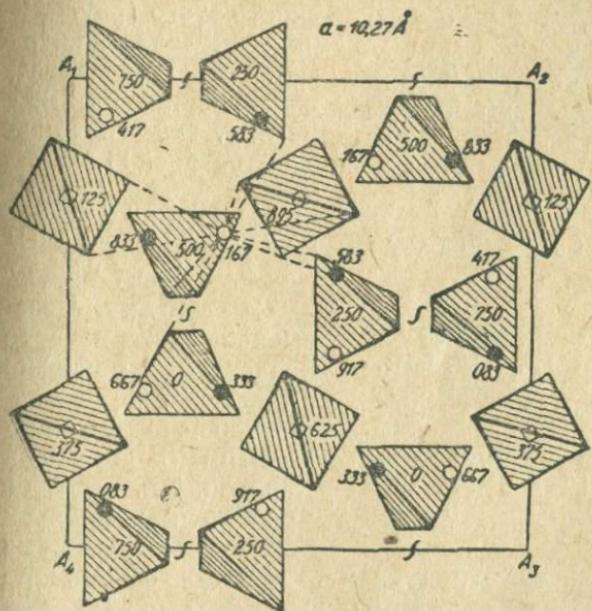


Рис. 11. Эвлитин^{**} (по Менцеру). Проекция базисной группы || $c = 10,27\text{ \AA}$. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ заштрихованы. Высоты атомов Si даны в тысячных долях оси a . Атомы висмута показаны пустыми и зачерченными кружками. Для одного из атомов Bi на высоте 167 пунктиром указаны связи с окружающими атомами O.

расстоянии $1,62\text{ \AA}$ каждый, как то показано на рис. 10. Атомы Zr окружены приблизительно на равном расстоянии восьмью атомами O, которые расположены в виде двух искаженных тетраэдров с общей тетрагональной симметрией ($\text{Zr}-\text{O} = 2,05\text{ \AA}$ и $2,41\text{ \AA}$). Принципиально тождественною структурою обладает ксенотит (YPO_4) (74).

Эвлитин ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$), (к. ч. 9,9). Строение кубической модификации ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) дано Менцером (75). Кубическая элементарная ячейка с $a = 10,272 \pm 0,004\text{ \AA}$ содержит в себе четыре молекулы.

Пространственная группа — весьма вероятно T_d^6 (возможно T^6). Ионы висмута располагаются в 16-ричных положениях (m, m, m) с параметром $m = 0,083 \pm 0,005$, ионы же Si в 12-ричных положениях $(0, \frac{1}{4}, \frac{8}{9})$, 48 атомов O занимают общие положения.

Проекцию базисной группы на плоскость куба дает рис. 11. Все тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ являются изолированными, связь же их в общую решетку осуществляется с помощью координационных полиздеров ($n=9$) вокруг висмута.¹ Каждый ион O^{2-} связан с тремя ионами Bi^{3+} , которые образуют примерно равносторонний треугольник, но ион O располагается вне плоскости этого треугольника вблизи центра тяжести „тетраэдра“, построенного из 3 Bi^{3+} и 1 Si^{4+} , как то показано на рис. 11.

е) Псевдокубические структуры внедрения

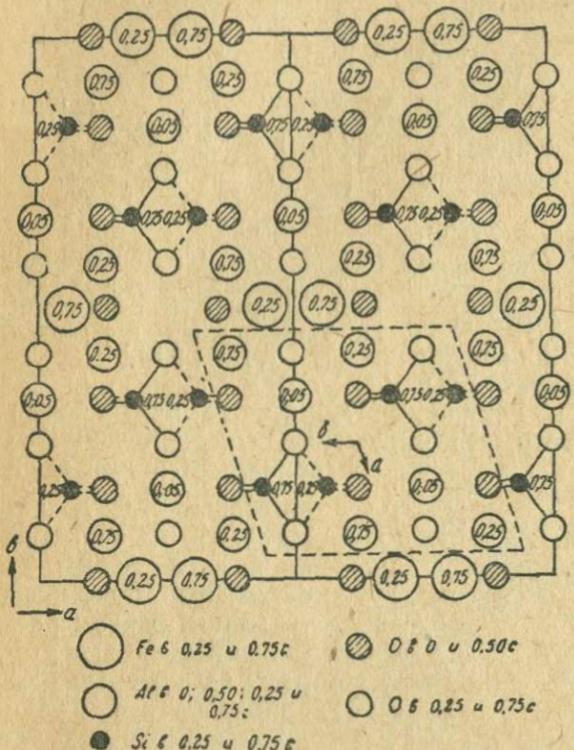
Ставролит. Чрезвычайный интерес представило изучение параллельных срастаний кианита со ставролитом (Шиболльд и Кардоzo, 76), которое привело к установлению весьма важных

плоскости (100) кианита с углом $90^{\circ}05'$

Рис. 12. Ставролит (по Нарай-Шабо). Проекция базисной группы $\parallel c = 5,63\text{\AA}$ по В. Л. Брэггу. Показаны две рядом расположенные элементарные ячейки, что позволяет выделить элементарную ячейку кианита, которая входит в структуру целиком (пунктирный параллелограмм). В горизонтальном направлении $\parallel \{100\}$ между собою чередуются слои Al_2SiO_5 и Fe(OH)_2 .

соотношений между обеими структурами. Кристаллы кианита и (010) ставролита срастаются между собою правильным образом, $b_0 = (7,72\text{\AA})$ и $c_0 = (5,56\text{\AA})$ — оси кианита с углом $90^{\circ}05'$

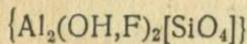
¹ По Менцеру, каждый ион Bi^{3+} окружен шестью ионами O со средним расстоянием $\text{Bi} - \text{O} \approx 2,6\text{\AA}$; однако, в несколько большем расстоянии (около $2,9 - 3\text{\AA}$) располагаются еще 3 иона O. Эти девять ионов O совместно и образуют группу $[\text{BiO}_9]$.



оказываются почти идентичными с $a_0 = (7,82 \text{ \AA})$ и $c_0 = (5,63 \text{ \AA})$ осьми ставролита. Плоскость (100) кианита и плоскость (010) ставролита соответствуют тогда плоскости (110) кубической плотнейшей шаровой упаковки из ионов O. Структуру ставролита, определенную Нарай-Шабо (77), а также Шибольдом и Кардозо (66) можно рассматривать как параллельное срастание в общую решетку молекулярных слоев $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $2\text{Al}_2\text{SiO}_5$ в соответствии с выведенной на стр. 148 формулой для всего ставролитового ряда (рис. 12).

§) Смешанные псевдо-кубические— псевдо-гексагональные структуры внедрения

Топаз. (к. ч. 6,6). Как то отмечено на стр. 146, важнейшим представителем этого типа структур является топаз



Альстон и Вест, с одной стороны (78), и Л. Паулинг (79) — с другой, показали, что его структура представляет интересный переходный случай между гексагональным типом плотнейшей упаковки (оливин) и кубическим (кианит). Это осуществляется таким образом, что в решетку кианита параллельно (001) вкладываются слои состава AlF_3 либо $\text{Al}(\text{OH})_3$. Каждый ион Al^{3+} октаэдрически окружен четырьмя ионами O^{2-} и двумя ионами $(\text{F},\text{OH})^{1-}$; каждый ион O^{2-} связан с одним ионом Si^{4+} и двумя ионами Al^{3+} , ионы же $(\text{OH},\text{F})^{1-}$ связаны каждый только с двумя ионами Al^{3+} (рис. 13). С подобным слоистым строением вполне согласуется совершенная спайность кристаллов по {001}.

Ряд топаза стоит в таком же отношении к кианиту, как ряд юмита к оливину. Конечным членом первого ряда является гидрагиллит $\{\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3\}$, второго же — брусит $\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$.

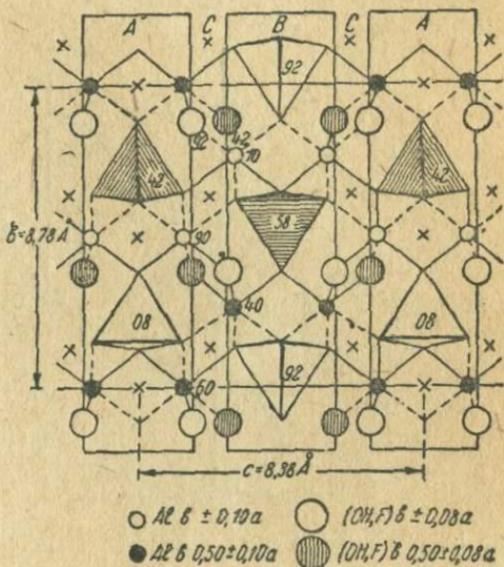


Рис. 13. Топаз (по Альстону-Весту и Паулингу). Проекция базисной группы $\parallel a = 4,64 \text{ \AA}$. Структура составлена из блоков $[\text{O} \ 1]$ с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ (A, B), которые переложены пластинками из $[\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3]$ (C). Центры тяжести тетраэдров (Si) на высоте $\pm 0,08 a$ (пустые) и $0,50 \pm 0,08 a$ (заштрихованные тетраэдры).

g) Тетрагональные и псевдотетрагональные структуры

Силлиманит. $\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ (к. ч. 4,6). В силлиманите (80) половина атомов Al окружена атомами O тетраэдрически (расстояние $\text{Al} - \text{O} = 1,7 \text{ \AA}$). Наиболее просто представить себе эту структуру в виде двойных цепочек из тетраэдров $[\text{SiO}_4] - [\text{AlO}_4]$, тянувшихся параллельно оси c подобно тому, как это мы имеем в пироксенах, при чем боковое сцепление этих цепочек между

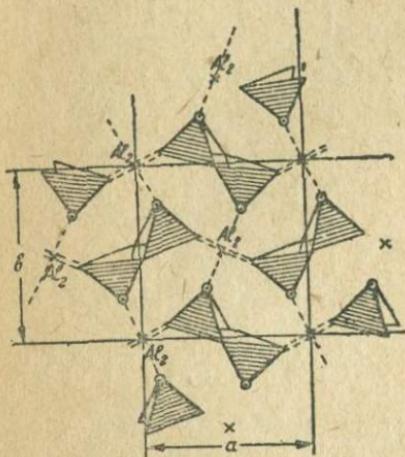


Рис. 14. Силлиманит (по Тейлору). Проекция базисной группы $\parallel c = 5,74 \text{ \AA}$. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ образуют сдвоенные цепочки $\parallel c$ (связывающие тетраэдры атомы O обозначены кружками на высоте 0 и $0,50 c$). Атомы Al, обозначенные звездочками, расположены друг над другом с расстоянием между ними $c/2$ и окружены октаэдрическими атомами O из свободных вершин тетраэдров (высота 0,25 c и 0,75 c).

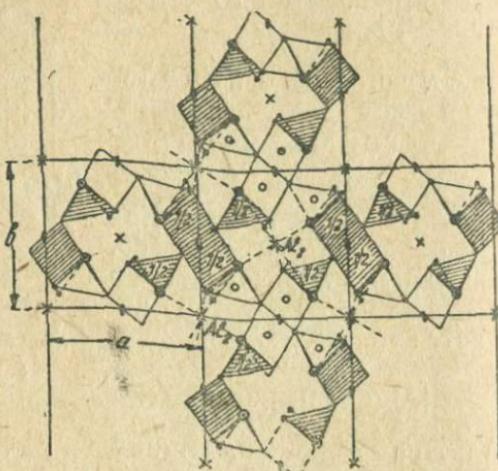


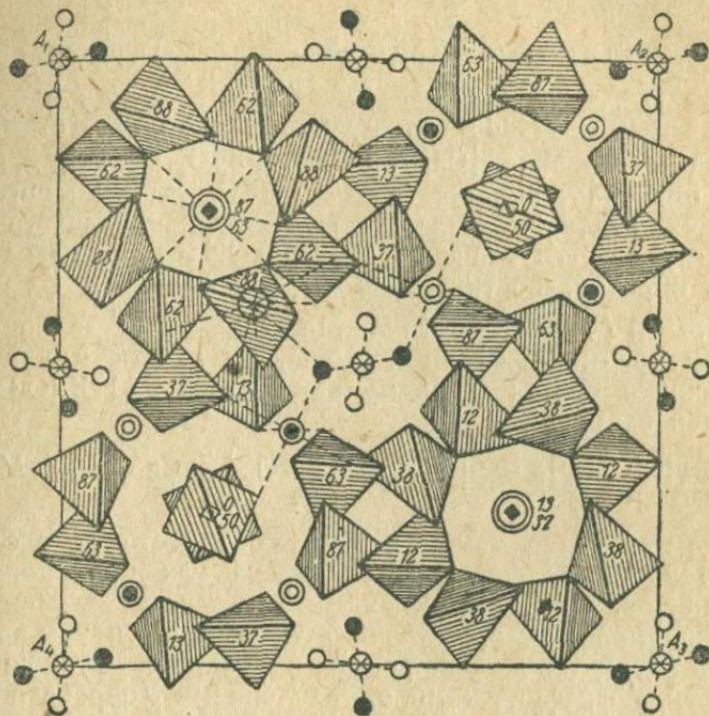
Рис. 15. Андалузит (по Тейлору). Проекция структуры $\parallel c = 5,55 \text{ \AA}$. На рисунке изображены 5 элементарных ячеек, чтобы показать способ соединения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ с полиэдрами $[\text{AlO}_6]$. Обозначение атомов Al такое же, как на рис. 14.

собою происходит с помощью октаэдров $[\text{AlO}_6]$ (рис. 14). С подобным строением вполне согласуется волокнистый характер кристаллов. Силлиманит является примером цепочечной структуры с формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, в которой однако половина атомов Si изоморфно замещена атомами Al. Соответственно этому правильнее было бы отнести этот тип структуры к линейчатым (ср. стр. 163).

Дизграммы структуры муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{18} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) обладают чрезвычайным сходством со структурой силлиманита ($\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). По Выкову (81), элементарные ячейки обоих силикатов соответствуют формулам $\text{Al}_9\text{Si}_2\text{O}_{19}^{1/2}$.

и $\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{20}$. Тейлор (82) показал, что действительно структура муллита принципиально подобна структуре силлиманига, однако полной ясности в этом вопросе не существует и до сих пор.

Андалузит $\text{Al}_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]$ (к. ч. 5,6). Структура андалузита (83) представляет интересный переходный случай между струк-



Ⓐ $\text{Al} \delta 0,12 \text{ и } 0,52e$

Ⓑ $\text{Al} \delta 0,38 \text{ и } 0,88e$

○ $(\text{OH}) \delta + \text{ или } -0,16e$

◎ $(\text{OH}) \delta 0,50 \text{ + или } -0,16e$

Ⓐ $\text{Mg}, \text{Fe} \delta 0 \text{ и } 0,50c$

Ⓑ $\text{Ca} \delta 0,13; 0,37; 0,60^{++}$

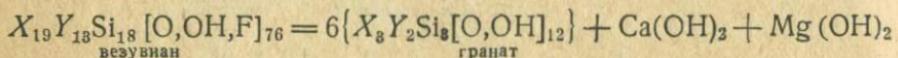
Рис. 16. Везувиан (по Уоррену и Моделю). Проекция тетрагональной базисной группы $\parallel c = 11,83\text{\AA}$. Правый верхний и левый нижний квадранты соответствуют решетке граната (при повороте на 45°), в двух других квадрантах вокруг тетрагональных осей расположены группы $[\text{Si}_4\text{O}_7]$. Над центром тяжести каждого тетраэдра (атома Si) расположены на расстоянии $\pm \frac{1}{2}c$ по атому Ca (не показанные на этой проекции).

турою кианита и силлиманиита, поскольку половина атомов Al в ней окружена пятью атомами O со средним расстоянием $< 1,9 \text{\AA}$ (рис. 15). Проекция структуры $\parallel c$ показывает, что группы

[SiO_4] и [AlO_5] связаны в пространственную сетку состава $\text{Al}_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]$. Подобное написание имеет преимущество в том, что оно напоминает структурное сходство андалузита со слюдами (напр. мер., с пирофиллитом $\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_8[\text{O}_{20}]$), тем более что соответственные метаморфозы (слюдяные корочки) наблюдаются в природе чрезвычайно часто.

h) Тетрагональные и псевдотетрагональные структуры внедрения

Везувиан. В тесной связи со строением граната находится структура везувиана $\{\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{Si}_9\text{O}_{34}](\text{OH})_4\}$, на что впервые обратил внимание Махачки (84). Из большого числа имеющихся анализов Махачки выводит следующую суммарную формулу для везувиана $X_{19}Y_{18}\text{Si}_{18}(\text{O},\text{OH},\text{F})_{76}$, при чем $X = \text{Ca}$ (главным образом, но также Na, K , а иногда Mn); Y — преимущественно Al (и также $\text{Fe}, \text{Fe}.\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti}$). Следуя давно уже высказанным предположениям Чемака, эту свою суммарную формулу Махачки связал с формулой граната $X_8Y_2Z_8[\text{O},\text{OH}]_{12}$ по следующей схеме:



Подобное написание также вполне соответствует сделанному на стр. 149 выводу формулы везувиана как основного члена ряда гранатов.

Это предположение Махачки о том, что структуры везувиана и граната находятся в тесной связи, подтверждено также последними рентгенографическими определениями Уоррена и Моделя (85), (рис. 16).

Везувиан представляет переходный тип от структур с изолированными группами $[\text{SiO}_4]$ к типу с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, к которым мы сейчас переходим.¹

4. Силикаты с конечным числом сочлененных между собою тетраэдров $[\text{SiO}_4]$

a) Тип $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Тортвейтит $(\text{Sc},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. В. Л. Брэгг причисляет к этому типу с изолированными независимыми группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ тортвейтит, данбурит, мелилит и др. По характеру строения, а также по химическим свойствам представляется более целесообразным два последних типа отнести к числу слоистых и вязанных структур, поэтому здесь будет рассмотрен только один тортвейтит.

¹ Согласно Махачки (86) предложенная Уорреном и Моделем структура является "идеальной" структурой, которая на практике встречается чрезвычайно редко, поскольку обычно имеет место статистическое замещение 4Ca на $2\text{Ca} + 2(\text{Mg},\text{Fe})$.

Тортвейтит $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ по данным Захариасена (87) обладает моноклинной решеткой, размеры которой $a = 6,56 \text{ \AA}$, $b = 8,58 \text{ \AA}$, $c = 4,74 \text{ \AA}$; $\beta = 103^{\circ}08'$ (пространственная группа C_{2h}^3). Каждые два тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ сочленены в одну общую группу $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (рис. 1). Каждый ион Sc^{3+} либо Y^{3+} окружен шестью O^{2-} . Ион O^{2-} связан либо с двумя атомами Si, либо с одним Si и двумя Sc.

Гемиморфит (каламин), $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$, с ромбически-пирамидальной структурою является благодаря своим ярко выраженным пироэлектрическим свойствам особенно хорошо известным примером полярных кристаллов. Согласно Ито и Весту (88) пространственная группа — C_{2v}^{20} . Структура характеризуется группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, обе вершины которых направлены в одну и ту же сторону. Атомы Zn окружены также тетраэдрически, при чем четыре тетраэдра Zn образуют кольцо, подобное кольцу из тетраэдров SiO_4 на рис. 1. Внутренние вершины тетраэдров представлены ионами OH, которые образуют почти точный квадрат. Внешние вершины тетраэдров Zn заняты ионами O^{2-} . Каждый ион O^{2-} кроме тех, которые являются соединительными звенями в $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, связан с двумя ионами Zn^{2+} и с одним Si^{4+} . Внутри вязи из этих тетраэдров расположены еще две молекулы H_2O , что приводит к развернутой (отражающей структуру) формуле $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b) Тип $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$. *Бенитоит* ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$). Этот минерал представляет большой интерес уже с точки зрения макрокристаллографической, поскольку он является единственным известным представителем дитригонально-бирамидалного класса симметрии (D_{3h}). Еще Ринне (89) доказал это с помощью диаграммы Лауз. Размеры элементарной ячейки по Госнеру и Мусгнугу: $a = 6,55 \text{ \AA}$; $c = 4,86 \text{ \AA}$; пространственная группа D_{3h}^1 (90). Валетон (91) позднее показал, что длину ребра c нужно удвоить,

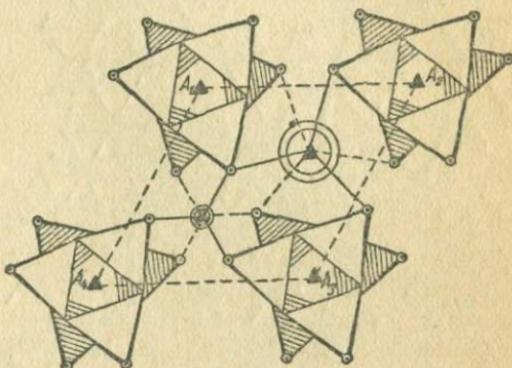


Рис. 17. Бенитоит (по Захариасену). Проекция базисной группы $\parallel c = 9,71 \text{ \AA}$. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ образуют кольца вокруг 3-ных осей с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Центры тяжести Si пустых тетраэдров на высоте $1/4 c$, заштрихованных же на $3/4 c$. Большие двойные кружки обозначают атомы Ba на высоте 0 и $1/2 c$, меньшие двойные кружки — атомы Ti в 0 и $1/2 c$, самые маленькие кружки с точкой в середине — атомы O в свободных вершинах тетраэдров.

что было подтверждено Захариасеном (92). Последний в качестве пространственной группы принимает D_{3h}^{2-} . Проекция структуры бенитоита || оси c приведена на рис. 17. Два иона Ba^{2+} находятся в положениях $2e\{2/3, 1/3, 0; 2/3, 1/3, 1/2\}$, два атома Ti^{4+} в положениях $2c\{1/3, 2/3, 0; 1/3, 2/3, 1/2\}$, шесть атомов Si_1 и шесть атомов O_1 располагаются в горизонтальных плоскостях симметрии в $6k\{u, v, 1/4\}$, остальные 12 O_{II} в общих положениях.

Каждый атом Si окружен двумя O_1 и двумя O_{II} в форме почти правильного тетраэдра ($\text{Si}—\text{O}_1 = 1,65 \text{ \AA}$, $\text{Si}—\text{O}_{II} = 1,59 \text{ \AA}$), эти тетраэдры сочленены между собою в кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, ось которых является тройной осью всей структуры. Атомы Ti и Ba каждый окружен шестью атомами O по почти правильному октаэдру, при чем расстояния $\text{Ti}—\text{O} = 1,96 \text{ \AA}$, а $\text{Ba}—\text{O} = 2,74 \text{ \AA}$. Из атомов O_1 каждый связан с двумя Si , тогда как каждый O_{II} связан с одним Si^{4+} , одним

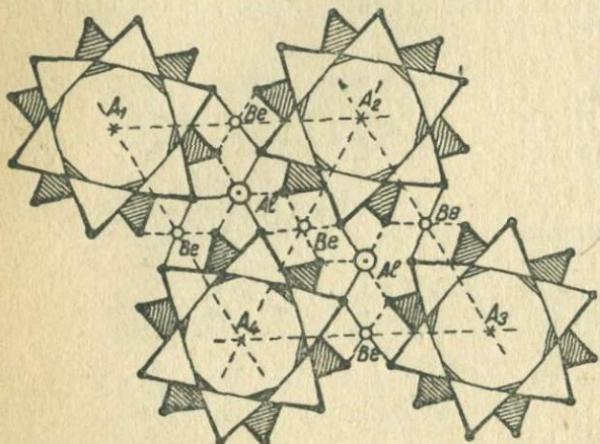


Рис. 18. Берилл (по Брэггу и Весту). Проекция базисной группы || $c = 9,17 \text{ \AA}$. Тетраэдры $[\text{Si}_4\text{O}_8]$ образуют кольца вокруг 6-ной оси с формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Маленькие кружки — атомы Be , более крупные — атомы Al .

Ti^{4+} и одним Ba^{2+} , так что правила Паулинга соблюдаются при этом в полной мере.

с) Тип $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Берилл $\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Согласно Брэггу и Весту (93) берилл характеризуется структурою, приведенною на рис. 18 в проекции || оси c . Кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (см. рис. 1) сочленены между собою таким образом, что промежуточные катионы Be получают почти точное тетраэдрическое, а катионы Al почти точное октаэдрическое окружение из ионов O^{2-} . Структуру берилла удобно также рассматривать как пространственную вязь, составленную совместно тетраэдрами $[\text{Si}_4\text{O}_8]$ и тетраэдрами же $[\text{BeO}_4]$, о чём см. далее.

5. Силикаты с цепочечной связью тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_8]$

Структуры с цепочками $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ осуществлены в природе в виде пироксенов и амфиболов. Первые характеризуются псевдотетрагональными решетками, вторые же псевдоге-

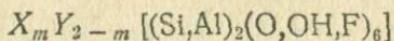
ксагональными. Каждая группа распадается далее на триклинную, моноклинную и ромбическую подгруппы.

а) Пироксены (авгиты)

Моноклинная подгруппа

Рентгенография отдельных членов этой подгруппы была предметом исследований Выкова и Мервина, Вашингтона (94, 95), Госнера и Мусгуга (96). Однако полное разъяснение структуры удалось впервые осуществить лишь В. Л. Брэггу и Уоррену на примере диопсида (97). В последнее время Уоррен и Биско в подробной работе (98) показали, что принципиально тождественною структурой обладают все моноклинные авгиты, т. е. помимо диопсида также авгит, клиноэнстатит, акмит, жадеит и сподумен (ср. табл. 2).

По Махачки (99) химический состав всех моноклинных пироксенов может быть выражен следующею общую суммарную формулой $XY(\text{Si}, \text{Al})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6$, при чем $X = (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^{1+}, \text{K}^{1+})$; $Y = (\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})$ (ср. стр. 151, прим. 2). Более подробный рентгенографический анализ структуры только что названных пироксенов показал, что нужно различать два компонента с несколько измененою схемой структуры у каждого. Первый тип $XYZ_2\text{O}_6$ (диопсид, геденбергит, авгит, акмит, жадеит) характеризуется тем, что в нем ионы X обладают 8-ною координацией, тогда как ионы Y характеризуются 6-ною координацией; во втором же типе $YYZ_2\text{O}_6$ все катионы обладают 6-ною координацией (клиноэнстатит, сподумен). Однако, так как анализы дают большое число промежуточных членов, представляется целесообразным оба компонента охватить одною общей формулой



$$X = \text{Ca, Na, K, Mn} \quad Y = \text{Mg, Fe, Al, Ti, Mn (Li в сподумене).}$$

$$(n = 8) \qquad \qquad \qquad (n = 6)$$

В этой формуле $0 \leq m \leq 1$, при чем предпочтительнее целочисленные значения. Точно так же нужно иметь в виду, что всегда часть Si может быть замещена Al в 4-ной координации.

а) Тип $XY[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (к. ч. 6,8). В качестве примера здесь рассматривается структура диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) (ср. табл. 2). Проекция этой структуры на плоскость (010) дана на рис. 19. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ главными валентностями связаны друг с другом в бесконечные цепочки, параллельные оси c с периодом идентичности $c = 5,24 \text{ \AA}$. Так как элементарная ячейка центрирована по (001), то каждый тетраэдр с центром тяжести на высоте 0 переходит путем трансляции в идентичный на высоте $\pm \frac{1}{2}b$, который на рис. 19 отмечен штриховкой. Расстояние между двумя расположенными один над другим

тетраэдрами равно $\frac{1}{2}b = 4,45 \text{ \AA}$. Координативное сцепление между собою отдельных цепочек осуществляется с помощью ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые располагаются на двойных осях. Каждый Ca^{2+} -окружен восьмью атомами О со средними расстояниями $\text{Ca} - \text{O} = 2,40 \text{ \AA}$, каждый Mg^{2+} шестью атомами О со средним расстоянием $\text{Mg} - \text{O} = 2,10 \text{ \AA}$.

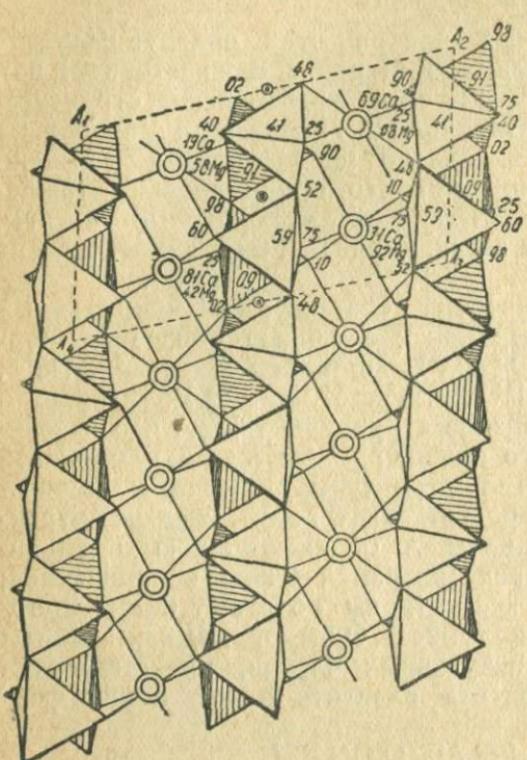


Рис. 19. Диопсид (по Брэггу и Уоррену).

Проекция || оси $b = 8,89 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка $A_1A_2A_3A_4$. Высоты атомов приведены в сотых долях b . Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ соединены в цепочки || c , пустые и штрихованные расположены друг над другом в расстоянии $b/2$. Атомы Mg и Ca на 2-ных осях || b .

Физические свойства диопсида вполне соответствуют этой структуре. Так как связь $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ вследствие своего преимущественно неполярного характера значительно более прочна, чем связь несущих небольшой заряд металлических катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , то расщепление кристалла на цепочки параллельные оси c идет значительно легче, чем разрыв самих цепочек. Действительно, авгиты обладают совершенной спайностью || {110}, и рис. 20, дающий проекцию структуры || оси c , показывает, каким образом возникает псевдотетрагональный угол спайности 93° , которым характеризуются все пироксены и который соответствует расщеплению на цепочки вдоль контура $H_1H_2H_3H_4$.

Тип $YY[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (к. ч. 6,6). Структуры сподумена и клиноэнстата принципиально тождественны,

причем ось c сподумена равна той же оси у диопсида, так что длина цепочки и координаты z у атомов практически остаются теми же. Замена $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ на меньшие по объему $\text{Li}^{1+} + \text{Al}^{3+}$ приводит к сжатию размеров решетки в направлениях a и b , но кроме того происходит небольшой поворот самих цепочек, вследствие которого, хотя оба сорта металлических ионов занимают приблизительно то же положение, что и Ca и Mg, координационное число уже у обоих ионов становится 6. Рас-

стояние $\text{Li} - \text{O} = 2,26 \text{ \AA}$; $\text{Al} - \text{O} = 2,07 \text{ \AA}$ (в среднем). В клиноэнстатите ионы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ оба замещаются ионами Mg^{2+} в шестерной координации (98).

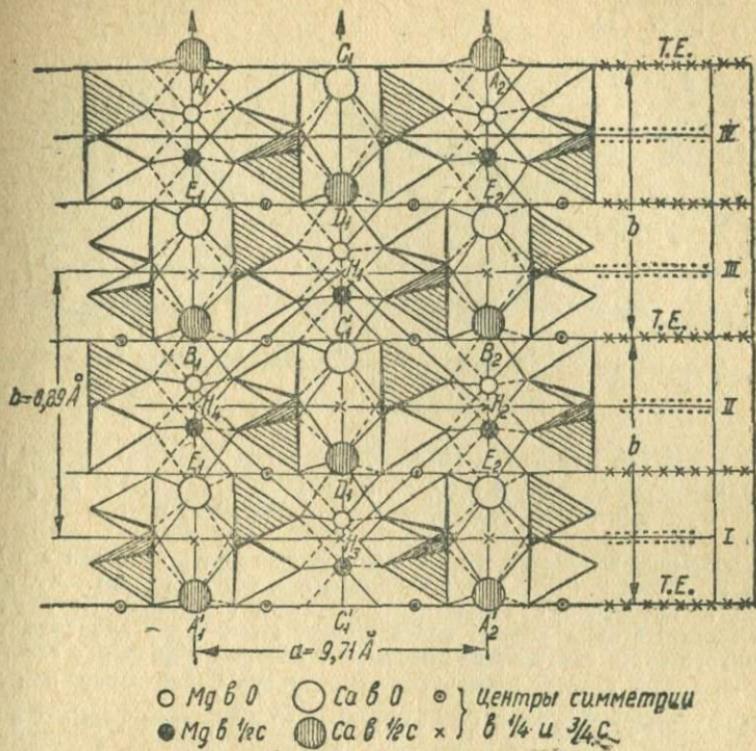


Рис. 20. Диопсид. Проекция структуры $\parallel c = 5,24 \text{ \AA}$. Цепочки здесь рассматриваются вдоль их осей. Более высоко расположенные тетраэдры заштрихованы (центры тяжести Si на высоте 0 и $0,50 c$). Две элементарных ячейки $A_1A_2B_1B_2$ и $A_1A'_2B_2B_1$.

Ромбическая подгруппа

Ромбические пироксены (например, бронзит, гиперстен) представляют обычно смешанные кристаллы из энстатита (MgSiO_3) и фаялита (FeSiO_3). Все они (см. Уоррен и Модель, 100) также построены из параллельно расположенных цепочек из $[\text{SiO}_4]$, при чем оси b и c тождественны соответствующим осям у диопсида, длина же оси a удвоена (ср. Госнер и Мусгнуг, 101). Проекция структуры \parallel оси c в обоих случаях одинакова (рис. 20 и 21). Пространственная группа диопсида C_{2h}^5 представляет собою подгруппу группы энстатита (V_h^{15}).

Геометрически структура энстатита получается из диопсида путем скользящего отражения элементарной ячейки $A_1A_2A_3A_4$

в плоскости (100) (через A_1A_4 и соотв. через A_2A_3) с компонентом скольжения $b/2$ (рис. 19). Из элементарной ячейки рис. 20 $E_1E_2E'_1E'_2$ точно так же путем скользящего отражения в плоскости через E_2B_2 возникает элементарная ячейка энстатита $B_1B'_1E'_1E_1$ (рис. 21).

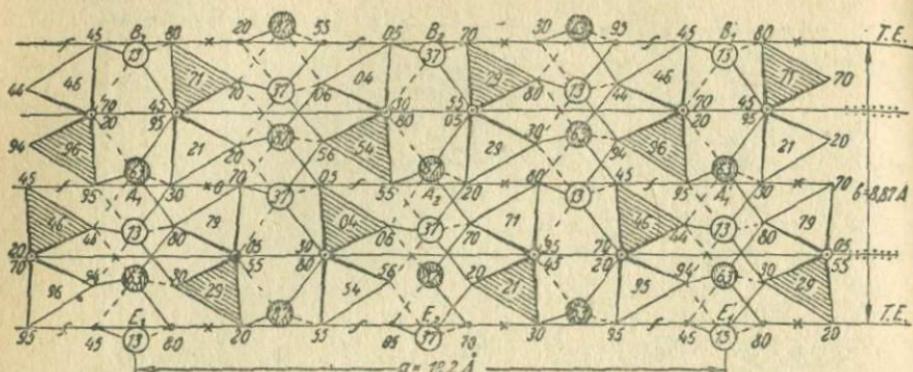


Рис. 21. Энстатит (по Уоррену и Моделю). Проекция базисной группы || $c = 5.20 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка $B_1B'_1E'_1E_1$. Обозначения те же, что на рис. 20. X — центры симметрии, \sim — 2-ные винтовые оси.

Наблюдающаяся вытянутая форма кристаллов энстатита по оси c и спайность по {10}, {100} и {010}, т. е. по плоскостям, составляющим зону, параллельную оси c , прекрасно объясняется цепочечным строением. Из двух атомов Mg в энстатите один вполне соответствует атому Mg в диопсиде, тогда, как Mg другого сорта занимает те положения, которые в диопсиде заняты Ca. При этом возникает некоторое искажение структуры, поскольку ион Mg_{II}^{2+} имеет только шестерых соседей O^{2-} вместо восьми окружающих Ca^{2+} в диопсиде. Среднее расстояние $Si - O = 1,58 \text{ \AA}$; $Mg_I - O = 2,14 \text{ \AA}$; $Mg_{II} - O = 2,23 \text{ \AA}$.

С ромбическими пироксенами как по своему химическому составу, так и по вытянутой форме кристаллов и весьма хорошей спайности по призме {110} при угле спайности около 81° близки минералы группы призматина (1, стр. 431) с формулой $MgAl_2SiO_6$, в которой значительная часть Mg^{2+} заменена на Fe^{2+} , но кроме того имеется некоторое количество щелочей (0,79% K_2O , 2,04% Na_2O).

Если в структуре энстатита заменить половину атомов Si^{4+} из цепочек $[Si_2O_6]$ на Al^{3+} , то избыточный заряд анионов может быть скомпенсирован за счет вступления на место ионов Mg^{2+} атомов Al^{3+} также в шестерной координации, как то следует из параллельного написания формул:

Энстатит $(Mg, Fe)(Mg, Fe)[Si_2O_6]$

Призматин $(Mg, Fe)Al[SiAlO_6]$

Что касается щелочных металлов, то они располагаются повидимому в положениях Ca диопсида (см. 102).

Триклинная подгруппа

Волластонит ($CaSiO_3$) и пектолит ($HNaCa_2Si_8O_9$), которые обычно причисляются к группе моноклинных пироксенов, имеют с этими последними, на основании рентгенограмм, лишь весьма

отдаленное сходство (102, 98). Это прежде всего касается размеров элементарной ячейки, которые, как видно из табл. 2, совершенно не те, что у пироксенов. Кроме того диаграммы, полученные по методу качания вокруг оси b , также показывают, что истинная симметрия волластонита и пектолита всего лишь триклинная, хотя при этом ясно выражается моноклинная псевдосимметрия. Новые оси пектолита позволяют установить интересную кристаллографическое родство его также с триклиническим схизолитом $[HNa(Ca,Mn)_2Si_3O_9]$.

Структуры собственно триклинических пироксенов, к которым обычно причисляются родонит $MnSiO_3$, бустамит $(Mn,Ca)SiO_3$, фоулерит $(Mn,Fe,Ca,Zn)SiO_3$ и др. до сих пор остаются неустановленными (см. 103).

b) Амфиболы (роговые обманки)

Подгруппа моноклинных амфиболов

Связь с пироксенами

Строение моноклинных амфиболов находится в тесной связи со строением моноклинных пироксенов, что находит свое выражение (б) в кристаллографических, оптических и физических свойствах. Типичным структурным представителем моноклинных амфиболов можно считать трекомолит, который характеризуется чрезвычайно хорошей спайностью параллельно (110) при угле спайности 124° и относительно простым химическим составом. Сравнение размеров элементарных ячеек трекомолита и диопсида (см. табл. 2 и 3) показывает, что a , c и $\angle \beta$ почти одинаковы, но ребро b трекомолита ровно вдвое больше, чем соответственное ребро диопсида¹ (см. 104). Элементарная ячейка последнего, отнесенная к обычным кристаллографическим осям, центрирована по (001) (пространственная группа C_{2h}^3), тогда как ячейка трекомолита объемноцентрированная (пр. гр. C_{2h}^3). Подробный рентгенометрический анализ Уоррена показал, что базисную группу диопсида можно рассматривать как часть базисной группы трекомолита, как то видно из сравнения приведенных на рис. 20 и 22 проекций в направлении || оси c .

Обозначенная $A_1A_2B_2B_1$ элементарная ячейка диопсида при этом почти не изменяется в обозначенной теми же буквами половине элементарной ячейки трекомолита. Вторая половина базисной группы трекомолита может быть получена отражением комплекса $A_1A_2B_2B_1$ в проведенной через B_1B_2 или A_1A_2 плоскости (010). Получившийся „двойниковый комплекс“ имеет тогда как раз удвоенную ось b по сравнению с простой базисной группой диопсида и отвечает симметрии пространственной группы C_{2h}^3 , как то ясно из рис. 22. При этом однако необходимо удалить расположившиеся в B_1 , C'_1 , B_2 атомы Ca.

Ячейку трекомолита можно вывести из структуры диопсида также путем смещения верхней части ($A_1A_2B_1B_2$) элементарной ячейки последнего вдоль

¹ На эти геометрические соотношения между роговою обманкой и авгитом было обращено внимание уже Розе (1, стр. 1042 и 1186).

оставляемой неподвижно нижней части ($A'_1A'_2B_1B_2$) вдоль плоскости (010) (B_1B_2 или A_1A_2 или $A'_1A'_2$ на рис. 20) на расстояние ($0,5 a + 0,5 c$). Расположенные вблизи „плоскости трансляций“ 2 атома Са вместе с двумя атомами О, становящимися лишними при боковом сочленении двух цепочек $[\text{SiO}_4]$, выбрасываются, а вместо них в положения C'_1, A_1 и т. д. в решетку вставляются новые группы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ либо $\text{Fe}(\text{OH})_2$. С подобным представлением, впервые

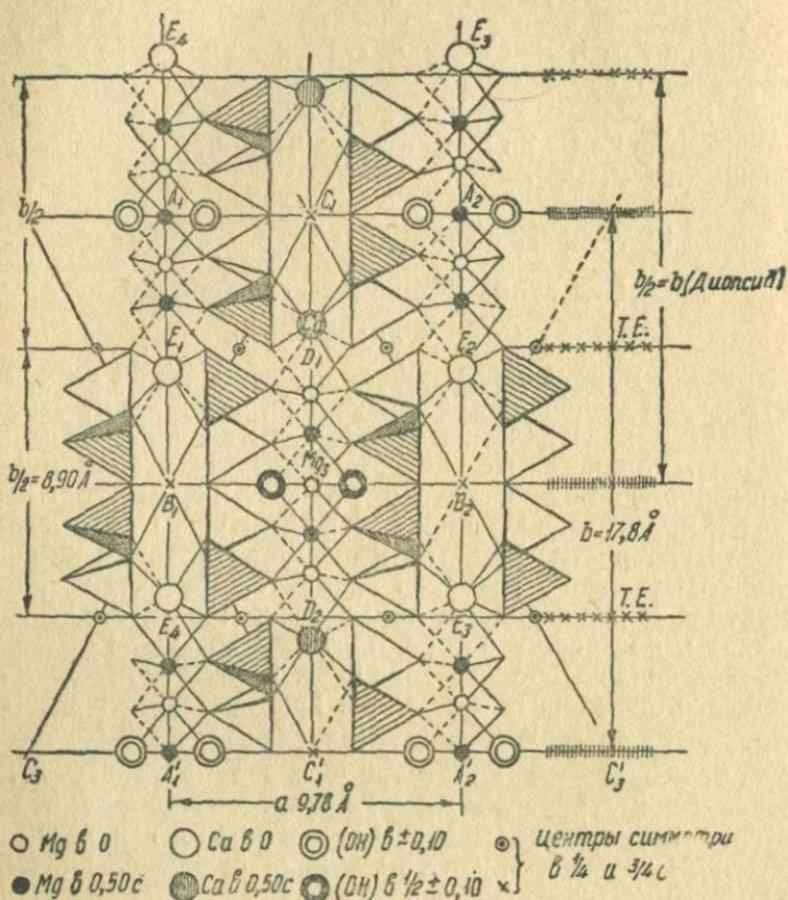


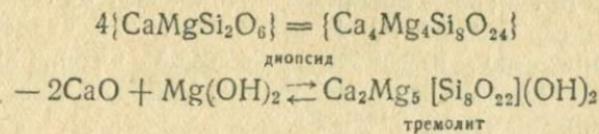
Рис. 22. Тремолит (по Уоррену). Проекция базисной группы $\parallel c = 5.26 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка $A_1A_2A'_1A'_2$. Обозначения те же, что на рис. 20. $||| . . ||$ — плоскости симметрии, $\times \times \times$ — плоскости скользящего отражения.

развитым Уорреном (см. 105), вполне согласуется часто наблюдаемое под микроскопом окаймление пироксенов волокнистыми роговообманковыми корочками (уралитизация, образование лучистого камня), что обычно происходит под действием водных растворов или паров при не слишком высоких температурах. Обратным процессом является распадение роговых обманок на смесь авгита и руды (краевая коррозия) при удалении летучих компонентов (3,5). В пользу подобного ориентированного превращения говорит также часто

имеющее место параллельное срастание авгита и роговой обманки [$c \parallel c'$, $(010) \parallel (010')$], которое свидетельствует о близком сходстве обеих решеток и легко объясняется на основании только что изложенного механизма превращения одной решетки в другую (ср. Ниггли, 5).

Переход диопсида и вообще пироксенов в тремолит и амфиболы с точки зрения микроструктурной представляет процесс конденсации, поскольку из первоначально раздельных цепочек $\{Si_2O_6\}$ возникают сдвоенные путем сцепления свободных тетраэдрических вершин (с образованием новых связей $Si-O-Si$). Обе цепочки каждого пояса представляют зеркальное отражение одна другой, при чем соединяющие их атомы О располагаются в зеркальных плоскостях (ср. рис. 22 с расстоянием $0,5c$ друг от друга. Химический состав пояса отвечает (на одно звено) формуле $\{Si_4O_{11}\}^{6-}$, и подобные ленточные „анионы“ связываются между собой по бокам, как и в авгите, с помощью ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} за счет остающихся еще свободными тетраэдрических вершинных ионов O^{2-} . Связь этих соединительных катионов координативная, при чем каждый Mg^{2+} окружен шестью ионами O^{2-} (расположенными на тех вершинах тетраэдров, которыми соседние пояса „смотрят“ друг на друга), тогда как ионы Ca^{2+} окружены каждый восемью ионами O^{2-} (расположенными в обращенных друг к другу треугольных основаниях тетраэдров). Соответственные линии связи показаны на рис. 22 сплошными и пунктирными линиями.

Описанный процесс конденсации удобно изобразить в виде следующего химического уравнения:



Различные сорта ионов О в решетке тремолита отличаются друг от друга неодинаковым характером связи с окружающими ионами Si^{4+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} , обнаруживающимся при применении правила Паулинга. Это следует понимать так, что часть ионов O^{2-} замещается на ионы $(OH)^{1-}$ (либо F^{-}), поскольку это необходимо для сбалансирования общего заряда. На рис. 22 очень хорошо видно, что некоторые атомы О в решетке связаны каждый только тремя атомами Mg^{2+} , что и дало право Уоррену поставить на соответствующие места ионы $(OH)^{1-}$ либо F^{-} , и таким образом привело его к вышенаписанной формуле тремолита (ранее она писалась в виде метасиликата $CaMg_3(SiO_3)_4$).

С подобным строением вполне согласуется волокнистая по большей части природа амфиболя при спайности \parallel призме {110}. Подобно тому как и в диопсиде эта спайность обусловливается фактом, что внутри цепочки связь обрывается лишь с большим трудом, тогда как координативная связь цепочек между собою

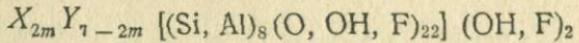
с помощью катионов в 6-ной или 8-ной координации относительно слаба. На рис. 22 указано, как линии спайности идут ступенчатым образом в направлении $C_1D_1E_1B_2F_2D_3C_3$ и т. д., при чем перерезаются лишь связи $\text{Ca} - \text{O}$. Среднее направление подобной лестницы как раз отвечает призме спайности $\parallel \{110\}$.

Позднейшие работы (см. 106, 107) показали, что другие известные члены моноклинной подгруппы амфиболов, а именно — актинолит, базальтовая роговая обманка, купферит и грюнерит обладают принципиально тождественною структурою.

Уже Пенфильдом (см. 108) на основании тщательных анализов минералов группы актинолита было показано, что роговым обманкам нельзя приписывать ту простую метасиликатную формулу, которою характеризуются авгиты, но что в эту формулу необходимо ввести еще гидроксильные группы. Ниггли (5) и Куниц (см. 109) на основании еще более обширного точного аналитического, а также кристаллографического и оптического материала установили формулы отдельных амфиболов, которые вполне соответствуют выведенным впоследствии рентгенографически (например $\text{H}_2\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{24}$). Работа Уоррена (см. 105) была блестящим заключительным этапом, окончательно установившим формулу tremolita в виде $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ на основании не только рентгенографического, но также и обширного химического материала.

Отдельные виды амфиболов получаются через замещение в типичной формуле tremolита ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) положений всех трех положительных ионов на X , Y , Z , т. е. $X_{2-8}Y_5Z_8(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{24}$, при чем $X = \text{Ca}^{2+}$, Na^{1+} , K^{1+} , Mn^{2+} ; $Y = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} ; $Z = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} (Махачки, 99).

α) Амфиболы бедные Al и щелочами. По аналогии с суммарной формулой пироксена, которая была установлена Уорреном, можно написать такую же формулу для амфиболов бедных щелочами и глиноземом:



В этой формуле $X = \text{Ca}^{2+}$ в 8-ной координации, $Y = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} в 6-ной координации, при чем понятно часть Si^{4+} может замещаться на Al^{3+} в 4-ной координации. m всегда ограничено пределами $0 \leq m \leq 1$, поскольку симметрия пространственной группы C_{2h}^3 может быть осуществлена только в том случае, когда сразу замещается пара ионов X или Y , вообще же в решетке на элементарную ячейку имеется всего лишь два места для ионов в 8-ной координации. Параметр m , как то дают анализы, обычно стремится быть целочисленным, подобно тому что мы имеем и в пироксенах, однако конечные члены в чистом виде почти не наблюдаются.

I. $m = 0$. Формула: $Y_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$, при чем $Y = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} . Куммингтонит из ряда грюнерита.

Конечные члены:

$Mg_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ „антофиллит“, купферит
 $Fe_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ главным образом гронерит

Согласно Куницу в этом непрерывном ряде смешанных кристаллов значение удельных весов и показателей преломления (n_a , n_b , n_t) изменяются совершенно непрерывно и однозначно, а именно повышаются по мере увеличивающегося содержания Fe.

II. $m=1$. Формула: $X_2Y_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$, при чем $Y=Mg^{2+}$, Fe^{2+} ; X — главным образом Ca^{2+} , в ряду тремолит — (граммит) — актинолит — богатый железом актинолит.

Конечные члены:

$Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$, главным образом в тремолите
 $Ca_2Fe_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ в чистом виде не известен

Лежащее в основании этих формул отношение $CaO : MgO = 2 : 5$ очень хорошо подтверждается всей совокупностью аналитических данных. И здесь также повидимому имеется непрерывный ряд смешанных кристаллов, на что указывают оптические и химические результаты Куница.

Вопрос об изоморфной смешиваемости обоих типов, I („антофиллит“) и II (лучистый камень), часто разбирался в литературе (111, 109). Куниц полагает, что соответственные кристаллы представляют собою только двойниковые образования, так что имеется большой разрыв во взаимной смешиваемости. Это находит свое отражение в структурной модели, которая показывает, что изоморфное замещение Mg^{2+} в 6-ной координации на крупный ион Ca^{2+} в 8-ной координации приводит к слишком большому искажению решетки, делающему невозможным подобное изоморфное замещение в сколько-нибудь значительном размере.

§) Амфиболы со значительным содержанием Al_2O_3 либо Fe_2O_3 , но бедные щелочами. При попадании в решетку амфиболов трехвалентных ионов Al^{3+} либо Fe^{3+} последние могут размещаться либо в 6-ной координации в положении Y либо в 4-ной координации на место ионов Si внутри ленточных анионов $[Si_4O_{11}]^{6-}$.

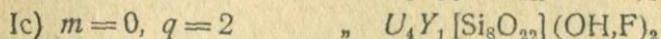
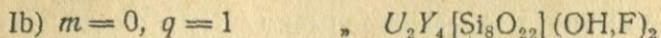
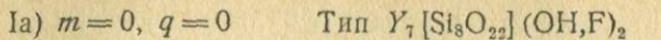
В первом случае и при наличии ионов Ca^{2+} правила Паулинга требуют, чтобы при подстановке на место трех Mg^{2+} попадало не более двух ионов Al^{3+} , т. е. одно из положений Mg_I , Mg_{II} , Mg_{III} (рис. 22) должно оставаться незамещенным.¹ Таким образом возникают компоненты $Ca_2Al_2Mg_2[Si_8O_{22}](OH, F)_2$, или в более общей форме:

$X_{2m} Y_{7-2m-3q} U_{2q} [Si_8O_{22}] (OH, F)_2 ; 0 \leq 2m + 3q \leq 7$

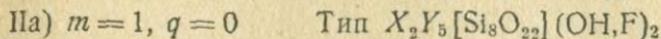
где X изображает двувалентный катион в 8-ной координации, Y — двувалентный катион в 6-ной координации и, наконец, U — трех-

¹ Ср. различие типов мусковита и биотита.

валентный катион также в 6-ной координации. Все возможные компоненты даются из следующего перечня;



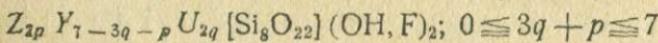
например: $(Al, Fe)_4 Mg [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$



например: $Ca_2 Al_2 Mg_2 [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$

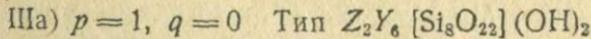
Компоненты типа Ia соответствуют смешанным кристаллам ряда грюнерита — куммингтонита, компоненты типа IIa — кристаллам ряда tremolita — актинолита, остальные компоненты однако пока являются еще гипотетическими. Поскольку к ним нельзя притти на основании анализов, можно считать, что они не обладают устойчивостью, сравнимою с прочими членами группы и в особенности с компонентами, содержащими щелочи (см. ниже).

Если параллельно вступлению ионов Al^{3+} на место ионов Mg^{2+} одновременно произвести замещение ионов Ca^{2+} на щелочные (обычно на Na^{1+}), что, повидимому, происходит чрезвычайно часто, то вышесделанное ограничение отпадает, и два Al^{3+} замещают два Mg^{2+} или два Fe^{2+} , т. е. при этом Mg_5^{2+} замещается группой $Al_2^{3+} Mg_3^{2+}$ либо $Al_2^{3+} Fe_2^{2+}$. Подобным образом мы приходим к роговым обманкам, богатым глиноземом и железом. В частности, $Na_2 \underset{II}{Mg_3} \underset{III}{Al_2} [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$ представляет собою глаукофан, а $Na_2 \underset{II}{Fe_3} \underset{III}{Fe_2} [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$ — молекулу рибекита. Общею формулою для компонентов этого ряда будет

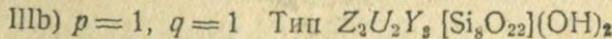


($Z = Na^{1+}$ и т. д.; $Y = Mg^{1+}, Fe^{2+}$; $U = Al^{3+}, Fe^{3+}$)

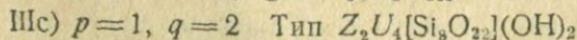
Предельные случаи при $p = 0, q = 0, 1, 2$ дают не содержащие щелочей и глинозема типы Ia, Ib, Ic, приведенные выше. При значении параметров $p = 1, q = 0, 1, 2$ мы имеем следующие компоненты:



например: $Na_2 (Mg, Fe)_6 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

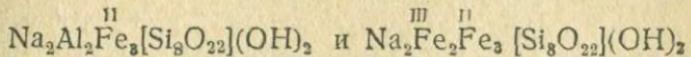
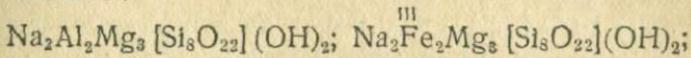


например: $Na_2 (Al, Fe)_2 (Mg, Fe)_5 [Si_8O_{22}] (OH)_2$



например: $Na_2 (Al, Fe)_4 [Si_8O_{22}] (OH)_2$.

Смешанные кристаллы типа IIIb отвечают хорошо известному ряду глаукофан (Al , Mg) — кроссит — рибекит (Fe , Fe). Соотношения компонентов в этом ряду, согласно аналитическим данным, гораздо более сложны, чем в ранее рассмотренных, в соответствии с тем обстоятельством, что одновременно могут происходить замещения как $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, так и $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Соответственная система является уже не бинарной, но четверной с компонентами:



Это обстоятельство делает понятным, что оптический характер подобных смешанных кристаллов является особенно сложным (см. 109). Молекулы ряда IIIa в смеси с типом IIIb повидимому имеются в бедном глиноземом ряде щелочных амфиболов имеринит — арфведсонит, в которых происходит изоморфное замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} .

Случай с $p > 1$, например $Z_4Y_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$, не могут быть реализованы по чисто геометрическим причинам, поскольку в решетке имеется места не более, чем на 2 + 1 щелочных иона (см. ниже).

7) Ряд богатых глиноземом щелочных амфиболов. Эти амфиболовы представлены главным образом в изверженных породах (обыкновенная роговая обманка, базальтовая роговая обманка и т. п.), тогда как ранее рассмотренные типы являются характерными для метаморфических пород (кристаллические сланцы). Эти два генетически различных ряда различаются между собою морфологически и оптически (109), в соответствии с довольно значительным изменением структуры.

Выше уже было отмечено, что трехвалентные (Al^{3+} или Fe^{3+}) ионы могут располагаться не только в 6-ной координации вместо $Y = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , но также и в самих сдвоенных цепочках $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, изоморфно замещая в 4-ной координации ионы Si^{4+} . Такое далеко идущее внедрение внутрь главных валентных связей естественно может иметь место лишь при высоких температурах (14, 109),¹ при обычной же температуре частично происходит обратный распад этих комплексов, характерный для богатых глиноземом амфиболов (см. 109). Это обстоятельство является причиной того, что невозможно установить, какая макси-

¹ Эта полстановка повидимому возможна при тем более низкой температуре, чем далее зашла ассоциация тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в цепочки, пояса, слои и вязи. Обратно, при одинаковой температуре, разложение происходит прежде всего в линейчатых (цепочечных и поясных) структурах, в слюдах же и полевых шпатах (слои и вязи) почти не наблюдается.

мальная доля атомов Si^{4+} в цепочке или поясе может быть замещена ионами Al^{3+} или Fe^{3+} . Из анализов верхним пределом отношения Al:Si можно считать $1:3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:6$), что соответствует составу так называемой синтагматитовой молекулы (5).

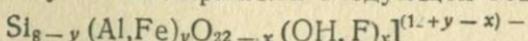
Сказанное становится понятным, если учесть, что при замене отдельного иона Si^{4+} в цепочке на Al^{3+} заряд цепочки повышается на единицу. В виду же ограниченности свободного места, которое может быть предоставлено катионам среди ионов O вне цепочек, несущие большой заряд цепочечные анионные пояса $[\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{22}]^{12-}$, $[\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{22}]^{14-}$ и т. д. будут нейтрализованы только в том случае, если на место двувалентных катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и т. п.) вставить катионы с более высоким зарядом (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др.). Подобные катионы однако, ввиду своего небольшого радиуса, предпочитают избрать положение с меньшим координационным числом в отношении атомов O , и этим обуславливается наблюдение, что их может быть таким образом введено в решетку лишь ограниченное число.

Повидимому в некоторых случаях замещение атомов Si на Al сопровождается одновременным замещением части ионов O^{2-} в двойных цепочках на одновалентные ионы OH^{1-} или F^{1-} , что автоматически без вставки лишних катионов нейтрализует анионный заряд цепочки. Подобное замещение вероятно имеет место в Li -глаукофане (гольмквистит).

В результате проникновения внутрь самих цепочек ионов с низким зарядом ионы O^{2-} , образующие мостики $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, перестают быть насыщенными и получают возможность связать координативно новые катионы. Уорреном было указано, что вхождение в решетку щелочных ионов может происходить не только по тем местам, которые нормально занимаются Ca^{2+} , но также и в те положения, где сдвоенные цепочки обращены друг к другу основаниями своих театраэдров и где, как видно из рис. 22, $B_1B_2C_1C'_1$, образуются довольно значительные пустоты. Щелочные ионы, попадающие в эти положения, окружены двенадцатью ионами O^{2+} со средним расстоянием около 3\AA , т. е. равным тому, что мы имеем в полевом шпате (112), в слюдах (113), в нефелине (114), в карнегите (50).

С учетом всего сказанного формулы аниона могут быть одного из типов: $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$, $[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}]^{13-}$, $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]^{14-}$, вообще же типа $[\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y\text{O}_{22}]$. Если же учесть также возможность вхождения в цепочки гидроксила или фтора, то к этим формулам добавляются: $[\text{Si}_7\text{AlO}_{20}(\text{OH}, \text{F})_2]$, $[\text{Si}_7\text{AlO}_{21}(\text{OH}, \text{F})]$ и далее $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F})_4]$ и до $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{21}(\text{OH}, \text{F})]$.

Оба вида могут быть выражены следующей общей формулой:

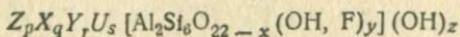


при этом $0 \leq x \leq 4,0 \leq y \leq 2$.¹ Но кроме того еще не более двух

¹ Согласно правилам Паулинга только двенадцать свободных тетраэдрических вершин из двойных цепочек может быть замещено на одновалентные

групп (OH , F) могут попадать в качестве компонентов 6-ного окружения катионов Mg и его заместителей, как то указано выше.

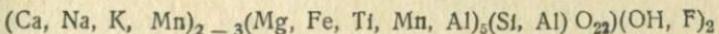
Останавливаясь для упрощения лишь на том случае, когда одновременно замещено четное число ионов,¹ мы приходим к следующим возможным структурным типам:



В этой формуле Z изображает ион (щелочной ион) в 12-ричнои координации, X — ион в 8-ной координации (Ca^{2+}), Y — двувалентный ион и U — трехвалентный ион в 6-ной координации. С учетом возможных положений в базисной группе на числа p , q , r , s , x , y , z накладываются следующие ограничения: $0 \leq p + q \leq 3$; $0 \leq r + s \leq 5$; $0 \leq x \leq 4$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq z \leq 2$. Условие электронейтральности приводит еще к одному уравнению:

$$14 + y - 2x + z = p + 2q + 2r + 3s$$

Так как все шесть независимых параметров могут изменяться в соответственных пределах, то получается чрезвычайно сложное химическое разнообразие возможных типов смешанных кристаллов в полном соответствии с тем, что мы имеем на практике. Этим однако ничего еще не говорится о химической устойчивости различных возможных типов, и нужно считаться с тем, что определенные компоненты встречаются особенно часто. Уоррен пишет формулу:



В частности, одним из компонентов будет упоминавшаяся ранее синтагматитовая молекула $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}$ или в новом написании: $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_2]\text{Ca}_2\text{Mg}_4$ (в последнем случае в общей формуле принято: $p = 0$; $X = \text{Ca}^{2+}$ при $q = 2$; $Y = \text{Mg}^{2+}$ либо Fe^{2+} при $r = 4$; $s = 0$; $x = 2$; $z = 0$). По Кунину химический состав „чрезвычайно большого числа“ (зеленых) роговых обманок покрывается смесями из этого компонента с молекулой tremolita (см. 109), при чем повидимому имеет место непрерывная смешиваемость от одного конечного компонента и до другого. Базальтовые роговые обманки соответственно удобно рассматривать как смешанные члены из tremolита же и богатых железом компонентов (баркевикит $\{[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_2]\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_4\}$).²

Паргизиты, которые связаны главным образом с kontaktно-метаморфическими известняками, характеризуются своим высо-

анионы. Однако, так как до сих пор еще не известно случая, чтобы OH связывалось непосредственно с ионами Si^{4+} (17), то число этих вершин ограничивается еще более, а именно только у тех тетраэдров, в центрах которых располагаются ионы Al^{3+} или Fe^{3+} . В зависимости от расположения атомов Al внутри цепочек (в средних тетраэдрах или в наружных) (рис. 2) число замещаемых на (OH , F) положений может изменяться от одного и до четырех, если $y \leq 2$.

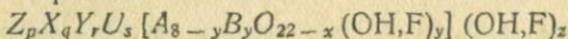
¹ При этом должно считаться с тем, что замещение четного числа (на одну ячейку) ионов Si соответствует симметрии пространственной подгруппы C_{2h}^3 , при замещении же нечетного числа ионов единственно возможная группа становится C_1 , если мы не имеем чисто статистического размещения новых атомов.

² Эти амфиболы характеризуются относительно высоким содержанием Ti^{4+} , который входит на место Si^{4+} в цепочках-анионах (44).

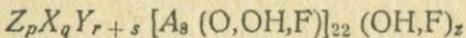
ким содержанием фтора (5) и могут быть изображены как смешанные кристаллы фторсодержащего синтагматитового компонента $[Si_6Al_2O_{20}(F,OH)_2] Ca_2(Mg,Fe)_4$ с актинолитовым компонентом (см. 109).

Непрерывный ряд смешанных кристаллов наблюдается также между известковыми, глиноземистыми и железосодержащими роговыми обманками типа баркевикита с более кислыми и щелочными арфведсонитовыми типами, что по Кунику хорошо прослеживается на оптических свойствах ряда баркевикит — гастингсит — катафорит — арфведсонит. При этом повидимому происходит одновременное замещение ($CaAl$) на ($NaSi$), совершенно аналогично тому, что мы имеем в полевых шпатах (109).

Суммарная формула амфиболов. Все вышеразобранные отдельные типы и смешанные кристаллы можно объединить в одной общей формуле, которая выводится из приведенной на стр. 175:



Здесь Z , X , Y , U , p , q , r , s , x , y , z имеют значение то же, что и выше, и кроме того A обозначает четырехвалентный ион в четверной координации (преимущественно Si^{4+} , но также Ti^{4+} и т. п.), B — трехвалентный ион (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} и т. п.) также в 4-ной координации. При этом имеют место вышеприведенные ограничения. В более упрощенной форме мы получим



$$0 \leq p + q \leq 3, \quad 0 \leq r + s \leq 5, \quad 0 \leq z \leq 2$$

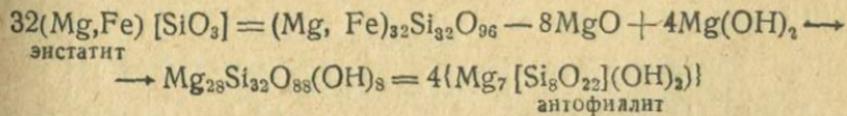
Z — катион в 12-рничной координации, X — катион в 8-ной координации, Y — катион в 6-ной координации и A — катион в 4-ной координации. Однако подобная формула, в противоположность прежней, ничего не говорит о возможных пределах взаимной замещаемости катионов.

Ряд ромбических амфиболов

Строение ромбических амфиболов, важнейшим представителем которых является антифиллит, имеет, по исследованиям Уоррена и Моделя (115), теснейшую связь со строением моноклинических амфиболов. Сравнение осей элементарной ячейки с энстатитом показывает, что ось b у антифиллита точно увеличена в два раза, тогда как оси a и c приблизительно одинаковы. Интерференции типа $\{h0l\}$ совпадают у энстатита и антифиллита почти полностью, а следовательно и проекции обеих структур на плоскость (010) должны быть практически тождественными. Это позволяет думать, что структура антифиллита может быть выведена из энстатита совершенно подобно тому, как структура тремолита выводится из диопсида, т. е.

что решетка энстатита входит в состав решетки аントофиллита. С этим согласуется то обстоятельство, что пространственная группа аントофиллита (V_h^{16}) содержит в себе в качестве подгруппы группу тремолита (C_{2h}^3), совершенно аналогично соотношению между группами энстатита (V_h^{15}) и диопсида (C_{2h}^6). В первом случае мы имеем зеркальные плоскости, во втором же — плоскости скользящего отражения. Из проекции структуры энстатита на плоскость (001) видно, что зеркальные плоскости в этой структуре могут быть проведены только лишь параллельно (010) в положениях, проходящих через точки E_1 , E_1' , либо B_1 , B_1' , либо A_1 , A_1' ; в противном случае произойдет перестройка самих цепочек из $[SiO_4]$. Действительно, если отразить элементарную ячейку энстатита ($B_1B_1'E_1E_1'$) (рис. 21) в плоскости через B_1B_1' , то мы получим элементарную ячейку аントофиллита (рис. 23), симметрия которой будет в точности отвечать пространственной группе V_h^{16} .

Совершенно аналогично тому, как структура тремолита может быть выведена из диопсида и вторым способом — с помощью трансляции на отрезок $0,5a + 0,5c$ вдоль плоскости (010), также и структура аントофиллита выводится из энстатита, если одновременно каждую пару ячеек сдвинуть на отрезок $0,25a + 0,5c$ вдоль плоскостей E_1E_1' либо B_1B_1' (рис. 22) и затем сочленить их между собою. При этом отдельные цепочки || оси с снова сочленяются в пояса (сдвоенные цепочки) состава $[Si_4O_{11}]$, при чем из элементарной ячейки выводится восемь атомов O, поскольку при таком перемещении шестнадцать свободных тетраэдрических вершин оказываются спаянными в плоскостях трансляции. Одновременно выпадают также расположившиеся вблизи плоскостей трансляции восемь атомов Mg, и вместо них в зеркальных плоскостях располагаются четыре группы $Mg(OH)_4$ (например в положениях E_1 , E_2). Этот переход удобно изобразить в виде химического уравнения:



Как результат, аントофиллиту приходится приспособить не прежнюю упрощенную метасиликатную формулу $(Mg, Fe) SiO_8$, но формулу амфибольного типа $(Mg, Fe)_7 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$, соответствующую молекуле купферита, что хорошо согласуется с химическими анализами.

В этой структуре поясообразные анионы $[Si_4O_{11}]$ связаны между собою с помощью ионов Mg^{2+} таким образом, что каждый ион (Mg_I , Mg_{II} , Mg_{III}) окружен шестью ионами O в форме октаэдра. Ионы Mg_4 точно так же октаэдрически окружены четырьмя ионами O и двумя ионами (OH, F). Ионы O^{2-} окружены каждый одним Si^{4+} и двумя либо тремя Mg^{2+} несколько различным образом,

как то показано на рис. 23, и таким образом в отношении анионов О правило Паулинга соблюдено лишь приближенно, поскольку вместо $2e$ мы имеем от 1,7 до 2,3. Ионы (OH) каждый связан с тремя Mg , так что правило Паулинга удовлетворено вполне: $1e = 3 \times \frac{2}{6}.$ ¹

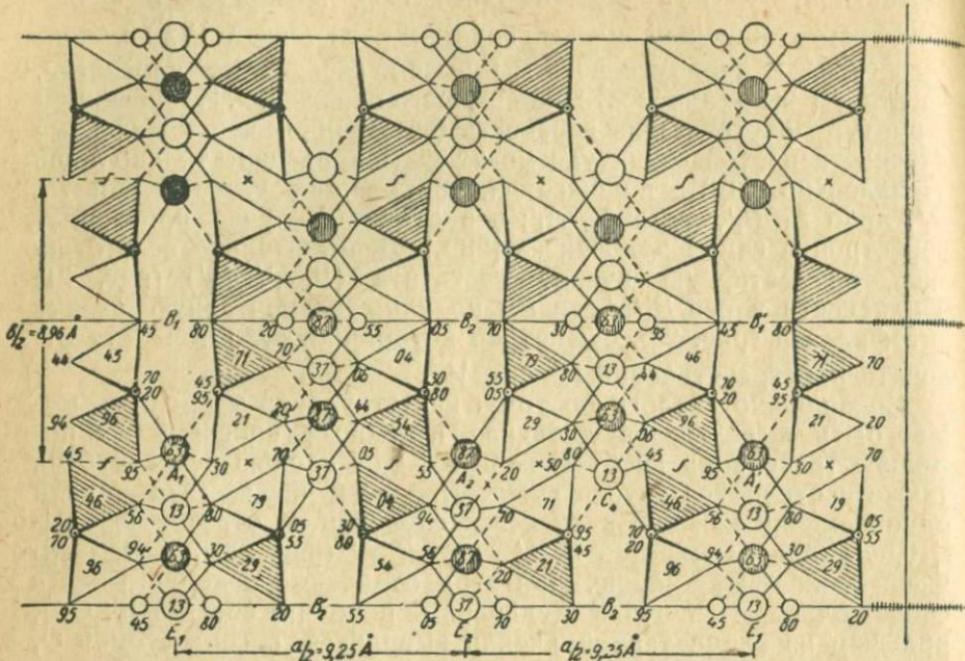
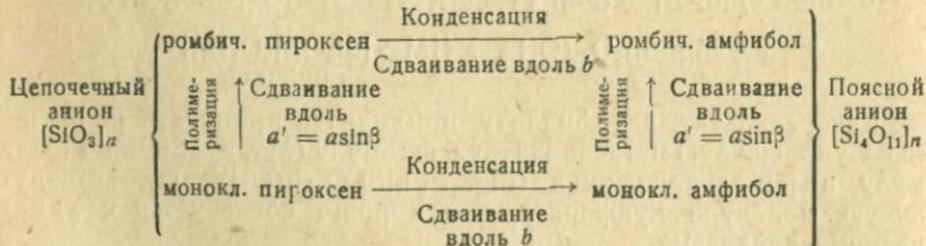


Рис. 23. Антифиллит (по Уоррену и Моделю). Проекция базисной группы $\parallel c = 5,27 \text{ \AA}$. Большие кружки — ионы Mg^{2+} , маленькие кружки — ионы (OH) . Обозначения те же, что на рис. 20.

Эти соотношения между моноклинными и ромбическими пироксенами и амфиболами удобно выразить в виде следующей схемы:



¹ Интересно отметить то обстоятельство, что эти гидроксили расположены не в центре приблизительно равностороннего треугольника из ионов Mg^{2+} , но оказываются несколько вытолкнутыми из плоскости этого треугольника соответственно дипольному характеру (OH) . Это расположение соответствует тому, которое мы имеем в слоистой структуре самого $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брюсита).

На рис. 24 эти соотношения даны в виде геометрической схемы. $A_1A_2A_3A_4A_5A_6A_7A_8$ — элементарная ячейка моноклинного пироксена с $A_1A_2 = a$, $A_1A_4 = c$, $A_1A_5 = b$, $\angle A_4A_1A_2 = \beta$. Если эта ячейка с помощью плоскости скользящего отражения, $\parallel (100)$, например $A_2A_3A_7A_8$, и с величиною скольжения $0,5b$ переходит в ячейку $A'_1A_2A_3A_4'A_5'A_6A_7A_8'$, то мы получим ячейку энстатита с $a' = 2a \sin \beta = 18,20 \text{ \AA}$ (ромбический пироксен). Если же исходная элементарная ячейка будет отражена в плоскости $\parallel (010)$, например в $A_5A_6A_7A_8$, то возникает ячейка моноклинного амфибала ($A_1A_2A_3A_4A_9A_{10}A_{11}A_{12}$). Из последней далее получается ячейка ромбического амфибала ($A_1A_1'A_4'A_4A_9A_9'A_{12}'A_{12}$) путем скользящего отражения в плоскости ($A_2A_3A_{10}A_{11}$) либо путем простого отражения ячейки ромбического пироксена в плоскости $A_5A_5'A_8A_8$. Другой способ построения ромбического амфибала это комбинация простого отражения и скользящего в применении к ячейке моноклинного пироксена.

Эти геометрические соотношения важны тем, что объясняют возможность параллельного срастания (параллельность осей c и $\{001\}$ амфибала $\parallel \{101\}$ пироксена), а также те взаимные превращения этих минералов, на которых мы останавливались выше. Генетические взаимоотношения и легкость превращений очевидно обусловлены тем, что при последних отдельные части структуры (сами по себе относительно весьма устойчивые) сохраняются неизменными и открываются друг от друга лишь по сравнительно слабым координационным (а не главным валентным) связям.

Ряд триклининых амфиболов

Структура триклининых амфиболов до сих пор еще неизвестна. Числовые данные для решеток, полученные Госнером (107), показывают, что элементарная ячейка энгматита и коссирита

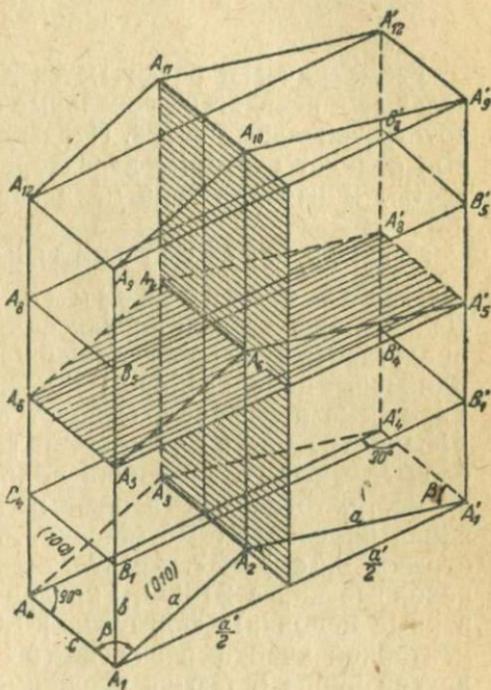


Рис. 24. Схематическое изображение соотношений между элементарными ячейками моноклинных и ромбических пироксенов и амфиболов.

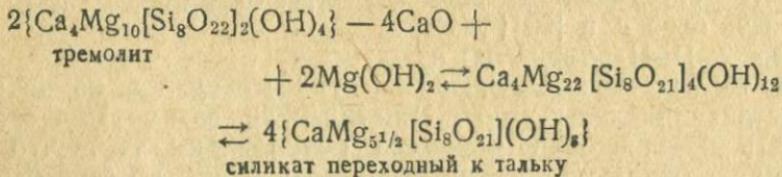
характеризуется размерами, являющимися кратными соответственных величин у моноклинных амфиболов, однако определенных соотношений между двумя типами амфиболов до сих пор не имеется.

6. Силикаты с плоскосетчатым сочленением тетраэдров (слоистые решетки)

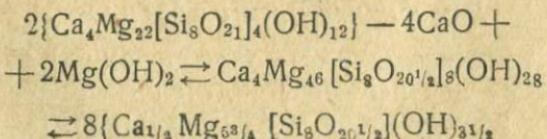
Геометрически различаются два основных типа: 1) гексагональные и псевдогексагональные сетки, 2) тетрагональные и псевдотетрагональные сетки. Первыми характеризуются слюдоподобные силикаты, вторые характерны для богатых щелочами и известью минералов типа мелилита и апофилита.

а) Псевдогексагональные слоистые решетки

Связь с цепочечными и поясными решетками. Дальнейшую стадию конденсации поясов $[Si_4O_{11}]$ в сетки можно представить себе происходящим совершенно аналогично тому, как одиночные цепочки $[SiO_3]$ соединяются в пояса $[Si_4O_{11}]$ при переходе пироксена в амфибол. Следует возвратиться к рис. 22, дающему проекцию решетки tremolita \parallel оси c , и представить себе, что блок $E_1E_2E_3E_4$, отвечающий половине базисной ячейки, остается на месте, тогда как вторая половина $E_1E_2E_3'E_4'$ соскальзывает вдоль плоскости (010) (плоскость трансляции $T. E.$, рис. 22) на отрезок $0,5a + 0,5c$. В результате возникает структура, в которой исходные пояса $2 [Si_4O_{11}]$ конденсированы в двойные пояса (четверные цепочки) с формулой $[Si_8O_{21}]$. Длина ребра b' у новой элементарной ячейки равна $2b$ (b = ребру ячейки tremolita), оба другие ребра остаются прежними. В новой элементарной ячейке (пространственная группа C_{2h}^3) четыре молекулы состава $CaMg_{5\frac{1}{2}}[Si_8O_{21}](OH)_8$. Этот процесс конденсации схематически может быть изображен в форме следующего уравнения:



Следующая ступень конденсации, снова характеризующаяся трансляцией на отрезок $0,5a + 0,5c$ вдоль клиноплоскости скользящего отражения новой элементарной ячейки, соответствует уравнению:



Если продолжить этот процесс конденсации неограниченно далеко, то химический состав конденсата будет стремиться к формуле $\{Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4\}$, которая обычно приписывается минералу тальку. Пояса $[Si_4O_{11}]$ таким образом перешли в плоскую сетку, простирающуюся в ∞^2 и являющуюся основным структурным мотивом всех слюдоподобных минералов (Паулинг, Джексон и Вест).

Весьма важное следствие получается сразу же при сравнении размеров решетки различных ступеней конденсации от поясов к сеткам, именно в отношении оси b . Исходя из длины соответствующей оси в ячейке тремолита ($b_0 = 17,8 \text{ \AA}$), принимая ее за единицу и имея в виду, что при подобной конденсации происходит лишь самое незначительное искажение конденсирующихся блоков (как то следует из сравнения с соответствующей осью диопсида: $2b_0$ (диопсид) = $2 \times 8,89 = 17,78 \text{ \AA} \sim 17,8 \text{ \AA}$, т. е. величине, показанной выше для тремолита), мы получим для осей следующих ступеней: $b_1 = 17,8 \text{ \AA}$; $b_2 = 35,6 \text{ \AA}$; $b_3 = 71,2 \text{ \AA}$; . . . $b_n = n \times 17,8 \text{ \AA}$. Таким образом постоянная решетки $b = d_{010}$ достигает уже у низших членов этого ряда весьма больших значений и в пределе становится бесконечной. Так как, однако, все эти структуры составлены из блоков, сочленяющихся между собой по одному и тому же принципу (таким блоком является половина базисной ячейки тремолита — $E_1E_2E_3E_4$ на рис. 22, отвечающая ребру b диопсида), то период, измеряющий эти блоки, становится существенно характеристикой структуры в виде субпериода $b = d_{010} = 8,89 \text{ \AA}$. В соответствии с этим, помимо тех интерференций, которые отвечают максимальным блокам, построенным из тремолита, в рентгенограммах промежуточных членов между тремолитом и тальком должны наблюдаться интерференции с меньшими углами скольжения (соответствующие различным кратным субпериода b).

Этот случай является двумерным аналогом тех рентгеновских интерференций, которые наблюдаются у длинноцепочечных органических соединений (парафины, жирные кислоты, целлюлоза, полиоксиметилены и их производные). У веществ с далеко зашедшей полимеризацией длина истинного периода решетки параллельно направлению цепочки уже более не может быть установлена, замеряются только лишь эти расстояния между отдельными блоками структуры (например, в целлюлозе, каучуке и шелке). Совершенно аналогичным образом и в промежуточных членах ряда тремолит — тальк, при далеко зашедшей конденсации длинные периоды || оси b уже больше не наблюдаются, а мы имеем лишь расстояния между элементарными блоками. Объективной причиной является то обстоятельство, что исчезают атомы кальция, которые маркируют отдельные пояса, как то следует из вышенаписанных формул. И действительно, элементарный

период в соответственном направлении у талька, $9-10\text{\AA}$, близко совпадает с $b = 8,89\text{\AA}$, т. е. половиною той же оси у tremolita, другими словами равен длине ребра b у диопсида. Из рис. 25 легко убедиться, что действительно эта величина становится истинным периодом идентичности $\parallel b$ в предельном случае, когда сетка $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_n$ практически бесконечна в сравнении с атомными расстояниями.

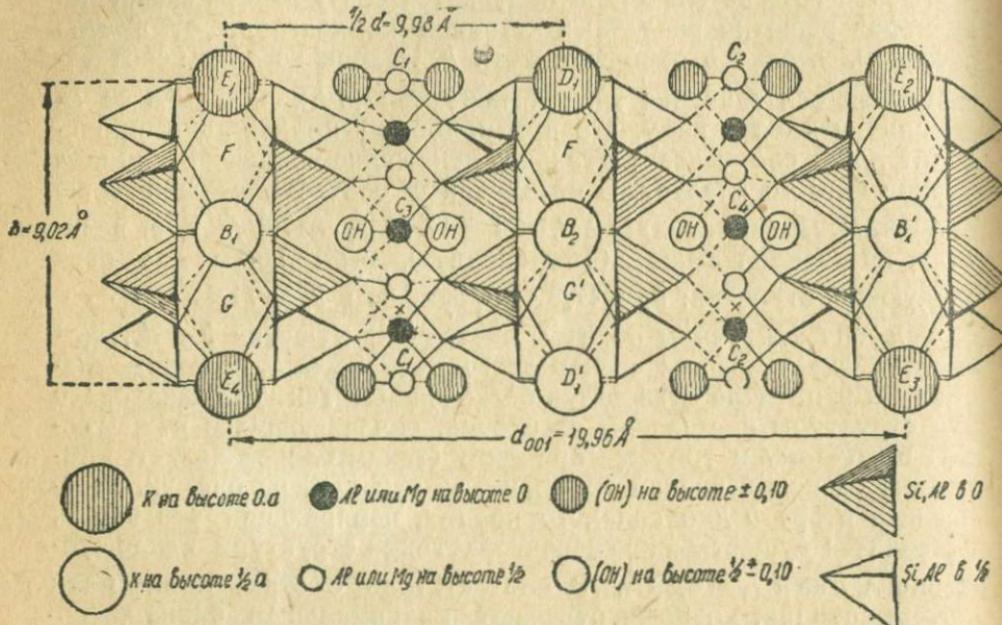
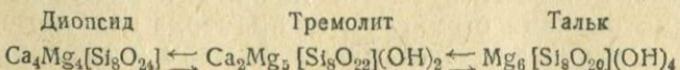


Рис. 25. Мусковит (по Паулингу, Джексону и Весту). Проекция базисной группы $\parallel a = 5,18 \text{\AA}$.

Поскольку ячейка tremolita сама возникает из ячейки диопсида, в результате конденсации цепочек $[\text{SiO}_3]$ в пояса $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, то, конечно, структуру талька можно непосредственно вывести из структуры диопсида, а именно, если участки решетки, изображенные на рис. 20 цифрами I—IV, сместить параллельно друг другу каждый на отрезок $0.5a + 0.5c$, и далее представить себе этот процесс продолжающимся до тех пор, пока вся плоскость не заполнится сеткою состава $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$. При каждом шаге выбрасывается два CaO , вместо которых вставляется один $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по способу, который был указан выше. Соответственные химические формулы будут:



Эта взаимная геометрическая связанность структуры данных минералов и возможность перехода их из одного в другой находится в полном согласии с часто встречающимися в природе превращениями авгита в тальк, серпентин и хлорит и не содержащих Al роговых обманок также в тальк, а алюмосодержа-

щих в биотит, хлорит или серпентин, и, в частности, с постоянно наблюдаемыми под микроскопом параллельными срастаниями всех перечисленных взаимопереходящих друг в друга минералов.

Характерные черты строения слюд и слюдообразных минералов. Поскольку окончательного определения структуры талька до сих пор еще не имеется, хотя в принципе вышенаписанные базисные группы не могут вызывать никакого сомнения, все же в качестве типического представителя минералов группы слюд здесь принимается мусковит. Размеры элементарной ячейки последнего были установлены Могеном (116) в его важных работах, посвященных семейству слюд, и приводятся далее в табл. 3. Важнейшим результатом этих исследований было установление обстоятельства, что во всех типических слюдах кратчайшее расстояние между узловыми плоскостями $\parallel (001)$ равно приблизительно 10\AA . В самих плоскостях (001) оси a и b образуют псевдогексагональную сетку, и геометрически это осуществляется центрированием граней элементарного параллелепипеда. Детали структуры были в принципе разрешены в небольшой статье Л. Паулинга (117) в 1930 г. Последний при этом сделал ряд допущений, исходя из близости некоторых размеров элементарных ячеек мусковита $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ с соответствующими размерами в брусите $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидрагиллите $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также в α -тридимите (SiO_2) (об этом см. подробнее ниже). Джексон и Вест (118) строение мусковита вывели непосредственно рентгенографически путем количественного замерения интенсивностей от (001) и $(0k0)$ с применением анализа по Фурье и совершенно независимо от допущений, сделанных Паулингом. Результаты их, однако, получились почти в полном совпадении со структурою, первоначально данной последним, небольшие расхождения касаются лишь абсолютных величин параметров, характеризующих детали структуры.

По Паулингу (117) кристаллы гидрагиллита построены из октаэдров $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, которые сочленены в раздельные плоские слои, при чем каждый октаэдр тремя своими ребрами соединен с соседними октаэдрами таким образом, что каждый ион (OH) непосредственно связан с двумя ионами Al .

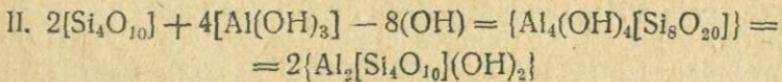
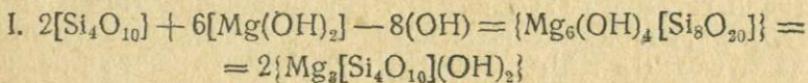
Характерной чертой структуры является слоистость, при чем отдельные слои связаны между собой исключительно остаточными (ван-дер-ваальсовскими) силами.

Решетка брусита построена из совершенно аналогичных слоев, составленных октаэдрами $\text{Mg}(\text{OH})_6$, однако, поскольку заряд иона Mg всего лишь 2, ионы (OH) не могут быть ими насыщены и приходится вставить дополнительные ионы Mg^{2+} в остававшиеся в решетке гидрагиллита октаэдрические пустоты, что приводит к слоям с плотнейшей упаковкою октаэдров (ср. рис. 25).

В α -тридимите и α -кристобалите тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ образуют гексагональные сетки типа рис. 3а. Если свободные вершины тетраэдров этих сеток поочередно направлены то вверх,

то вниз, то при сцеплении параллельных сеток между собою возникает пространственная „вязь“ $[Si_8O_{16}]$, являющаяся характерным принципом структуры всех форм кремнезема SiO_2 и выводящихся из них структур.¹ Если однако в каждом б-ном кольце сетки оставить все тетраэдры повернутыми в одну и ту же сторону, то легко показать, что подобным образом ориентированная сетка из тетраэдров почти без всяких натяжений может быть сцеплена со слоем октаэдров $Mg(OH)_2$ или $Al(OH)_3$, а именно таким образом, что большая часть ($\frac{2}{3}$) ионов гидроксила заменяется свободными валентностями ионов O из вершин тетраэдров $[SiO_4]$ (в количестве 8 на часть ячейки, соответствующую $[Si_8O_{20}]$). Эти ионы O^{2-} имеют тогда окружение $1Si^{4+} + 2Al^{3+}$, либо $1Si^{4+} + 3Mg^{2+}$, чем достигается полное их насыщение, тогда как две несвязанных вершины каждого октаэдра попрежнему остаются замещенными ионами (OH) либо F .

Сцепление в общий плоский пакет одного октаэдрического (внутреннего) слоя и двух тетраэдрических (внешних) приводит к следующим химическим формулам (в расчете на элементарную ячейку с ребрами $a' = \sim 5,17\text{\AA}$; $b' = \sim 8,94\text{\AA}$; $c' = \sim 6,58\text{\AA}$):



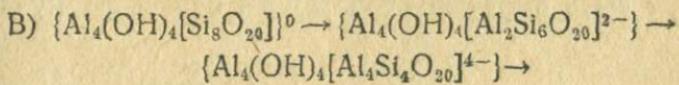
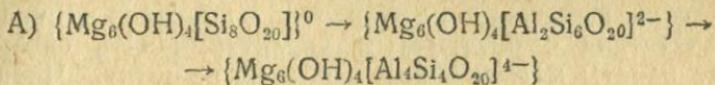
Формула первого „продукта конденсации“ соответствует составу груболистового талька (обычно $Mg_3H_2Si_4O_{12}$), вторая формула отвечает талькоподобному пирофиллиту ($AlHSi_2O_6$). Оба минерала морфологически и оптически весьма сходны со слюдами. Выведенная таким образом структура талька в своих основных чертах вполне совпадает со строением и размерами той решетки, которая выше была получена как конечный член ряда продуктов конденсации поясов $[Si_4O_{11}]$ из блоков tremolита до сеток $[Si_8O_{20}]$, так что в принципиальной верности ее не может оставаться никаких сомнений.

На рис. 25 видно, что каждые два полностью насыщенных „пакета“ с чрезвычайно прочной внутреннею связью и толщиной $6,6\text{\AA}$ в тальке и пирофиллите обращены друг к другу плоскостями оснований тетраэдров $[SiO_4]$. Так как каждый ион O^{2-} в этих плоскостях связан с двумя атомами Si , то не остается

¹ Если свободные вершины тетраэдров из слоя $[Si_4O_{10}]$ все направлены в одну сторону, как то действительно изображено на рис. 3а, то с помощью зеркальных плоскостей возникает возможность сочленения этих сеток и непосредственно без промежуточных прослоек в двойные слои состава $[Si_8O_{16}]$ (отнесенного к псевдогексагональной ячейке: $a = 5,17\text{\AA}$, $b = 8,34\text{\AA}$, при толщине слоя, равной двойной высоте тетраэдра, т. е. $2 \times 2,15 = 4,30\text{\AA}$). Повидимому подобного типа структура осуществлена в гейландите и стильбите.

свободной валентной связи для сочленения пакетов между со-
бою. Их соединение в общую решетку поэтому может осущес-
твляться лишь за счет относительно слабых вандерваальсов-
ских сил (остаточных валентностей). С этим вполне согласуется
чрезвычайно совершенная спайность обоих минералов, малая
твёрдость (1—2 по Моосу) и большая гибкость.

Если часть ионов Si^{4+} в тетраэдрических слоях заместить на
трехвалентные (главным образом на Al^{3+} и изоморфные Fe^{3+} , Cr^{3+} ,
 Mn^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+}) с сохранением четверной координации в отноше-
нии кислорода, то, подобно тому, что мы имели в типических $\text{Al}-$
(Na , K)-амфиболах, — те ионы O , которые теперь уже не свя-
заны каждый с двумя атомами Si , тем самым перестают быть
насыщенными полностью, и плоские пакеты приобретают общий
отрицательный заряд. В результате такого частичного изоморф-
ного замещения симметрия пространственной группы C_{2h}^6 сни-
жается до моноклинной (C_s , C_2^3) либо даже до триклинической
 C_1^1 , при чём вместо 8-ных общих положений в ячейке получаются
4-ные и даже 2-ные. Правда, возможно допустить, что подобное
замещение Si на Al происходит совершенно случайно, статистиче-
ским образом, этому однако противоречит обычно выясняю-
щееся из анализов стехиометрическое соотношение $\text{Si} : \text{Al}$. Если
в согласии с этим мы из восьми атомов Si одного плоского па-
кета заменим на трехвалентные ионы (Al^{3+}) два или четыре, то
соответственно мы получим анионные слои следующего состава



Заряд этих анионных слоев может быть нейтрализован встав-
кой одно- или двувалентных ионов с большим координационным
числом в отношении кислорода, например: K^{1+} , Na^{1+} или Ca^{2+} .
В промежутках между пакетами действительно имеются места,
в которых в результате взаимного наслаждания гексагональных
тетраэдрических сеток (рис. 25) добавочные ионы могут распо-
ложиться либо в 12-личной координации (в больших пустотах
между 6-ными кольцами, например в положениях E_1 , D_1 , B_1 , B_3
и т. д.), либо же в положениях F , F' , G , G' в 6-ной координа-
ции. В первом случае среднее расстояние $M-O$ было бы $3,1\text{\AA}$,
что совпадает с тем значением, которое характерно для щелоч-
ных ионов, например в α -карнегите, полевом шпате, нефелине
и других минералах, где щелочные ионы также имеют большие
координационные числа, тогда как вторая возможность приво-
дит к расстояниям $M-O = 2,27\text{\AA}$, которые являются слишком

незначительными и потому должны быть исключены. При выбранном расположении щелочных атомов, а именно, в случае C_{2h}^6 — на соответственной оси вращения, — в структуру можно ввести четыре щелочных иона на 16 ($\text{Si} + \text{Al}$) тетраэдров, т. е. 2K^+ или Na^+ на один пакет типа А или 2Ca^{2+} и т. п. для типов В, чем будет каждый раз достигнута полная нейтрализация анионных пакетов. Таким образом мы приходим к следующим основным типам слюд и слюдоподобных минералов:

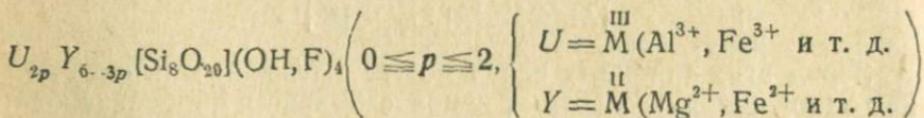
Типы А

- | | |
|---|------------|
| I. $\text{Al}_4(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ | пирофиллит |
| II. $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{OH})_4[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}]$ | мусковит |
| III. $\text{Ca}_2\text{Al}_4(\text{OH})_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]$ | маргарит |

Типы В

- | | |
|---|---------------------------|
| I. $\text{Mg}_6(\text{OH}, \text{F})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ | тальк |
| II. $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{OH}, \text{F})_4[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}]$ | флогопит |
| III. $\text{Ca}_2\text{Mg}_6(\text{OH}, \text{F})_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]$ | гипотетический
силикат |

Ряд талька и пиофиллита. Ряд I отвечает талько-подобным минералам, которые очень мягки (твердость 1—2), гибки, мало эластичны и обладают совершенною спайностью в соответствии с остаточным характером сил, связывающих плоские пакеты между собой в общую решетку. Члены этого ряда могут быть выражены следующей общей формулою:



При $p=0$ получается тальк, $p=2$ соответствует пиофиллиту, $p=1$ представляет промежуточный член состава $U_2Y_3[\text{Si}_8\text{O}_{20}] (\text{OH}, \text{F})_4$, например $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{Si}_8\text{O}_{20}] (\text{OH}, \text{F})_4$. Изоморфное замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} и Al^{3+} на Fe^{3+} в этом ряде имеет место лишь в узких пределах, так что содержание FeO обычно не превосходит 5%, а большую частью (в тальке) остается ниже 2%.

Группа собственно слюд. Собственно слюды можно рассматривать как бинарные смеси из двух компонентов типа мусковита и флогопита. Если принять во внимание изоморфное замещение Si^{4+} на $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, а также иногда на Ti^{4+} и далее Al^{3+} и Mg^{2+} в 6-ной координации на Fe^{3+} и Fe^{2+} , а также

K^{1+} на Na^{1+} в качестве наиболее важных случаев, то мы приходим к следующим основным компонентам:

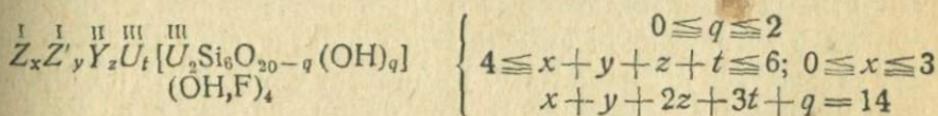
$(K, Na)_2 (Al, Fe)_{12}^{III} (OH, F)_4 [(Al, Fe)_{12}^{III} Si_6 O_{20}]$ -тип — мусковит-парагонит

$(K, Na)_2 (Mg, Fe)_6^{II} (OH, F)_4 [(Al, Fe)_{12}^{III} Si_6 O_{20}]$ -тип — флогопит-биотит

(Бедные RO слюды): В типе мусковита преобладают главным образом K, Al, OH. Содержание Na_2O не превосходит 2%, обычно 0,5%; Fe_2O_3 может достигать 13%. Парагонит, вместо K^+ содержит большие количества Na^+ . Если часть Al^{3+} заместить на Li^{1+} также в 6-ной координации, то параллельно снижению заряда катиона приходится часть ионов O^{2-} в анионных слоях заместить на низшие одновалентные ионы (OH либо F^-). В молекулярном написании это соответствует замене Al_2O_3 на LiF и $Li(OH)$. Если имеется также марганец, то возникают богатые Li и F и относительно бедные (OH) слюды типа лепидолита, при чем нередко наблюдается значительное обогащение щелочами. В фуксите Al^{3+} частично замещен на Cr^{3+} , в росколите — на V^{3+} .

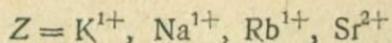
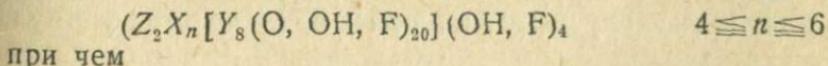
(Богатые RO слюды): Во флогопите преобладают главным образом Mg^{2+} и F^- . Содержание Na_2O в тех же пределах, что и в мусковите. Если часть Al^{3+} заместить на Mn^{3+} , получаются обычно не содержащие фтора манганофиллы. В биотите, наряду с Mg^{2+} и Al^{3+} , содержится значительное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} . Повидимому соответственные смешанные кристаллы составляют непрерывный ряд вплоть до наиболее богатых FeO и Fe_2O_3 лепидомеланов $(K, Na)_2 Fe_6 (OH)_4 [(Al + Fe)_2 (Si, Ti)_6 O_{20}]$. Аналогом богатых Li и F лепидолитов в этом ряду является циннвалльлит $(K_2 (Fe, Mg)_6 (F, OH)_4 [Al_2 Si_6 O_{20}]$ (5).

В качестве общей формулы для смешанных кристаллов всего этого ряда можно написать



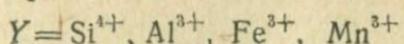
Здесь Z — одновалентные ионы в 12-ричной координации, Z' — в 6-ричной координации.

Более простая суммарная формула по Паулингу (117):



а также, вероятно, Ca^{2+} , — катионы в 12-ричной координации.

$X = Al^{3+}, \quad Fe^{3+}, \quad Cr^{3+}, \quad Mn^{3+}, \quad V^{3+}, \quad Ti^{4+}, \quad Mg^{2+}, \quad Fe^{2+}, \quad Mn^{2+}, \quad Li^{1+}$ катионы в 6-ной координации.



и др.— катионы в 4-ной координации.

В этой формуле n может принимать все значения от 4-х и до 6-ти. Однако это не вполне согласуется с аналитическими данными, и повидимому между, с одной стороны, мусковитами и, с другой, биотитами и флогопитами имеется значительный разрыв. Первая формула дает возможность выделить типичные определенные компоненты, которые повидимому отличаются особенностю устойчивостью,¹ но кроме того для целочисленных значений x, y, z, q получается целый ряд промежуточных членов со стехиометрическими соотношениями, весьма близкими к установленным ранее Якобом в его известной работе по слюдам (25).

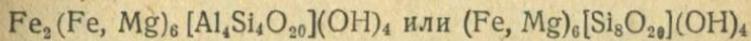
Группа хрупких слюд (хлоритоиды). Слюдоподобные, но гораздо более белые SiO_2 компоненты ряда III (стр. 186) характеризуют минералы группы хрупких слюд (хлоритоидов). Это моноклинные, псевдогексагональные кристаллы с тем же соотношением осей, что и у собственно слюд; однако спайность их уже не столь совершенна и кроме того они хрупки и тверже слюд (3,5—6 по Моосу). Эти свойства согласуются с представлением о том, что ионная связь между двувалентными катионами (Ca^{2+}) и несущими также двойной заряд анионными пакетами гораздо прочнее, чем, например, в мусковите (117). В частности, это проявляется в решетке тем, что отдельные плоские пакеты в хрупких слюдах стягиваются между собой значительно ближе, а именно — по сравнению с мусковитом укорочение расстояния между узловыми плоскостями Φ_{01} достигает 5% (116).

Компонент $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ почти соответствует составу маргарита (известковая слюда из кергелистых пород, а также из хлоритовых сланцев), который обычно причисляется к хрупким слюдам в расширенном смысле этого понятия. Ca^{2+} частично может замещаться K^{1+} либо Na^{1+} . Компонент $\text{CaMg}_8(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]$ повидимому в изолированном состоянии неустойчив. Весьма вероятно, что Ca-минералы из группы хрупких слюд: ксантофиллит, брандизит и клинтонит являются членами ряда смешанных кристаллов из компонентов типа III, богатых Al_2O_3 и MgO . Во всяком случае аналитические данные в отношении этих кристаллов не допускают какой-либо более простой формулы.

¹ Наблюдающееся в некоторых слюдах содержание CaO повидимому является следствием подмеси компонентов типа III (маргарит).

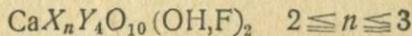
Собственно слюды отличаются от минералов группы талька и пирофиллита уже физически чрезвычайно характерным образом. Наряду с большей твердостью (2—3) они в тонких слоях обладают помимо гибкости также большой эластичностью, сохраняя в то же время совершенную спайность по (001), кроме того они обладают исключительными изоляционными свойствами. Эти свойства стоят в полном соответствии с тем, что в данном случае мы имеем дело с нормальными ионными силами между анионными слоями и проложенными между ними щелочными ионами, силами, сообщающими кристаллу большую прочность, чем остаточные (аналогичные действующим в благородных газах) силы в тальке.

В настоящих хлоритоидах сколько-нибудь значительных количеств CaO не имеется, но зато в них присутствуют весьма большие количества FeO , при чем количество последнего обычно превышает MgO . Некоторые анализы приводят к простому соотношению $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{FeO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 1$, т. е. к формуле $\text{Si}_4\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{H}_8\text{O}_{28}$ (Ниггли, 5). Если эту формулу написать в виде $[\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}](\text{Fe}_2\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_2)$, то ее можно сравнить с формулой маргарита, допуская, что 2Fe^{2+} , замещающие 2Ca^{2+} , в результате небольшого смещения попадают в положения с 6-ной координацией (ср. стр. 185). Те же крупные полости, которые прежде были заняты ионами Ca^{2+} , можно теперь заполнить комплексными группами $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Допущение подобной подстановки позволяет понять весьма значительное уменьшение спайности по сравнению с маргаритами. Возможно, что при этом часть ионов Fe^{2+} замещает также и ионы Al^{3+} , что соответствовало бы смещению с компонентом:



но что, однако, пока еще нуждается в проверке.

Паулинг предлагает для минералов группы хрупких слюд следующую суммарную формулу:



в которой X и Y имеют вышеприведенные значения (ср. стр. 186).

Группа хлоритов. К числу минералов со слюдоподобными морфологическими свойствами принадлежат хлориты. Это относительно бедные SiO_2 и не содержащие щелочей, с большим количеством гидроксидов $\text{Mg}-\text{Fe}$ силикаты, химизм которых для отдельных случаев разобран еще весьма недостаточно. Рентгенографический анализ отдельных членов этой группы был впервые произведен Могеном (119). Результаты, приведенные в табл. 3, дают для расстояния между узловыми плоскостями, параллельными спайности, у хлоритов $\sim 14\text{\AA}$, что значительно превышает соответствующее расстояние у слюд; в то же время оси a и b почти одни и те же. Диаграмма Лауз соответствует тригональной псевдосимметрии, что приводит, по Могену, к ромбоэдрической ячейке с $a = 3,07\text{\AA}$; $c = 3 \times 14 = 42\text{\AA}$. Паулинг (120) проанализировал структуры пенинина и клинохлора и установил, что их элементарная ячейка гранецентрированная моноклинно-псевдогексагональная с размерами $a = 5,2-5,3\text{\AA}$; $b = 9,2-9,3\text{\AA}$; $c = 14,3-14,4\text{\AA}$; $\beta = 96^{\circ}50'$. Пространственная группа C_{2h}^3 .¹

¹ Ребра этой элементарной ячейки соответствуют примитивным трансляциям $[110]$, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Первые две при длине $5,2\text{\AA}$ образуют псевдогекса-

Сходство значений a и b и угла β с соответственными величинами у слюд, а также исключительная спайность || (001) позволяют думать, что и здесь мы имеем пластинчатые анионы, построенные из тетраэдрических и октаэдрических слоев. Так как расстояние между узловыми плоскостями параллельно спайности значительно превышает d_{001} у слюд, то Паулинг сделал вывод, что между анионными пакетами здесь вставлены еще пластинки брусита, в результате чего возникает периодическое чередование слоев, изображенное на рис. 26. Пользуясь обще-

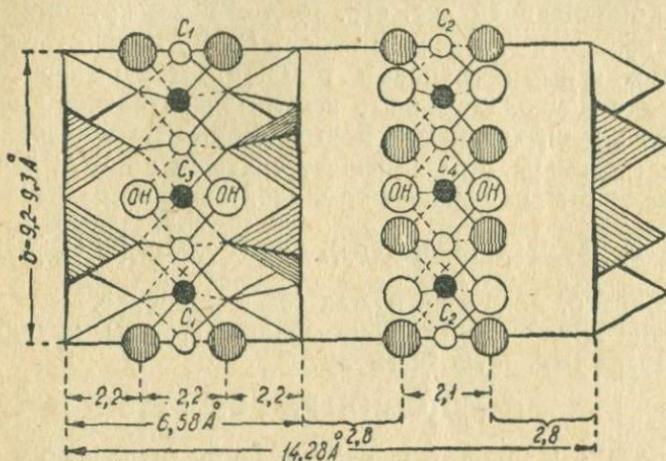


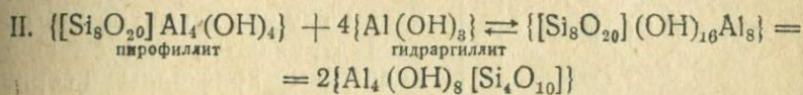
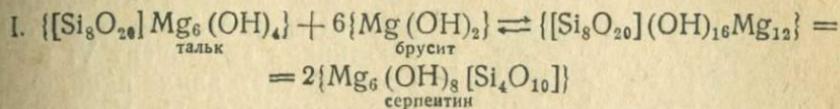
Рис. 26. Схема строения хлоритов (по Паулингу). Проекция базисной группы || $a = 5,17 \text{ \AA}$. (Обозначения те же, что на рис. 25). Чередование слоев талька или пирофиллита со слоями $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_6$ либо $[\text{Al}(\text{OH})_3]_4$.

принятыми значениями ионных радиусов, из этой схемы действительно легко получить для расстояния d_{001} величину $(2,10 + 2,80 + 6,60 + 2,80) \text{ \AA} = 14,3 \text{ \AA}$, которая оказалась в прекрасном соответствии с опытно измеренными значениями. Вычисляющиеся из этой схемы соотношения интенсивностей рентгеновских интерференций также вполне удовлетворительно совпали с опытами, так что принципиальная правильность подобной структуры не может вызывать сомнений.

В соответствии с представлением о строении хлоритов, как о комбинации из тех слоистых пакетов, которые характерны, с одной стороны, для слюд и, с другой, для брусита, легко вывести идеальный химический состав этой группы минералов в виде формул, подобных тем, которые на стр. 184 были выведены для слюд. Так, взявши плоский пакет талька, отнесенный

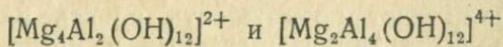
гональную сетку. Могеновские трансляции $a' = 3,07$, очевидно, являются псевдотрансляциями; они соответствуют сетке с $b/3 = 3,1 \text{ \AA}$, которая (подобно тому, что мы имеем в случае биотита) обусловлена плотнейшей упаковкойю октаэдров Mg.

к горизонтальным осям $a = 5,17\text{\AA}$, $b = 9,2\text{\AA}$ при толщине слоя $D = 6,60\text{\AA}$ с формулой $\{[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{Mg}_6(\text{OH})_4\}$, мы складываем этот пакет со слоем брусита с аналогичными и почти одинаковыми горизонтальными размерами при толщине $D = 2,10\text{\AA}$ и соответствующим формуле $6\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$. Совершенно аналогично можно вместо слоев брусита ставить одинаковые по размерам слои гидрагилита. Результатом будут следующие два возможных химических типа:

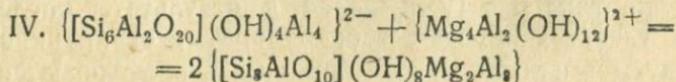
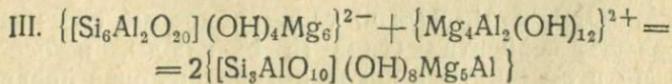


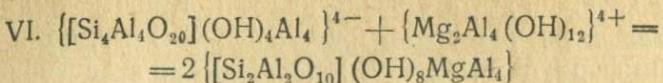
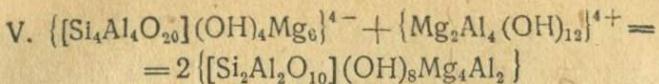
Первая формула отвечает хорошо известной серпентиновой молекуле ($\text{H}_4\text{Mg}_8\text{Si}_2\text{O}_9$, сокращенно Sp); вторая формула, соответствующая соединению богатому Al, в чистом виде в природе повидимому не встречается, но лишь в изоморфной смеси с серпентиновой молекулой. Такую изоморфную смесь представляет собою листоватый серпентин (антигорит), который морфологически и оптически тесно примыкает к пеннинам и несомненно принадлежит к плоскому гипогексагональному типу кристаллов.

Совершенно подобно тому, как это имеет место в слюдах, и в хлоритах также можно часть атомов Si^{4+} из тальковой молекулы замещать на Al^{3+} и ему подобные ионы, в результате чего плоские пакеты приобретают отрицательный заряд. Для компенсации этого отрицательного заряда необходимо также зарядить до сих пор нейтральные катионные слои $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, что проще всего достигается взаимным замещением $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, в результате чего (в расчете на тот же элементарный объем) возникают катионные пакеты, с наиболее простыми формулами:



Нейтральные соединения получаются при следующих комбинациях:





Молекула, образующаяся в результате реакции III, соответствует составу пеннина и клинохлора: реакция V приводит к так называемой амезитовой молекуле (At) = $(\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9)$. Богатый алюминием компонент VI в свободном состоянии повидимому не встречается. По Чермаку (5) члены группы хлоритов обычно рассматриваются как бинарные смешанные кристаллы из серпентиновой молекулы (Sp) и амезитовой (At), с чем хорошо согласуются результаты химических анализов для ортохлоритов. Таким образом из чисто структурно-химических соображений мы пришли к тому же самому результату, при чем одновременно удалось получить и дальнейшее обобщение и углубление. Весьма желательно, чтобы выведенные здесь соотношения были подтверждены аналитической химией.

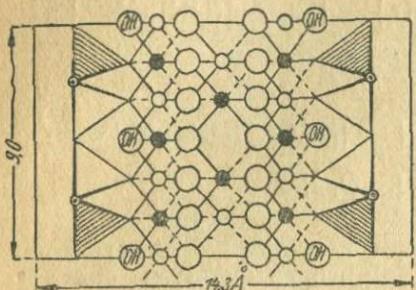


Рис. 27. Структурная схема основных членов ряда хлоритов. Проекция структуры $\parallel a$ = ок. 5,2 Å. (Обозначения те же, что на рис. 20).

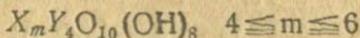
обобщение и углубление. Весьма желательно, чтобы выведенные здесь соотношения были подтверждены аналитической химией.

Структурная схема (рис. 26) дает возможность вывести члены с еще большим содержанием MgO и Al_2O_3 путем внедрения новых добавочных слоев между анионными пакетами. Так, если на рис. 31 группы (OH) частично заменить ионами O и далее ввести 4Al^{3+} либо 6Mg^{2+} все в октаэдрической координации, как на рис. 27, то возникают минералы состава $\text{Mg}_6(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 12\text{MgO}$ либо $\text{Mg}_6(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO}$, которые приблизительно отвечают составу лейхтенбергита и пеннина. Возможно включение еще большего количества плоских основных слоев (лептохлориты).

Указанный здесь метод вывода строения отдельных хлоритов одновременно дает возможность понять их образование в качестве продуктов гидротермальных и чисто водных превращений слюдяных минералов в метаморфических породах. Согласно изложенному, к хлоритоподобным минералам мы приходим в результате гидротермального взаимодействия с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$: а) талькоподобные соединения при этом образуют серпентин (типа I); б) слюды, в особенности богатые Mg и Fe (биотит), после потери щелочей превращаются в таблички типа II и IV и далее в результате последующих реакций главным образом в ортохлориты; с) хрупкие слюды гидролизуются и после вывода ионов Ca^{2+} превращаются в слои

типа V или VI, а в результате дальнейшей реакции в богатые Al хлориты или же в хлориты с более высоким содержанием FeO и Fe₂O₃ (лептохлориты). Наблюдения в общем хорошо укладываются в эту схему превращений, хотя конечно в отдельных случаях, при весьма сложном и далеко еще не разрешенном химизме хлоритов, имеются и отклонения.

В заключение приводим общую суммарную формулу Паулинга, позволяющую охватить совместно как приведенные выше компоненты, так и смешанные кристаллы из них:



при чем X попрежнему изображает катион в 6-ной координации, а Y катион в 4-ной координации [главным образом Si⁴⁺, Al³⁺, (Fe³⁺)]. Однако все же приходится пока считать сомнительным, чтобы весьма сложные химические соотношения, имеющие место в этих рядах, в особенности для членов богатых железом (лептохлориты), смогли быть охвачены такою относительно простой формулой.

К принципиально аналогичной структуре хлоритов, помимо приведенного здесь вывода Паулинга, можно прийти также, исходя не из слюд, но непосредственно из структуры пироксенов и амфиболов (см. ниже). Тесная связь и с этой стороны хорошо иллюстрируется частым нахождением хлоритов в виде различных стадий псевдоморфоз по роговым обманкам и авгитам.

Ряд каолина. К числу хлоритоподобных минералов по своему химизму и строению принадлежат также важнейшие члены группы каолина. По исследованиям Росса и Керра (121) каолин, дикит и накрит представляют различные модификации химического компонента Al₂Si₂O₅ (OH)₄. Л. Паулинг (120) предложил структуру каолина, которая подобно тому, что мы имеем в слюдах и хлорите, составлена из полярных тетраэдрических и октаэдрических слоев и которая в направлении перпендикулярном спайности (плоскости пакетов) характеризуется расстоянием 7,1 Å (рис. 28, ср. 122). Грунер (123), с помощью диаграмм Дебай-Шерера, подтвердил эту структуру и получил дальнейшие весьма интересные результаты о взаимоотношениях различных видов каолиновых минералов.

Из схемы (рис. 28) легко выводится структурная формула каолина [Si₄O₁₀]Al₄(OH)₈ или Al₂(OH)₄[Si₂O₅].

Ряд серпентина. Серпентин (антигорит), с одной стороны, является компонентом ряда хлоритов со слюдоподобным строением и, с другой, обычно встречается в качестве волокнистого псевдоморфозного продукта превращения амфиболов (роговых обманок), авгитов и оливиновых минералов (хризотил). Эта двойственная роль серпентина в природе становится легко понятной из рассмотрения структурных соотношений.

а) Хризотил (волокнистый серпентин). Хризотилом обычно называют те разновидности, которые встречаются в плотном серпентине в виде бледных оливковозеленых змееподобных с прекрасным шелковым блеском образований, при чем формы с особенно тонким строением обозначаются как змеевиковый асбест.

Химический состав отвечает приблизительно формуле $H_4Mg_3Si_2O_9$. Рентгенографическое исследование волокон асбеста было впервые осуществлено Андерсоном и Кларком (124) и впоследствии повторено Уорреном и Брэггом. Последние на основании данных текстурдиаграммы пришли к моноклинной элементарной ячейке с ребрами $a = 14,66 \text{ \AA}$; $b = 18,5 \text{ \AA}$; $c = 5,33 \text{ \AA}$

при угле $\beta = 93^\circ 16'$. Пространственная группа по всей вероятности C_{2h}^3 . По аналогии со структурой асбестовых волокон роговой обманки формулу серпентина удобно писать так, чтобы выделялись пояса $[Si_4O_{11}]$, а именно:

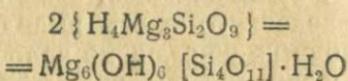
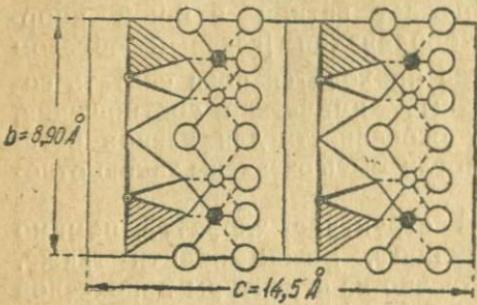


Рис. 28. Каолин (по Паулингу и Грунеру). Проекция базисной группы $\parallel a = 5,14 \text{ \AA}$. Полярные слои $Al_2(OH)[Si_2O_5]$ в расстоянии $7,14 \text{ \AA}$. (Обозначения рис. 20).

Сляющихся из нее интенсивностей, приведена на рис. 29 в проекции параллельно оси c . Если сравнить последнюю с соответствующей проекцией структуры tremolita (рис. 22), то, действительно, можно усмотреть значительное сходство строения поясов $[Si_4O_{11}]$, в частности, вокруг точек $E_1E_2E_3E_4$. Значения осей b и c близко сходятся друг с другом, тогда как ось a в

Тремолит	\equiv	Хризотил	\equiv	Пеннин или клинохлор
$a = 9,78 \text{ \AA}$		$a = 14,66 \text{ \AA}$		$a = 14,3 - 14,4 \text{ \AA}$
$b = 17,8 \text{ \AA}$		$b = 18,5 \text{ \AA}$		$b = 9,2 - 9,3 \text{ \AA}$
$c = 5,26 \text{ \AA}$		$c = 5,33 \text{ \AA}$		$c = 5,2 - 5,3 \text{ \AA}$
$\beta = 73^\circ 58'$		$\beta = 93^\circ 46'$		$\beta = 96,50'$

хризотиле увеличена на $4,9 \text{ \AA}$. Это очевидно обуславливается тем обстоятельством, что октаэдры $[MgO_6]$ уже более не связаны, как в tremolite, каждый с двумя параллельными поясами $[Si_4O_{11}]$, но связь их с последними лишь односторонняя,



при чем соответствующая часть ионов O^{2-} замещена на ионы $(OH)^-$, и кроме того в центрах симметрии \odot располагаются четыре дополнительных молекулы H_2O . Параллельно также происходит замена ионов Ca^{2+} на ионы Mg^{2+} , а именно в положениях $E_1 - E_4$.

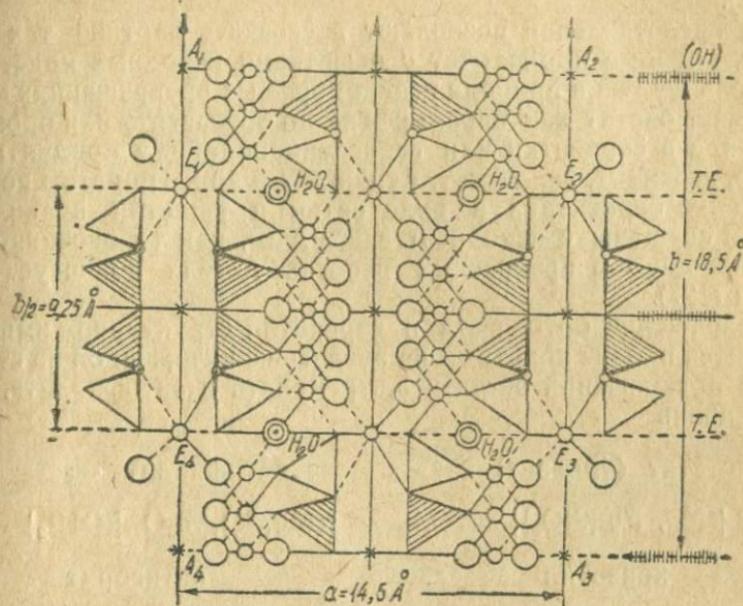
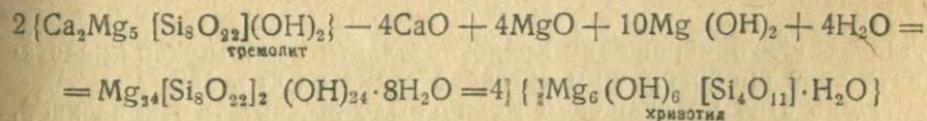


Рис. 29. Хризотил (по Уоррену и Брэггу). Проекция базисной группы $\parallel c = 5,33 \text{ \AA}$.

Эти структурные взаимоотношения между tremolитом и хризотилом могут быть выражены в виде следующего химического уравнения:

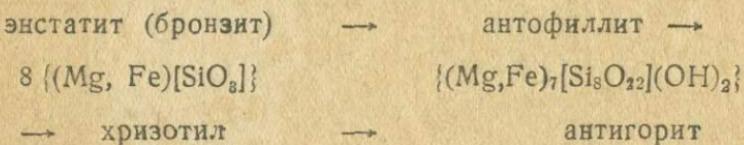


Таким образом увеличение размеров a решетки происходит в результате вставки слоя $Mg (OH)_2$, и если для толщины слоя брусита принять паулинговскую величину $2,10 \text{ \AA}$, и для среднего расстояния граничащих друг с другом гидроксильных слоев $2,70 \text{ \AA}$ [соответственно значению ионного диаметра группы $(OH)^-$], то мы придем к величине a ($a' = 9,78 + 2,70 + 2,10 = 14,58 \text{ \AA}$, которая лишь немногим отличается от экспериментально установленного значения $a = 14,66 \text{ \AA}$). При этом нужно

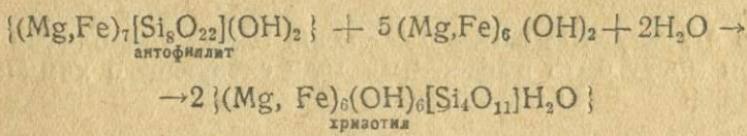
учесть то обстоятельство, что вероятно внедрение в структуру крупных групп (OH) и (H_2O) производит расширение решетки и во всех других направлениях, и кроме того также и то, что в качестве исходных членов при происходящих в природе превращениях все комплексные члены ряда амфиболов надо брать с несколько увеличенными постоянными решетки (ср. табл. 2).

Эти представления позволяют воссоздать картину тех перестроек, которые происходят с решетками исходных кристаллов при столь частых в природе псевдоморфных превращениях авгита (например, бастит как параморфоза по ортоавгиту или бронзиту) и оливина в серпентин или серпентиноподобные продукты (например, вебскинит, вилларсит, иддингсит и др.). При этом волокна и листочки серпентина в виде сеток и решеток правильным образом сращены с исходным веществом, как то особенно красиво показано в прекрасных работах Ангеля по штубахитам Тироля (127).

Превращение ортоавгита в серпентин структурно-химически становится вполне понятным из аналогии с изложенной на стр. 178 схемой превращений энстатита, tremолита и антифиллита. Ряд превращений



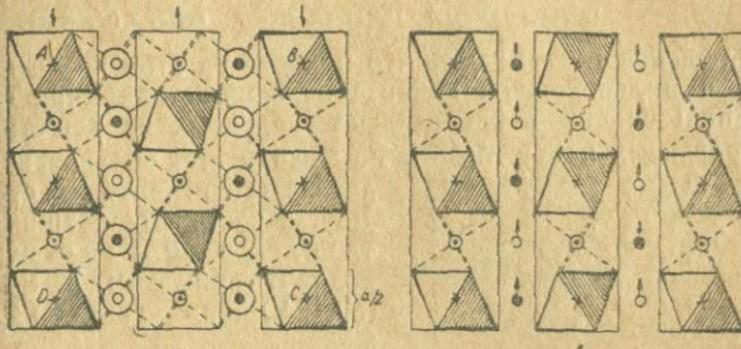
вполне соответствует структурно-химической схеме:



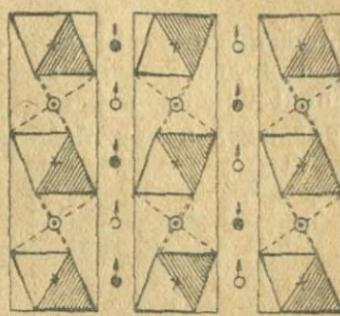
Дальнейшее превращение хризотил \rightarrow антигорит можно представить себе происходящим согласно схеме на стр. 180.

Цепь этих превращений можно было бы считать законченной, если бы удалось дать простую структурную схему, переводящую оливин в энстатит и антофиллит, в соответствии с тем, что особенно часто имеет место в природе. Чисто схематический рис. 30 показывает принципиальную возможность построения из изолированных тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]$ в оливине цепочекных, поясных и сетчатых решеток путем трансляции блоков $\parallel \{010\}$ и $\parallel \{100\}$. Из рис. 30a, дающего проекцию решетки оливина параллельно оси c , выводится сначала рис. 30b, при этом ионы Mg , оставляются прочно связанными с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$,

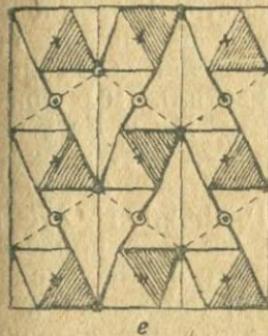
так что возникают блоки || {010}, координативная же связь ионов Mg_{II} разрушается,¹ что и соответствует весьма хорошей спайности || {010}. Смещение блоков на $0,5a$ переводит их в положение рис. 30b. Расположившиеся в плоскостях трансляции гидратизированные ионы Mg_{II} выводятся совсем из решетки, и сблизившиеся благодаря этому свободные вершины тетраэдров $[SiO_4]$ на высоте 0,25 и 0,75 с далее сливаются между собою



a



b



e

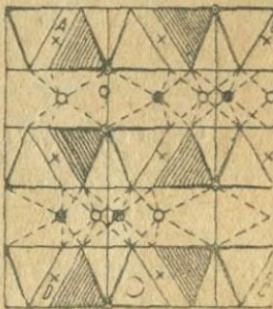
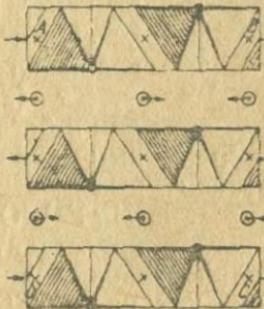


Рис. 30. Схема возможного структурного превращения оливина—диопсида и т. д. (Объяснения в тексте). Проекция базисной группы || c.

(рис. 30c). В результате этой операции возникают цепочки параллельные оси c ($c = 5,99\text{ \AA}$), с периодом уже весьма близким к периоду c у диопсида и энстатита ($c = 5,4\text{ \AA}$).

Чтобы яснее выразить эти соотношения, на рис. 30d решетка несколько раздвинута, благодаря чему становятся видны центры симметрии (\times). Если далее представить себе смещение блоков

¹ Физически это можно себе представить таким образом, что внедряющиеся в решетку оливина ионы $(OH)^-$, F^- и $[CO_3]^{2-}$ при серпентинизации сначала воздействуют на ту половину ионов Mg , которые располагаются в самой плоскости спайности || (010), и далее гидратация этих ионов, т. е. образование комплексов $Mg(OH)_2$, MgF_2 и $MgCO_3$, нарушает координативную связь ионов Mg с группами $[SiO_4]$ (на рис. 30 обозначено о).

|| {100}, т. е. той плоскости, которой отвечает менее выраженная спайность оливина, при чем ионы Mg_1 уходят из прежних центров симметрии, то получается рис. 30e, который в принципе идентичен схеме строения энстатита.¹

В виде структурно-химического уравнения этот возможный процесс может быть написан следующим образом.



Наблюдения показывают, что процесс на этом не останавливается, и в дальнейшей гидротермальной стадии при частичном использовании первоначально удаленных из решетки гидратизированных ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} начинается образование хризотила и антигорита (ср. стр. 196).

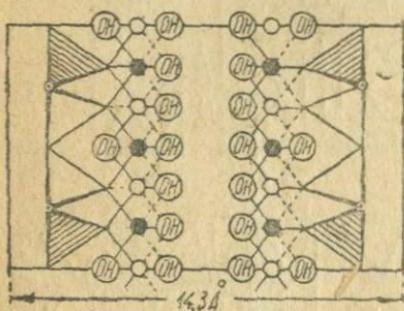
Другая часть перешедших в раствор ионов Mg и Fe обычно переходит при этом в магнезит ($MgCO_3$) или гидраты окиси железа.

β) Антигорит (листоватый змеевик). На стр. 194 было выяснено, что в результате превращения роговой обманки в асбест (хризотил), мы приходим к богатым Mg и Fe основным силикатам, состав которых выражается формулой $(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{OH})_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Легко представить процесс конденса-

Рис.31. Схема структуры хлорита, возникающей из хризотила (по Шибльду). Проекция базисной группы || c.

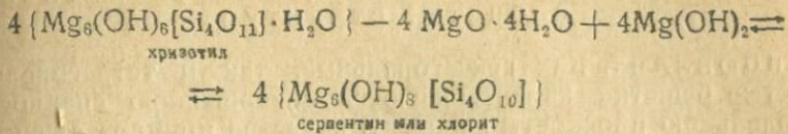
ции который переводит хризотиловые волокна в слюдоподобные слои подобно тому, как пояса $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ амфиболя переходят в сетки $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ обычной слюды. Для этого элементарные блоки структуры хризотила на рис. 29, например, с основанием $E_1E_2E_3E_4$ шириной 0,5 в смещаются вдоль плоскостей (010) параллельно самим себе на отрезок $(0,5a + 0,5c)$, т. е. в точности таким же образом, как то подробно показано на стр. 178. При этом расположенные в плоскостях трансляции ионы, а также молекулы H_2O выпадают и замещаются на $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Таким образом мы приходим к структуре, которая в пределе оказывается построенной из бесконечных плоских пакетов || (100) и отличается от паулинговской структуры хлоритов тем, что слои $\text{Mg}(\text{OH})_2$ расположены среди сеток $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ иным образом (в хлоритах каждый пакет симметричен относительно централь-

¹ Все же еще остаются невыясненными вопросы связи ионов Mg_1 , в частности их гидратации, которая обусловила бы возможность смещений блоков || (100).



ной плоскости пакета, в антигорите отдельные пакеты полярны, рис. 31).

В виде химического уравнения это превращение изображается следующим образом:



Сравнение постоянных решеток у обоих соединений (стр. 194) показывает, что при этом превращении размеры первоначальных элементарных блоков из структуры хризотила изменяются самым незначительным образом. Ось b серпентина равна половине соответствующей оси у хризотила, поскольку эта половина определяет примитивную трансляцию новой решетки совершенно аналогично тому, что мы имеем в случае перехода от роговой обманки к тальку.

Представляется вполне вероятным, что и между конечными членами хризотил — хлорит имеются переходные члены, как это мы предполагаем в случае оталькования роговых обманок, а именно лишь частичные конденсаты, которые характеризуются различной длиною периодов идентичности, параллельных оси b , в то время как длины осей a и c остаются неизмененными. На это указывают некоторые характерные аномалии рентгеновских интерференций в текстурдиаграммах хризотила, что было в свое время отмечено Уорреном и Брэггом. В частности, некоторые пятна, несмотря на строго монохроматическое освещение, имеют вид размытых полос при достаточно резко очерченном внутреннем кANTE, что можно легко объяснить существованием „молекул различной длины“, характеризующих постепенные стадии прогрессирующей конденсации.

Выводящаяся из хризотила структура серпентина (вообще хлорита) очевидно допускает такие же замещения, которые были указаны на стр. 194 для основной паулинговской структуры. Особое значение, однако, имеет возможность, исходя из этой картины микроструктуры, естественно объяснить сходство и различие волокнистых и листоватых змеевиков, поскольку они оказываются различными модификациями одного и того же основного компонента, которые весьма легко переходят одна в другую. Эта общность происхождения вполне объясняет обычное нахождение листоватого и волокнистого серпентинов в одних и тех же агрегатах; принадлежность же их к различным структурным группам (линейчатая — слоистая) обусловливает полное различие в оптических свойствах, в частности противоположную ориентировку. Еще Вустером было показано, что цепочекные структуры, как правило, обладают положительным двупреломлением, тогда как слоистые и сетчатые структуры

характеризуются отрицательным (128), и действительно волокнистые и листоватые змеевики всецело подтверждают это правило.

b) Ряд тетрагональных и псевдотетрагональных слоистых структур

Апофиллит. Как гексагональные, так и тетрагональные слоистые решетки характеризуются совершенною спайностью, параллельною плоскости слоев. В качестве примера структуры с тетрагональною плоскою сеткою $[Si_2O_5]$ здесь приводится минерал апофиллит ($KFCa_4Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$), который был подробно исследован Госнером и Краусом (129), а впоследствии Тейлором и Нарай-Шабо (130). Размеры элементарной тетрагональной ячейки, полученные в более ранней работе, были $a = 12,73\text{\AA}$; $c = 15,84\text{\AA}$ при пространственной группе D_{4h}^{12} . Период P_{110} при этом оказался равным половине того, что дают эти размеры, однако авторы вынуждены были увеличить ячейку, поскольку иначе наблюдающиеся интерференции плохо согласовались с вычисленными. Тейлор и Нарай-Шабо нашли другие размеры ячейки: $a = 9,00\text{\AA}$; $c = 15,8\text{\AA}$, что при пространственной группе D_{4h}^5 привело к устраниению всех противоречий.¹ Проекция предложенной последними авторами структуры на плоскость спайности (001) дана на рис. 32. Она соответствует формуле $FCa_4K(OH_2)_8[Si_8O_{20}]$. Сетка $[Si_8O_{20}]$ при этом оказывается не вполне плоской, как то мы имеем в слюдах, но несколько волнистою, и таким образом тетраэдры из четверных колец занимают промежуточное положение сравнительно с теми, которые изображены на рис. 1. В чередующихся четверных кольцах вершины тетраэдров обращены либо все кверху, либо все книзу, что на рис. 32 обозначено штриховкой. Восьмерные кольца идеализированного рис. 3 сильно искажены, что впрочем имеет место также и у тех структур, которые представляют собою пространственную вязь из подобных же четверных и восьмерных колец (данбурит, анортит, скаполит и др., см. II часть). Свободные вершины тетраэдров из отдельных слоев $[Si_8O_{20}]$ связаны между собою слоями ионов Ca^{2+} , которые располагаются в горизонтальных плоскостях симметрии. Между расположеннымими друг над другом в вертикальном направлении четверными кольцами, а именно между кольцами, обращенными друг к другу основаниями своих тетраэдров, размещаются комплексы $\{K(H_2O)_8\}^+$, при чем ионы K располагаются в положениях $\{0, 0, \frac{1}{2}\}$ и $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\}$. Ионы F находятся в центрах симметрии $\{0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$, и каждый из них связан с $4Ca^{2+}$

¹ Весьма вероятно, что истинная симметрия апофиллита ниже тетрагональной.

на расстоянии $\sim 2,5\text{\AA}$. Каждый ион Ca^{2+} связан с группой из 7 анионов, а именно: 4O^{2-} , 1 F^{1-} и 2 „молекулами воды“, как то показано соединительными линиями на рис. 32. Особенный интерес представляют комплексные группы $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3$. Восемь мо-

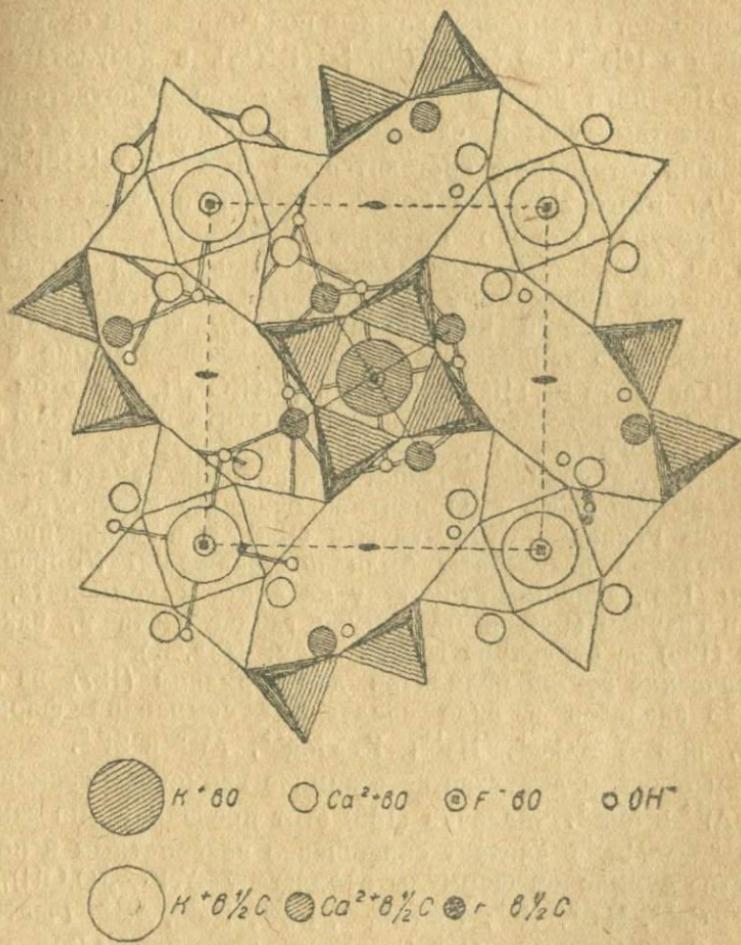


Рис. 32. Апофиллит (по Тейлору и Нарай-Шабо). Проекция базисной группы $\parallel c = 15,8\text{\AA}$.

лекул H_2O окружают ионы K^{1+} в форме почти куба, с горизонтальным ребром $\sim 3,5\text{\AA}$, при высоте его $3,0\text{\AA}$ и при среднем расстоянии вершин от центра $2,85\text{\AA}$. Авторы предполагают, что „молекулы H_2O “ в этом случае подобно тому, как это установлено для KH_2PO_4 ,

(131), расщеплены на $(\text{OH})^{1-} + (\text{H})^{1+}$, при чем эти катионы H^+ помещаются каждый между одною гидроксильной группой и ионом O^{2-} из вершин тетраэдра, что отвечает связи типа —(OH)—H—O. Это, в частности, вполне объясняет особенности кристаллизационной воды в этом минерале, а именно: при 240° удается удалить не более половины ее. При допущении подобного строения водородного комплекса каждый ион гидроксила оказывается связанным с $1\text{Ca}^{2+}(1/2) + 1\text{K}^{1+}(1/8) + 1\text{H}^{1+}(1/2)$, в результате чего правило Паулинга выполняется почти точно. Соответственная сумма валентных связей, сходящихся на ионах O^{2-} из свободных вершин тетраэдров, составится из $2\text{Ca}^{2+}(1/2) + 1\text{Si}^{4+}(1/1) + 1\text{H}^{1+}(1/2)$, итого $2^{1/2}$, что почти в точности совпадает с 2. Эта структура хорошо объясняет спайность минерала, а именно по плоскостям, параллельным кольцам из тетраэдров, что физически повидимому обусловливается легкостью координативных связей в комплексе $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_8$. Формула апофилита может быть написана также в комплексной форме с центральным анионом F^- : $\{\text{F}^-\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\} [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_8^+]$, и в этом виде она близка соответственной формуле апатита по Мемелю (132).

Группа мелилита. Строение мелилитовых минералов характеризуется слоистою решеткою, которая однако является уже переходной к вязям. Ориентировочно эта структура была определена Госнером и Мусгнугом (133), а в дальнейшем их первоначальные результаты были подтверждены Уорреном и Трауцем (135), давшими структуру мелилита и акерманита, Уорреном и Трауцем (135) на структуре гардистонита и, наконец, Раацем (136) на структуре геленита (см. табл. 3).

Химический состав мелилитов дан Берманом (137) на основании 23 анализов в виде следующей суммарной формулы: $X_2Y_3\text{O}_7$, при $X = \text{Ca}^{2+}$, Na^{1+} ; $Y = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} и Si^{4+} .

Таким образом допускается взаимное изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+} и Mg^{2+} . Махачки (138) этот последний тип замещения ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) считает совершенно невероятным и потому в качестве суммарной формулы предлагает $X_2Y\cdot Z_2(\text{O}, \text{OH})_n$, при чем $X = \text{Ca}^{2+}$, Na^{1+} , K^{1+} ; $Y = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (частично) и также Zn^{2+} ; $Z = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} (частично) (ср. также 14б).

Рентгеноскопические результаты Уоррена с мелилитом и Раацем с геленитом приводят к принципиально тождественной схеме рис. 33, дающего проекцию структуры геленита на тетрагональный базис (001). Из рис. 33 видно, что тетраэдрически окружены атомами O не только ионы Si, но также и Al и Mg. Таким образом структуру мелилита можно рассматривать как слоистую, составленную наслоением бесконечных сеток из сочлененных между собою тетраэдров $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$. Эти сетки параллельны (001) и разбиваются на 5-ные кольца. Состав подобной анион-

ной сетки $[Al_4Si_2O_{14}]^{8-}$ и соответственно $[Mg_2Si_4O_{14}]^{8-}$. Эти сетки волнисты, толщина каждого слоя 3,8 Å. Между двумя плоскими сетками располагаются ионы Ca^{2+} таким образом, что каждый Ca^{2+} попадает приблизительно в центр тяжести равностороннего треугольника из трех свободных тетраэдрических вершин и кроме того связан еще с пятью вершинами тех же тетраэдров. В направлении перпендикулярном к $\{001\}$ сетки имеют лишь координативную связь за счет этих ионов Ca^{2+} , что приводит к характерному габитусу кристаллов — табличкам или укороченным призмам, а также объясняет обычно хорошую спайность по $\{001\}$.

Появление в решетке мелилита щелочей указывает на то, что часть ионов O^{2-} , — вероятно те, которые расположены в свободных вершинах тетраэдров $[AlO_4]$, может замещаться на одновалентные ионы (главным образом OH^-). Эти ионы OH^- окружены каждый тремя Ca^{2+} таким образом, что попадают приблизительно в центр тяжести равностороннего треугольника из катионов, подобно тому как это имеет место для ионов OH^{1-} и F^{1-} в апатите.

Это строение решетки сближает мелилит с апофиллитом (ср. стр. 200). Оба минерала встречаются в виде хорошо образованных кристаллов в друзовых пустотах (миндалинах) молодых вулканических пород. Обычно мелилит весьма легко превращается в волокнистый агрегат цеолитоподобных веществ.

Согласно Захариасену (139) анализы минералов группы лейкофана:

мелиофан (тетраг.-бисфеноид.) $a:c = 0,6584$
 лейкофан (ромб.-бисфен. псевдотетрагональн.) } (Брэггер)
 $a:b:c = 0,9939:1:0,6722$

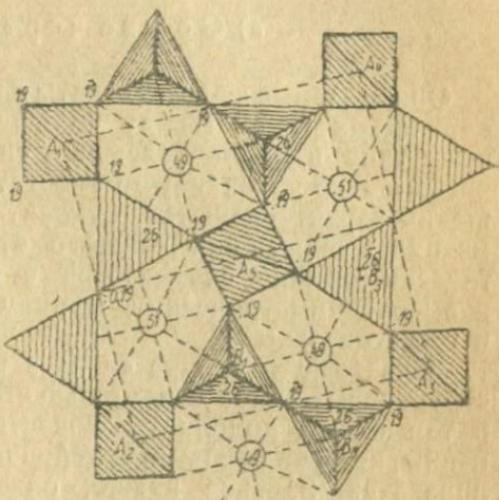


Рис. 33. Мелилит (по Уоррену и Раату). Проекция базисной группы. $\parallel c = 5,10 \text{ \AA}$. Маленькие кружки — ионы Ca^{2+} .

могут быть выведены из компонента $Ca_2BeSi_2O_7$ (идеальный мелиофан), который показывает большое сходство по формуле с мелилитом. Сам мелиофан получается из этого идеального компонента в результате замещения одной трети Ca^{2+} на Na^{1+} ,

далее одной трети Si^{4+} на Al^{3+} и нейтрализации снизившейся суммы катионных зарядов путем замены O^{2-} на F^{1-} . В лейкофантазе половина Ca^{2+} замещена на Na^{1+} и кроме того седьмая часть ионов O^{2-} на F^{-} или $(\text{OH})^{-}$.

7. Силикаты с трехмерным сцеплением тетраэдрических групп ("вязанные" структуры)

а) Общие черты строения

Описываемые далее силикаты с трехмерным соединением тетраэдрических групп между собою принадлежат к наиболее важному типу породообразующих силикатов. Они представляются чрезвычайно устойчивыми энергетически, в структурном же отношении характеризуются относительно высокой степенью симметрии в окружении каждого отдельного атома, что морфологически обычно сказывается в приближении всей структуры к высокосимметрическим формам (кубическим, тетрагональным и гексагональным).

В настоящем обзоре сделана попытка дать систематику этих структурных типов с помощью стереохимических представлений и тем самым дополнить существующую до сих пор классификацию, которая основывается почти исключительно на химических признаках. Заранее нужно, однако, оговориться что подобная систематика страдает еще значительными пробелами, поскольку число удовлетворительно расшифрованных структур и до сих пор, несмотря на многочисленные работы В. Л. Брэгга и его школы, остается все же относительно незначительным. Это и понятно, поскольку трудности рентгенографического определения структуры для этих структур чрезвычайно возрастают из-за большого числа необходимых параметров, определяющегося сложным химическим составом, значительной величиною соответствующих элементарных ячеек и, по большей части, весьма низкою „истинною симметрией“. Это прежде всего сказывается на недостаточно точном определении пространственной группы, а тем самым заранее не дается возможности примерного расположения атомов по возможным кристаллографическим положениям, т. е. затрудняется тот шаг, который является наиболее существенным при всяком определении кристаллической решетки.

Следует сразу же заметить, что настоящий обзор конечно не может заменить собою оригинальной литературы, хотя были приложены все усилия дать надлежащее представление о соотношениях между элементами структуры путем достаточно подробно перечерченных рисунков и проекций, позволяющих обойтись без таблиц точных координат. При описании отдель-

ных силикатов были приняты во внимание главным образом такие работы, в которых соответственная структура разобрана по возможности до конца. Тем самым в обзор не попало значительное число рентгенографических работ, что отнюдь не должно обозначать отрицательного суждения автора обо всех этих работах.

В заключение остается добавить, что настоящий обзор касается лишь породообразующих кристаллических силикатов, при чем пришлось оставить без внимания структуры всех синтетических силикатов, в частности, компонентов керамических масс и стекол, хотя последние и чрезвычайно важны практически. В отношении этих последних, впрочем, автору достаточно указать на известную книгу В. Эйтеля (9).

Пространственные (в 3 измерениях, т. е. трижды периодичные, однородные) сетки из тетраэдров — „вязь“ — в согласии со сказанным ранее могут быть образованы одним из следующих двух способов.

a) Путем связывания между собою плоских тетраэдрических сеток (т. е. с двумя периодами в каждой) за счет свободных тетраэдрических вершин в каком-либо третьем не компланарном направлении (обычно это бывает нормаль к плоскости сетки). Самые сетки при этом могут быть не только плоскими, но также волнистыми, либо рифлеными.

b) Путем сцепления между собою отдельных цепочек или поясов из тетраэдров (которые обладают сами по себе одним периодом повторяемости), опять-таки за счет свободных вершин тетраэдров в двух направлениях не компланарных с основным направлением цепочек (обычно перпендикулярных к соответствующей главной оси). Эти цепочки или пояса могут связываться между собой с помощью плоскостей симметрии, но также винтообразно или в виде полых труб.

В некоторых случаях построение трехмерной трижды периодической пространственной вязи может быть выполнено одновременно по обоим способам, и соответствующая решетка позволяет сочленять ее тетраэдры по произволу как в плоские сетки, так и в цепочки, совершенно подобно разложению по Бравэ трехмерной точечной решетки на узловые плоскости (двумерные точечные сетки) и на узловые линии (одномерные точечные сетки).

Хотя окончательный эффект для одной и той же решетки в обоих случаях один и тот же, все же часто способ построения может быть вскрыт в результирующей структуре по более плотному распределению атомов в соответствующих сетках либо цепочках.

Совершенно подобно тому, как, исходя из морфологических и физических свойств кристаллов, Малляр, Федоров, Ниггли, Бекенкамп и др. пришли к некоторым основным типам симметрии, к которым все остальные могут быть сведены путем аффинных искажений, так и решетки всех далее рассматриваемых силикатов легко могут быть сведены к основным структурным типам: кубическому (псевдокубическому), гексагональному (псевдогексагональному) и тетрагональному (псевдотетрагональному).

В то время как для типических слоистых и волокнистых решеток, описанных в разделах V и VI, возможны естественно только гексагональный и тетрагональный основные типы с соответствующими искажениями (псевдогексагональный и псевдотетрагональный типы), для пространственной вязи из тетраэдров SiO_4 — подобно тому, что имело место в решетках с совершенно изолированными тетраэдрами — возможен также и кубический (псевдокубический) план строения.

Это разделение по основным типам, чрезвычайно облегчающее естественную систематику пространственных вязей на основании их структуры, и будет проведено дальше (см. табл. 4).

Обратим внимание, что в том случае, когда все тетраэдры сочленены всеми своими вершинами, соотношение кислород: кремний достигает наименьшего возможного для решеточных структур значения 2:1. Впервые Махачки (32) указал на возможность пространственного сцепления тетраэдров SiO_4 также с тетраэдрами AlO_4 и на аналогию таких „вязанных“ структур с кварцем. В особенности, однако, подробно на кристаллостроеохимических вопросах такого структурного плана остановились Ниггли и Брайденбергер (14б), которые указали также на кинетическое значение его, как предпочтительного плана строения породообразующих силикатов. Теми же авторами (14а) сделаны весьма многообещающие попытки систематического вывода тех возможных структур типа AB_2 , которые выделяются по своей симметрии и тем позволяют сделать весьма существенные выводы об отборочных принципах и силах, которые управляют соединением атомов в общие решетки. Здесь же должны быть отмечены ранее цитированные весьма важные работы Лавеса (46) о геометрических возможностях сцепления между собой правильных тетраэдров.

Гексагональная и псевдогексагональная пространственная вязь типа AB_2 . В последующем изложении мы прежде всего останавливаемся на гексагональном и тетрагональном основных типах, поскольку вывод их из плоских сеток и цепочек относительно прост и вполне соответствует тому пути в выводах пространственных структур, который указан во введении, а именно, мы рассматриваем пространственную вязь, как конечный продукт процесса конденсации (или полимеризации) в направлении:

Изолированные тетраэдры → $\left\{ \begin{array}{l} \text{-Цепочки} \\ \text{-пояса} \\ \text{-сетки} \\ \text{из тетраэдров} \end{array} \right.$ ⇒ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Пространственная} \\ \text{вязь — осты} \\ \text{из тетраэдров} \end{array} \right.$

b) Гексагональные и псевдогексагональные осты из тетраэдров

В основе этих пространственных сочетаний из тетраэдров лежат замкнутые либо открытые кольца, каждое из шести сцепленных между собой тетраэдров SiO_4 или AlO_4 . В первом случае имеются точечные элементы симметрии (поворотные оси, зеркальные и зеркальноповоротные плоскости или центры симметрии), в результате чего свободная вершина пятого тетраэдра непосредственно связывается с соответствующей вершиной исходного, как то показано на рис. 34а и 34б. Во втором случае имеются только винтовые оси или плоскости скользящего отражения, так что кольца не замыкаются, но превращаются в соответственном направлении в бесконечные цепочки или спирали (рис. 34б). Пространственная вязь (осты) возникает при соответствующем сцеплении между собою свободных вершин тетраэдров этих колец, цепочек и спиралей. Вполне очевидно однако, что в первом случае в соответствующих пространственных оствах различаются хорошо выраженные гексагональные сетки, во втором же — псевдогексагональные цепочки. Прототипом первой группы вязанных структур является тридимит $[\text{Si}_4\text{O}_8]$; для второй же группы решеток β -или α -кварц $[\text{Si}_3\text{O}_6]$.

Часть ионов Si^{4+} , — не более, однако, половины, — может быть изоморфно замещена на ионы Al^{3+} (ср. стр. 134). В первом случае мы получаем вязанные структуры типа $Z[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $Z_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и $X[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, где Z обозначает одновалентный катион (K , Na и т. д.), X — двувалентный катион (Ca , Ba и т. д.). Во втором случае возникает лишь единственный химический тип состава $Z[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, если координационные полиэдры остаются теми же.

1. Симморфные структуры из тетраэдров с замкнутыми шестерными кольцами

Тридимит $[\text{SiO}_2]$. Тридимит существует в трех полиморфных модификациях: γ -тридимит \rightleftharpoons β -тридимит \rightleftharpoons α -тридимит.¹ До сих пор, однако, полностью расшифрована лишь гексагональная α -модификация (Гиббс, 49). Пространственная

¹ Здесь как то стало обычным в минералогической литературе, α -модификация обозначает ту кристаллическую фазу, которая устойчива при наиболее высокой температуре (но ниже точки плавления); за нею следуют по все более низким областям температур модификации β , γ и т. д. (ср. Боке-Эйттель, 226). Это обозначение противоположно принятому в металлографии и в *Strukturbericht'e*, однако имеет преимущество в своей однозначности.

группа D_{3h}^4 или D_{6h}^4 . В последнем случае тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ совершенно правильны. Способ сочленения между собою тетраэдров указан на рис. 35, каждый ион О является общим для двух тетраэдров, при чем угол $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ равен 180° . Расстояние $\text{Si}—\text{O} = 1,54\text{\AA}$ (тип C10 по номенклатуре *Strukturbericht'a*; сравнение с другими модификациями SiO_2 см. стр. 216).

Нефелин (NaAlSiO_4). Наиболее простая структура, соответствующая этой формуле, выводится из тридимита (Шибольд, 155). Постоянные решетки и число молекул в элементарной ячейке, а также пространственная группа (C_6^6) были определены Готфри-

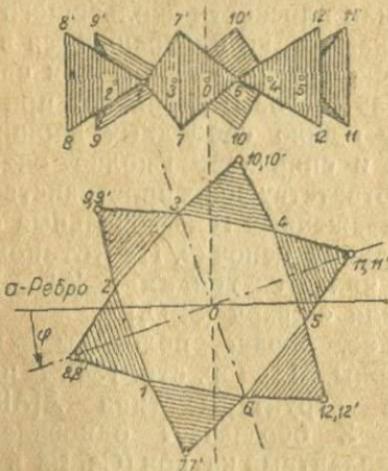


Рис. 34a. Горизонтальная и вертикальная проекции замкнутого шестерного кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, например, в берилле.

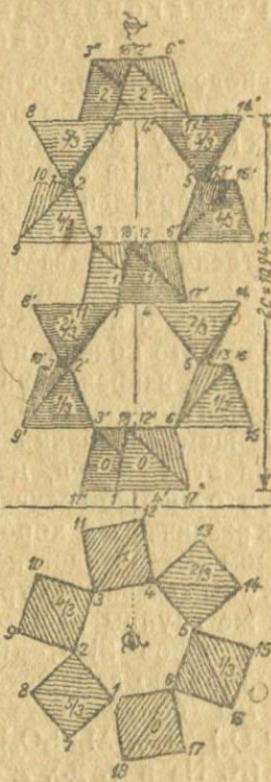


Рис. 34b. Горизонтальная и вертикальная проекции незамыкающегося шестерного кольца. Двухходовая винтовая структура, например, в α -кварце. Дроби $1/3$, $2/3$ и т. п. обозначают высоты в долях оси $c = 5,47\text{\AA}$.

дом (142) и Госнером (144), последний, однако, предпочитает вместо $C_6^6—C_{2h}^6$ Шибольд и Поузэл (43, 43a) установили связь этой решетки с тридимитом, в соответствии с этим была подтверждена пространственная группа, данная Готфридом, — C_6^6 с восьмью молекулами NaAlSiO_4 в элементарной ячейке. Снимки по методу слоевых линий приводят к псевдопериоду

идентичности ($a_0 = 5,05$), близко совпадающему с соответственным периодом у тридимита ($a_0 = 5,03 \text{ \AA}$):¹

Нефелин	Тридимит
$a_0 = 10,1 \text{ \AA}$	$2a_0 = 10,06 \text{ \AA}$
$c_0 = 8,51 \text{ \AA}$	$c_0 = 8,42 \text{ \AA}$
$\text{Na}_8 [\text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32}]$	$[\text{Si}_{16} \text{O}_{32}]$
в элементарной ячейке	в элементарной ячейке

Удвоенная ось a_0 повидимому определяется заменою половины ионов Si^{4+} на Al^{3+} , результатом чего является также

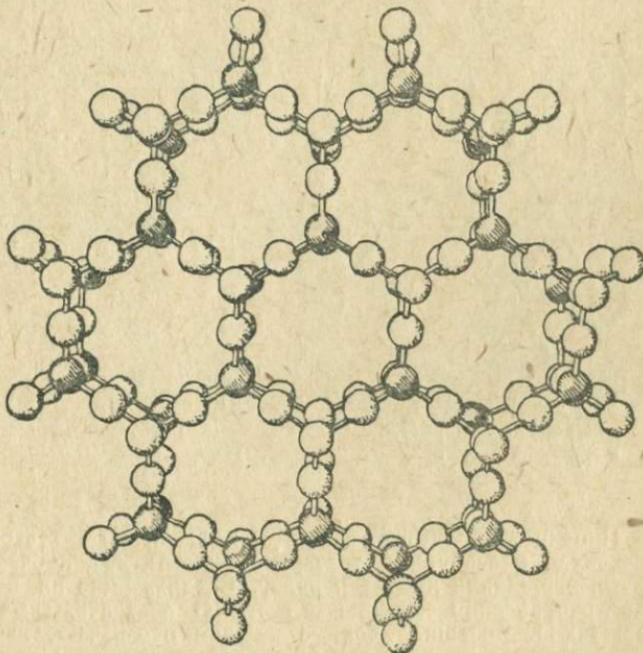


Рис. 35. Расположение шестерных колец α -тридимита в проекции || гексагональной оси.

снижение симметрии пространственной группы от D_{6h}^4 (тридимит) до C_6^6 . Структура полярна в направлении оси c , что находится в согласии с фигурами травления (145), а также с пиро- и пиеzoэлектрическими свойствами нефелина (146). К аналогичным результатам пришли позднее Банистер и Гей (147) в их весьма обстоятельной работе, посвященной химическим, оптическим

¹ Ребро a отвечает учетверенному ребру (2,5) тетраэдра $(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4$ ($4 \cdot 2,5 = 10,0 \text{ \AA}$); ребро c — учетверенной высоте того же тетраэдра ($4 \cdot 2,12 = 8,48 \text{ \AA}$).

и рентгенографическим соотношениям между структурами нефелина и калиофила (KAISiO₄). Последние рентгенограммы нефелина, полученные автором совместно с Поуэлом (147b), привели к проекции структуры со все еще неокончательно установленными положениями атомов, которая дана на рис. 36 и

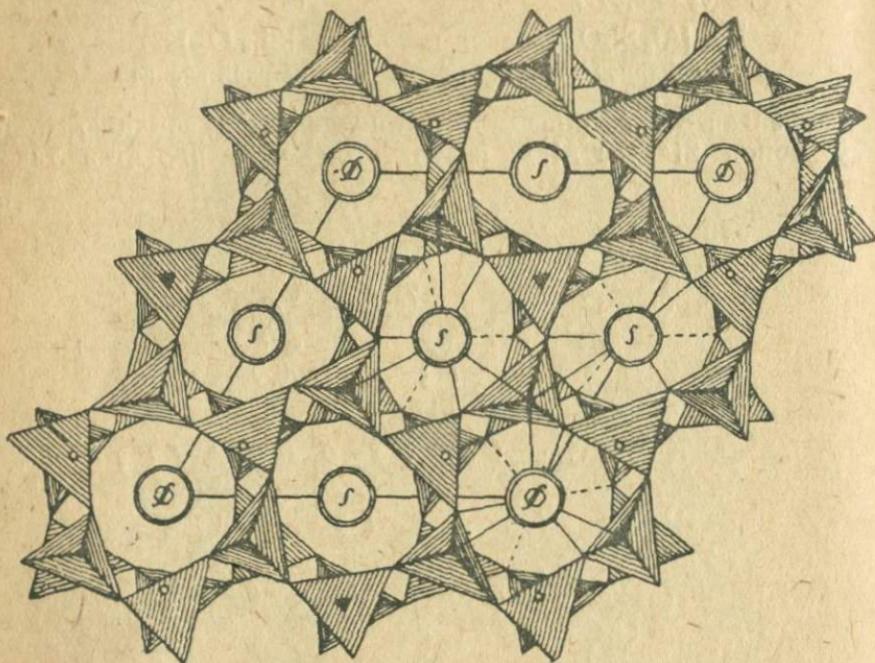


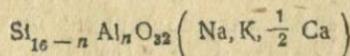
Рис. 36. Проекция вероятной структуры нефелина на гексагональную базисную плоскость. Тетраэдры каждого слоя поочередно направлены вершинами вверху и книзу. Соединяющие их в вертикальном направлении вершинные атомы О обозначены маленькими кружками. Большие двойные кружки обозначают каждый по два расположенных друг над другом иона Na либо один Ca. (Обозначение осей по Шибольду, 155b).

обнаруживает значительные искажения тетраэдров и смещения их из идеальных положений, соответствующих тритимиту и происходящих очевидно в результате замещения Si⁴⁺ на ионы Al³⁺ при параллельном внедрении в решетку ионов Na⁺. Последние располагаются в полостях остова из тетраэдров [Si₄AlO₁₁] и осуществляют полную нейтрализацию избыточных отрицательных зарядов ионов O²⁻, возникающих в результате подстановки Si⁴⁺ → Al³⁺. Каждый ион Na⁺ при этом оказывается окруженным двенадцатью ионами O²⁻ со средним расстоянием 2,95 Å (рис. 36).

Эта структура нефелина находится в согласии с давно установленным фактом, что обычно в анализах его обнаруживается избыток SiO_2 , очевидно объясняющийся не вполне стехиометрическим замещением Si^{4+} на Al^{3+} .¹ Принципиально структура допускает возможность замещения двух одновалентных катионов (Na^+ либо K^+) на один двуvalентный (Ca^{2+}), при чем просто половина полостей, занятых прежде ионами Na^+ , остается пустою, как того требует правило электростатической валентности. Данная Боузеном диаграмма равновесной системы нефелин — аортит допускает содержание CaO в смешанных кристаллах нефелина до 7,1%. В природных нефелинах наблюдющееся содержание CaO однако значительно ниже, повидимому вследствие того, что решетка природного смешанного кристалла значительно менее устойчива, благодаря имеющему место одновременному изоморфному замещению части Na^+ на K^+ (Эйттель и Трёмель, 150; Шибольд, 43).²

Факелит и калиофилит. Минералы факелит (KAISiO_4) и β -калиофилит, которые морфологически и химически весьма близки к нефелину, повидимому и в структурном отношении тесно связаны с последним. На это впервые было указано Госнером и Мусгнугом (149) и далее Банистером и Гей (147). Сравнение размеров элементарной ячейки нефелина (ребро $a = \sim 10\text{\AA}$) и калиофилита ($a' = 27\text{\AA}$) (табл. 4) показывает, что утроенная высота ($3h = 3a\sqrt{2/3} = 26\text{\AA}$) основного треугольника структуры нефелина почти равна ребру элементарной ячейки калиофилита. С учетом же расширения остова $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]$ в результате внедрения более объемистых ионов K (в соответствии с найденным Эйттелем и Тремелем значением $\bar{a} = 10,4\text{\AA}$ у синтетического калиофилита) получается даже вполне точное совпадение. Оси решетки калиофилита таким образом оказываются повернутыми на 30° по сравнению с нефелином. При одинаковой длине оси c отношение объемов элементарных ячеек 27:4,

¹ Из расчета 32 атомов O в молекуле нефелина вместо формулы, учитывающей избыток SiO_2 : $\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\text{Al}_n(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4$ (Грот), таким образом нужно писать $\text{Si}_{8,45}\text{Al}_{7,5}\text{O}_{22} (\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_{3,76}$, при чем $\text{Si} + \text{Al} = 16$. Уменьшение количества щелочей обусловлено снижением числа свободных электровалентностей у ионов O . Химическая формула нефелина в виду этого не вполне стехиометрического замещения Si^{4+} на Al^{3+} может быть написана:



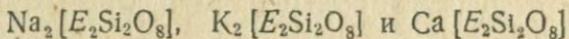
где n колеблется в пределах 6,6 — 8,2 (Банистер и Гей, 147).

² Вместо Ca^{2+} , вероятно, в решетку нефелина могут внедряться также Pb^{2+} и U^{2+} , как это было предположено Холмсом, обнаружившим U и Pb в природных нефелинах (148).

т. е. в элементарной ячейке калиофиликта должно содержаться $27:4 \cdot 8 = 54$ молекулы ($KAlSiO_4$), что прибл. зительно отвечает данным анализа. Однако вполне точного определения структуры $KAlSiO_4$ до сих пор еще не дано (147, 149).

Вопрос о том, почему калиофиликт обладает по сравнению с нефелином столь большой элементарной ячейкой, вероятн. уже сейчас может быть разъяснен тем обстоятельством, что попадание в решетку калиофиликта сравнительно маленьких ионов Na^+ либо Ca^{2+} сопровождается значительным морфотропическим эффектом, вызывающим такое искажение решетки вокруг чужого иона, которое сглаживается лишь на весьма большом расстоянии от возмущающего атома. Таким образом размеры элементарной ячейки становятся зависящими от распределения и концентрации возмущающих ионов. Если бы, подобно тому что происходит в смешанных кристаллах у металлов, при каждой данной концентрации имелось бы равновесие этого статистического расположения с упорядоченным („надструктура“, упорядоченная смешанная фаза), то это приводило бы к тому, что элементарная ячейка была бы тем больше, чем меньше этих возмущающих ионов (ср. Госнер и Мусгнуг, 149, а также выше). В то время как Боузном, на основании его диаграмм равновесий, была установлена непрерывная смешиваемость нефелина и калиофиликта, рентгенографические результаты Эйтеля и Тремеля, а также анализы природных кристаллов показывают лишь ограниченную замещаемость K^+ на Na^+ в решетках калиофиликта и нефелина. Соответственно и содержание CaO в калиофиликте всегда значительно ниже, чем в нефелине, так как и в этом случае изоморфное замещение двух больших K^+ на один Ca^{2+} очевидно встречается с особо значительными затруднениями (ср. 150).¹

„Нефелины“ редкоземельных элементов. Чрезвычайно интересные результаты были получены Эйтелем и Тремелем (150) при синтезе нефелинов с редкими землями. Повидимому образование нефелиновой решетки путем замещения Al^{3+} на редкоземельный кат. он с сохранением типа вполне возможно, хотя и без изоморфии в узком смысле. Удалось получить непрерывный ряд подобных „нефелинов“ от иттрия через лантан и до эрбия. Состав их соответствует формулам:



где E обозначает Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}

Рентгенографические и оптические свойства Na --, K - и Ca -ссоединений оказываются весьма сходными, так что здесь заме-

¹ В калиофиликте, подобно тому что мы имели в нефелине, также повидимому почти никогда не имеет места стехиометрическое замещение Si^{4+} на Al^{3+} что затрудняет установление точной формулы. Два новейших анализа Банистера и Гея (147) в расчете на 216 ионов O^{2-} приводят к следующим числам атомов.

I. $Si = 55$; $Al = 50$; $Ca = 1$; $K = 60$; $Si + Al = 105$ вместо 108; $Ca + K + Na = 62$ вместо 54.

II. $Si = 54,3$; $Al = 54,4$; $Ca = 0,7$; $K = 42,6$; $Na = 7,7$; $Si + Al = 108,7$ вместо 108; $Ca + K + Na = 51,7$ вместо 54.

щение Na^+ на K^+ или Ca^{2+} не приводит ни к каким затруднениям, повидимому в результате значительного расширения решетки, обусловленного объемистыми редкоземельными ионами (ср. 150).

Все же однако пока нужно считать открытым вопрос о том, действительно ли эти решетки обладают "структурою нефелина". Полученные до сих пор лишь предварительные рентгенограммы (150) прямого ответа на вопрос не дают и скорее говорят в пользу сходства с типом калиофилита, как то следует также из отсутствия изоморфной смешиваемости редкоземельных нефелинов с обычными, имеющего столь большое геохимическое значение.

По Гольдшмидту (15) и Махачки (32) изоморфное замещение Al^{3+} на редкоземельные ионы при большом различии соответствующих ионных радиусов (а также координационных чисел) является невозможным. Наблюдавшиеся до сих пор случаи скорее говорят об изоморфном замещении редкоземельных элементов и Rb , что опять-таки плохо согласуется с валентной стью. Однако сведение всех изоморфных замещений к вопросу величины ионного радиуса, т. е. чисто геометрической точке зрения, можно считать достаточно односторонним. Прежде всего следует указать, что в силикатах некоторые элементы, в частности Al , в значительной части случаев фигурируют с координационным числом 4 в отношении кислорода, тогда как в других соединениях те же катионы имеют, соответственно своему большему радиусу, обычно большее координационное число, в частности, в отношении кислорода. Выше было показано, что в тех решетках, полости которых заполнены крупными по размерам, но рыхлыми катионами (Na, K), атомы Si на своих соседей оказывают одностороннее поляризующее влияние, что и может обусловить попадание в четверную координацию также и ионов редких земель. В пользу этого обстоятельства говорит наблюдение, что подобно Al -нефелинам и в редкоземельных нефелинах пределом устойчивости решетки является отношение $E:\text{Si} = 1:1$ (ср. Ниггли и Брандерберг, 14b).

Как указано выше, в структурах типа SiO_2 максимальная часть атомов Si , могущих быть замещенными изоморфно на Al , не превышает половины. Параллельно этому замещению происходит внедрение в решетку одно- и двувалентных ионов с большим координационным числом (щелочные и щелочноземельные ионы). Если взять решетку, в которой это замещение половины ионов Si на Al осуществлено полностью, то согласно паулинговскому принципу электровалентности у каждого атома O остается еще $1/4$ свободной валентной связи. Если для балансирования последней в общую решетку вставляется ион с 8-ю координацией, то для насыщения кислородных мостов $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ потребуется либо два одновалентных катиона, либо один двувалентный, что соответствует выше рассмотренным случаям. С каждым отдельным ионом кислорода таким образом максимально связано четыре катиона. Если же однако вместо Si в тетраэдрическую группу изоморфно подставить двувалентные ионы, например, Be^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} до максимального соотношения $\text{Si}^{4+} : M^{2+} = 1:1$, то у каждого кислородного моста освобождается уже $1/2$ электровалентной связи. Если теперь насы-

щать эти свободные электровалентности внедрением в решетку ионов в 8-ной координации, то их на каждый О придется либо четыре одновалентных, либо два двувалентных, либо один трех- и один одновалентный, либо, наконец, только один четырехвалентный катион. Первый случай представляется невозможным из-за отсутствия свободного места, т. е. таким образом силикаты типа $\text{Na}_2[\text{BeSiO}_4]$ должны быть не стабильными в противоположность типам $\text{Ca}[\text{BeSi}_2\text{O}_4]$, ¹ $\text{YK}[\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (Y — редкоземельный элемент) и $\text{Zr}[\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и т. д., которые могут выкриSTALLIZOVATЬСЯ из несодержащих воды расплавов.

Таким образом в вязанных решетках этого типа фигурируют в качестве заполнителей пустот преимущественно либо ионы с большим зарядом и большим координационным числом, либо ионы с малым зарядом при малом координационном числе. В частности, можно представить себе структуру подобного типа, в которой каждый кислородный мост насыщается за счет только одного иона Al в 6-ной координации, либо одного иона Be в 4-ной координации. Простейшие случаи этого типа будут $\text{Al}_2[\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ и $\text{Be}[\text{BeSiO}_4]$ и т. д. Первая формула соответствует составу граната, вторая — фенакита (ср. табл. 1). Необходимо, однако, всегда иметь в виду, что с уменьшением координационного числа внедренных катионов соответственно уменьшается также расстояние $M-\text{O}$ и приближается к расстоянию $\text{Si}-\text{O}$. Это ведет к тому, что все тетраэдрические группы теряют свое самодовлеющее значение основных компонентов решетки, и последняя становится простою координационной решеткою из отдельных атомов (ср. Ниггли и Брандербергер, 14b).

В виду этого пока можно считать открытym вопросом, следует ли подобные структуры относить к числу „вязанных“ в вышеуказанном смысле слова („остовам“), либо же к числу силикатов с изолированными тетраэдрическими группами. Как то показали Ниггли и Бранденбергер (14b), „унитарная“ точка зрения на соответствующие решетки, как на результат замещения в вязанных структурах типа SiO_2 части Si на M с общею формулой $[(\text{Si}, M)\text{O}_2]$ позволяет установить весьма большое число интересных зависимостей. В частности, подобная точка зрения приводит к не-принужденной группировке таких вязанных структур по координационному числу внедряющихся катионов, то-есть в соответствии с теми принципами систематики, которые оправдались в других типах силикатных структур (ср. табл. 1—3). Координационные числа 8 и большие соответствуют группе нефелина и родственным ей группам. Координационное число 6 отвечает нижеописываемой группе берилла — кордиерита, и, наконец, координационное число 4 — группе фенакита и вилле-

¹ Весьма вероятно, что к этому типу относятся псевдогексагональный тримерит $(\text{Ca}, \text{Mn})[\text{BeSiO}_4]$ и глаукохроит $\text{Ca}[\text{MnSiO}_4]$.

мита. В качестве иллюстрации к подобной точке зрения будут разобраны структуры берилла и кордиерита.

Берилл и кордиерит. Структура берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ уже была рассмотрена на стр. 162 как составленная из изолированных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Эта точка зрения была развита В. Л. Брэггом (17c). На основании же вышеуказанных соображений Ниггли эту структуру весьма удобно рассматривать также как вязаную типа SiO_2 , в которой часть тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ замещена на тетраэдры $[\text{BeO}_4]$. Подробное рентгенометрическое определение

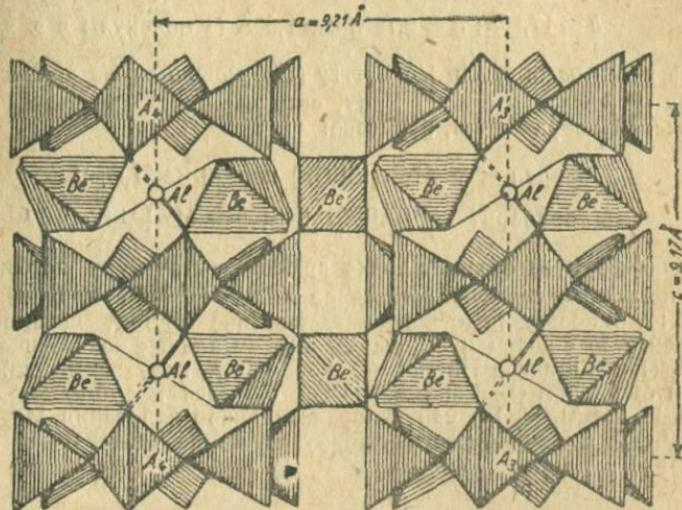


Рис. 37. Берилл (по Брэггу и Весту). Проекция части структуры (по обеим сторонам плоскости через A_3A_4 на рис. 18) на плоскость (1010). Кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ соответствуют рис. 34а. Для большей ясности у спереди расположенных тетраэдров BeO_4 , а также у колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ отломаны те вершины, которые связаны с тетраэдрами, расположеными перед ними или за ними.

структурой было дано Брэггом и Вестом (33), в рамках пространственной группы D_{6h}^2 (ср. табл. 1). Шестерные кольца, подобно тому что мы имеем в канкрините (см. далее), расположены друг над другом на расстоянии $c/2 = 4,58 \text{ \AA}$, однако они связаны между собою не непосредственно за счет свободных вершин тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, как в канкрините, но с помощью проложенных между кольцами ионов Be^{2+} , которые при этом также образуют тетраэдрические группы $[\text{BeO}_4]$. Эта вставка тетраэдров $[\text{BeO}_4]$ поворачивает кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ одно относительно другого, как то показывает рис. 18 и еще более подробно рис. 37. В получающемся анионном остове с формулой $[\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ пустые полости заполняются ионами Al^{3+} , каждый из которых октаэдрически окружен шестью ионами O^{2-} . Каждый ион O^{2-} связан с 1Si^{4+} , 1Be^{2+} и 1Al^{3+} в полном согласии

с правилами Паулинга. Таким образом координационная формула берилла будет $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18})$.

Госнер и Мусгнуг (160), а также Ринне (161) указали на тесную морфологическую зависимость между бериллом и ромбически-псевдогексагональным кордиеритом. А именно, если сравнить размеры:

берилл (ортогексагональная установка)

$$a = 9,21 \sqrt{3} = 16,0 \text{\AA}; b = 9,21 \text{\AA}; c = 9,17 \text{\AA} \text{ (4 молекулы в э. я.)}$$

кордиерит (псевдогексагональная ячейка)

$$b = 17,10 \text{\AA}; a = 9,78 \text{\AA}; c = 9,33 \text{\AA} \text{ (4 молекулы в э. я.)}$$

то близость ячеек несомненна. По Брэггу (17c) можно также привести и формулы обоих минералов к одному типу, если часть Si^{4+} заместить на Al^{3+} в тетраэдрической координации, а именно:

берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ или $\text{Al}[\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_5[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ или $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ ¹

Последняя формула отвечает точке зрения на структуру кордиерита как на пространственную связь из тетраэдров Al^{3+} и Si^{4+} с соотношением $(\text{Al} + \text{Si}):0 = 1:2$. В пользу подобного представления говорит парагенезис кордиерита совместно с кварцем и полевым шпатом, а также колеблющееся содержание SiO_2 (43). Согласно Ниггли (5) кордиерит, полученный синтетически Ранкином и Мервином (163) из расплава, оказался изоморфною смесью из $\text{MgAl}_2(\text{Si}_5\text{O}_{10})$ и $\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_5\text{O}_{18})$, или в координационном написании, $\text{Mg}_2[\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}]$ и $\text{Mg}_2[\text{Si}_6\text{Al}_4\text{O}_{20}]$. Однако последняя формула уже не может быть приведена в соответствие с типом берилла.

2. Винтовая связь из тетраэдров с открытыми шестерными кольцами

α -и β -Кварц (SiO_2). Две модификации кварца, α -кварц (гексагонально-трапецидрический) и β -кварц (тригонально-трапецидрический), переходящие энантиотропно друг в друга при 575°.

Структура α -кварца была определена на основании многочисленных работ В. Г. и В. Л. Брэггов, Ринне, Хёганса, Маккенана, Гиббса и др. (47) в рамках пространственной группы D_{3h}^4 (ср. Выков, 48). Проекция структуры на базисную плоскость дана на рис. 4. Почти правильные тетраэдры SiO_4 своими общинными вершинами О связаны в спиральную цепочку, которая обвивает гексагональную винтовую ось (рис. 34b, тип C8 по номенклатуре *Strukturbericht*).

Структура β -кварца была дана Гиббсом (165) на основании результатов совершенно аналогичных исследований. В рамках

¹ Госнер и Мусгнуг однако считают, что здесь имеет место изоморфное замещение SiBe_3 из берилла на Al_2Mg_2 в кордиерите, и таким образом соответствующая координационная формула последнего должна писаться $\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}]$. Окончательное решение очевидно сможет дать только подробный структурный анализ.

пространственной группы D_3^4 эта структура определяется четырьмя параметрами, значения которых, однако, до сих пор нельзя считать установленными вполне точно. Сходство ее с решеткой α -кварца весьма велико, но только все атомы, как Si, так и O, несколько смешены из положений, соответствующих 6-ной симметрии (о характере происходящих при этом смещений, а также о структурных взаимоотношениях обеих модификаций см. у Госнера, 164).

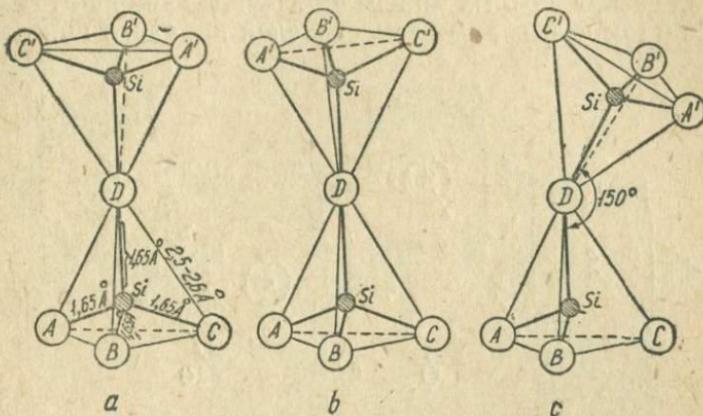


Рис. 38. Различные способы сцепления между собой тетраэдров SiO_4 в α -кристобалите, α -тридимите и α -кварце.

Три модификации кремнезема α -кварц, α -тридимит и α -кристобалит отличаются друг от друга способом сцепления между собой каждой пары тетраэдров $ABCD$ и $A'B'C'D$, а именно у α -кварца угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ составляет $\sim 150^\circ$ (рис. 38с). В α -кристобалите этот угол 180° , т. е. высота обоих тетраэдров общая, при центросимметрическом взаимном расположении тетраэдров (рис. 38а). У α -тридимита — также при общей высоте — между двумя тетраэдрами находится уже не центр симметрии, но плоскость симметрии (рис. 38б). Взаимное сочленение каждой пары тетраэдров SiO_4 через один атом O приводит к тому, что каждый атом O одновременно связан с двумя Si, в полном согласии с правилами Паулинга.

3. Гексагональные и псевдогексагональные вязанные структуры внедрения

Если кроме анионов, входящих в трехмерную вязь из тетраэдров, в решетке участвуют также и такие анионы (например, F^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , O^{2-}), которые не имеют непосредственной связи с Si либо Al (или с другими центральными ионами, изоморфными Si), но связаны лишь с объемистыми щелочными и щелочноземельными катионами (при

параллельно происходящем увеличении общего числа последних для электронейтральности решетки), то возникают такие вязанные структуры из тетраэдров, которые, по аналогии с описанными в первой части „структурами внедрения“, можно назвать „вязанными структурами внедрения“. В эту группу входит целый ряд минералов, которые чисто аналитически являются двойными солями и формула которых обычно выражается в виде молекулы силиката плюс 1—2 молекулы какой-либо простой соли. Сюда относится ряд весьма важных минералов группы канкринита — дэвина, затем ряд так называемых заместителей полевого шпата (группа

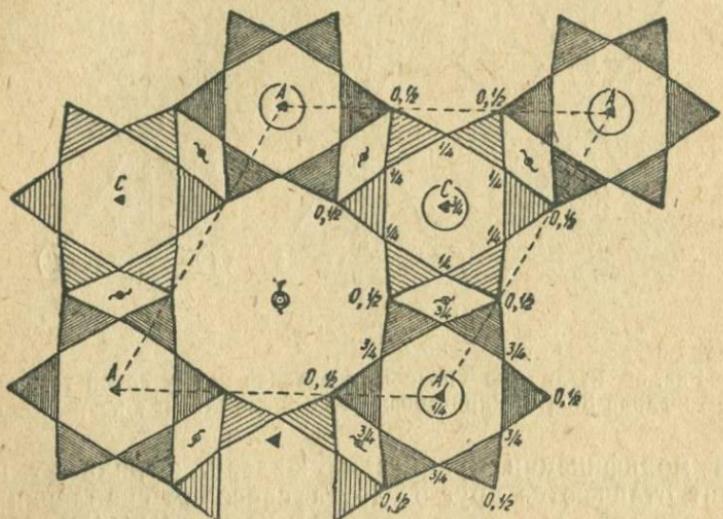


Рис. 39. Канкринит (и дэвин) по Паулунгу. Проекция идеализированной базисной группы $\parallel c = 5,18 (5,35)$ Å в рамках пространственной группы D_{6h}^4 . Числа дают высоту атомов О (вершины тетраэдров) в долях оси c . Шестерные кольца с центрами тяжести на высоте $3/4 c$ обозначены темною штриховкою по сравнению с кольцами на $1/4 c$. Маленькие двойные кружки — центры симметрии, большие — ионы Cl-. Щелочные ионы не помечены.

содалита — гаюина — нозеана) и, наконец, группа скаполита, которые по своей макроскопической симметрии обычно причисляются соответственно к гексагональной, кубической и тетрагональной сингониям. Таким образом в подобных вязанных структурах внедрения мы всегда имеем высокосимметрические образования, в которых внедряющиеся анионы сами действуют как центры, координирующие крупные участки структуры.

В качестве примера и в соответствии с вышеприведенною классификацией мы прежде всего рассмотрим микростроение гексагональных (псевдогексагональных) минералов группы канкринита — дэвина.

Группа канкринита—дэвина. В рамках симметрии пространственной группы D_{6h}^4 тридимита, либо ее подгруппы C_6^6 (нефелин) возможен и другой тип непрерывного сцепления тетраэдров между собою. А именно, если тетраэдры в каждом шестерном кольце расположить таким образом, чтобы одно ребро было параллельно, а другое перпендикулярно к (0001) (как, например, в берилле, рис. 18), и далее соединить между собою сходящиеся одна над другой свободные вершины тетраэдров, то из этих шестерных колец возникает пространственная вязь, в которой центры тяжести колец (симметрия D_{3h}) располагаются в соседних колонках попеременно на высоте 0 и $1/2c$ (рис. 39). В результате подобного сочленения тетраэдров в силикатной вязи образуются большие пустые полости, в которые и внедряются добавочные анионы и катионы. При идеальном расположении тетраэдров с двумя молекулами Si_6O_{12} в гексагональной элементарной ячейке ребра последней будут: $a = 2 \times 1,86 + 4 \times 2,2 = 12,5$ ($1,86 \text{ \AA}$ = кратчайшее расстояние между двумя противоположными накрест лежащими ребрами элементарных тетраэдров), $c = 2 \times$ ребро элементарного тетраэдра $= 5,2 \text{ \AA}$.

Согласно Паулингу (157), этот мотив лежит в основании обычно причисляемых к группе нефелина решеток гексагональных минералов канкринита и дэвина. Размеры элементарных ячеек этих минералов были даны уже Госнером и Мусгнугом (154), которые подробно разобрали взаимные соотношения этих минералов и нефелина. Дальнейшие работы Замбонини и Феррари¹ (156), а также Паулинга (157) привели к установлению пространственной группы D_{6h}^4 . Размеры элементарной ячейки вообще колеблются сравнительно в широких пределах, что определяется различием химического состава отдельных представителей группы (табл. 4) (ср. Тугут, 158).

Боргстрему (159) удалось однозначно вывести состав всех минералов семейства канкринита, дэвина (микросомита), положив в основание их следующие компоненты:

A. $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaCO}_3$	кальциевый канкринит
B. $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	натриевый канкринит
C. $3\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaCO}_3$	
D. $3\text{Na Al Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
E. $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaSO}_4$	сульфат-канкринит
F. $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaCl}_2$	
G. $3\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaCl}_2$	дэвиновые компоненты

¹ Замбонини и Феррари (156), исходя из найденной элементарной ячейки, выводят формулу $3\{\text{Na}_2\text{Ca}\}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 1,5 (\text{Na}_2\text{Ca})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при чем $n = 0,75$ и до 5,4. Такой широкий интервал совершенно исключает определенный состав канкринита. Гораздо удобнее эту формулу рассматривать как выражение смешанного кристалла из приведенных далее компонентов Ia и IIa в отношении 1:1.

Для этого ряда таким образом характерно замещение 1Na^+ на 1Ca^{2+} т. е. не так, как в нефелине, где мы со строгим соблюдением валентности имеем $2\text{Na}^+ \rightarrow 1\text{Ca}^{2+}$. Хотя соответственные структуры полностью еще не расшифрованы, однако же — подобно тому, что мы имеем в скаполите, см. ниже — можно вероятно принять, что ионы Na^+ и Ca^{2+} в „солевом остатке“ структурно ничем не отличаются от тех же ионов из „полевошпатового остатка“.

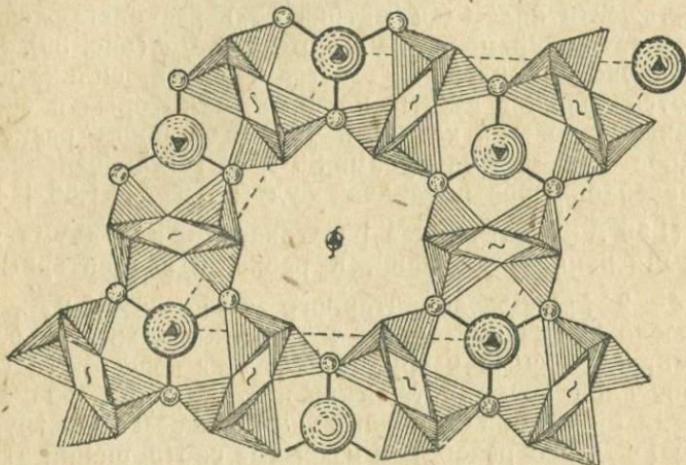
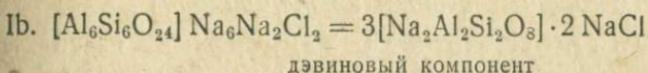
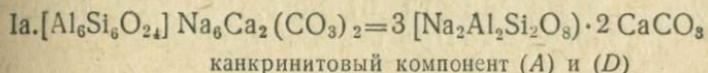


Рис. 40. Канкринит (и дэвин) (вероятная структура по Шибольду). Проекция базисной группы $\parallel c = 5,18$ ($5,35$) Å в рамках пространственной группы C_6^6 . Большие шары изображают ионы Cl^- , SO_4^{2-} или CO_3^{2-} , маленькие шары — ионы Na^{1+} или Ca^{2+} . Более темно заштрихованные шары расположены на $1/2 c$ ниже, чем заштрихованные светлее. Непомещенные на рис. добавочные пары ионов Na^{1+} либо Ca^{2+} , вероятно, располагаются на тройных осях (\blacktriangle), что приводит к образованию ячайных групп $[\text{NaCl}_4]$ и т. п.

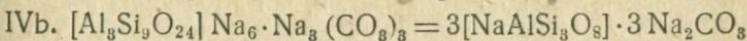
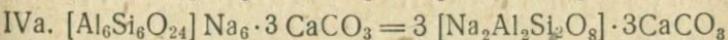
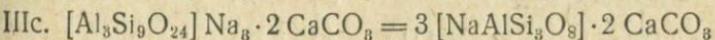
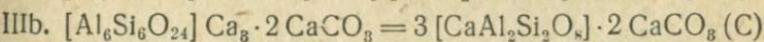
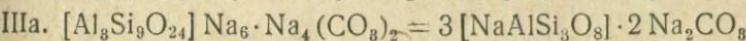
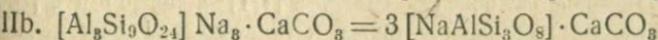
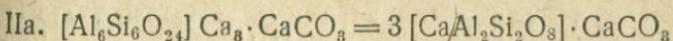
С достаточными основаниями можно думать (ср. стр. 219), что ионы Na и Ca в канкрините и дэвии связаны (помимо их связи с кислородами из „остова“) со внедренными анионами Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , и т. д. совершенно так же, как то хорошо установлено для соответствующих минералов групп содалита — гаюина — скаполита (см. ниже, рис. 44—45). На рис. 40 дана вероятная структура канкринита в рамках пространственной группы C_6^6 (являющейся подгруппой от D_{6h}^4). Эта структура выводится из содалита (рис. 45) путем трансформации, аналогичной той, которая переводит структуру кристобалита в тридимит. В результате незначительного поворота тетраэдров из первоначального идеального положения, при сохранении значений осей a_0 и c_0 на рис. 39 получается рис. 40, в котором окружение анионов Cl^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} совершенно подобно окружению тех же анионов в содалите. Структура эта однако, в противоположность тому, что мы имеем на рис. 39, становится полярной \parallel оси c ,

аналогично со структурою нефелина.¹ Восьмерка ионов Na и Ca распадается на две группы: шесть из них (например Na_1^{+}) находятся в общих положениях вокруг тригональной оси, а два (например Ca^{2+}) располагаются на самой тригональной оси в $\{00\}$ и $\{\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6} + u\}$.² В результате возникают тетраэдрические группы, как например $[\text{ClNa}_4]$ либо $[\text{Ca}(\text{SO}_4)\text{Na}_4]$, подобные тем, которые обнаружены в содалите и нозеане. Если ионы Na_1^{+} на тригональной оси располагаются как раз посередине между двумя ионами Cl^{1-} , то расстояние $\text{Na}-\text{Cl} \sim 2,70 \text{ \AA}$ ($c/2 = 2,68 \text{ \AA}$ у дэвина по Геннеру и Мусгнугу), что в точности совпадает со значением, экспериментально найденным Паулингом для содалита.

В рамках симметрии C_6^6 (либо D_{6h}^4) из этой схематической структуры вытекают следующие компоненты (в которых, однако, пока оставляются незаполненными большие внутренние полости):



Другие компоненты могут быть получены за счет снижения общей симметрии структуры, когда заполняется только часть боковых полостей, либо, наоборот, с заполнением также и большой внутренней полости.

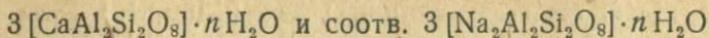


Аналогичные компоненты могут быть построены также с помощью анионов Cl^{1-} и SO_4^{2-} . Это приводит к тому, что химический состав минералов данной группы оказывается весьма сложным, при чем в особенности изменчиво соотношение — солевой остаток:силикатный остаток. Последний чисто химически может иметь состав как нефелина, так и альбита или аортита, как то дается формулами Боргстрема. Приведенные там компоненты B, D, F и G не могут быть однако непосредственно выведены из структурной схемы. Это заставляет ждать дальнейшего развития аналитического и рентгенографиче-

¹ Можно вывести структуры с двойной величиной оси c , в которых $c' = 5,4 \text{ \AA}$ будет периодом псевдоидентичности.

² На рис. 40 последние для ясности не изображены.

ского изучения этих минералов. Остается заметить, что с приведенной выше структурою согласуются также компоненты с формулокою



где $n \sim 5-8$, которыми можно объяснить часто наблюдающееся в данных минералах содержание воды.¹

с) Кубические и псевдокубические оставы из тетраэдров

И в этом случае мы встречаемся с принципиально различными структурами, в зависимости от того, имеются ли поворотные (зеркальноповоротные) оси или винтовые.

1. Симморфные оставы из тетраэдров

α -Кристобалит. Прототипом симморфных вязей может служить α -кристобалит, строение которого было дано Выковым (48) (рис. 41). Пространственная группа O_h^7 заключает в себе как правые, так и левые 4-ные винтовые оси с периодом $1/4 c$, так что вся решетка алмазоподобна, но между каждыми двумя атомами Si располагается один атом O.

Сравнение решеток α -кристобалита и α -тридимита показывает, что обе построены из гексагональных плоских сеток, $\parallel \{111\}$ в первом и $\parallel \{0001\}$ во втором. Если отнести кристобалит также к тригональной системе осей то мы получим

α -кристобалит	α -тридимит
$a' = 0,5 a_0 \sqrt{2} = 5,04 \text{\AA}$	$a = 5,01 \text{\AA}$
$c' = a_0 \sqrt{3} = 12,33 \text{\AA} = 3 \times 4,11 \text{\AA}$	$c = 8,22 \text{\AA} = 2 \times 4,11 \text{\AA}$

Соотношение осей $c = 3:2$ определяется тем, что в тридимите повторяется каждый третий слой, тогда как в кристобалите каждый четвертый. Оба типа решеток переводятся одна в другую с помощью трансляции плоских гексагональных слоев из тетраэдров SiO_4 параллельно $\{111\}$ либо $\{0001\}$ в направлении побочной оси на отрезок $a/\sqrt{3}$ и далее поворота на 60° . Эти соотношения хорошо иллюстрируются рисунками 42а и б.

α -Карнегит. В работе, посвященной изоморфии полевошпатовых минералов (43), Шибольдом было высказано предположение, что триклинический псевдокубический тип карнегита (NaAlSiO_4) может быть выведен из кристобалита совершенно аналогично тому, как гексагональный нефелин выводится из тридимита. В этом случае происходящее при 692° энантиотропное превращение триклинического β -карнегита в кубический

¹ Здесь необходимо отметить совершенно аналогичное отношение компонентов в группе гексагонального апатита, структура которого в подробностях дана Нарай-Шабо (231) и Мемелем (232).

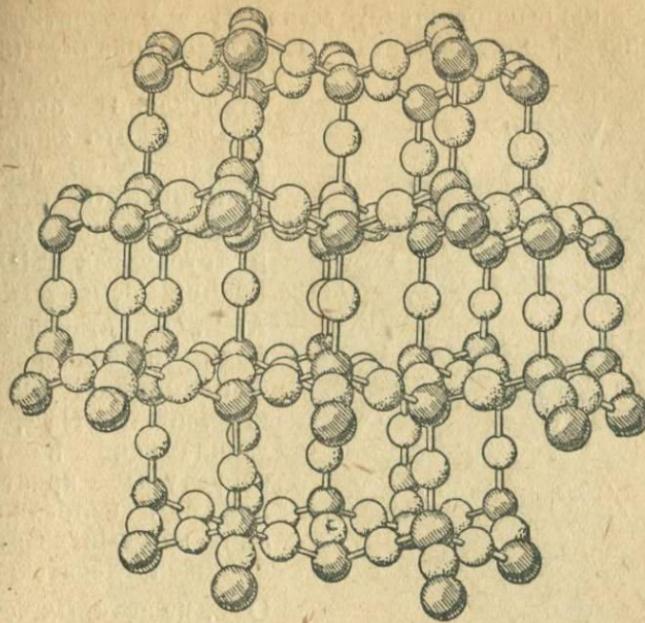


Рис. 41. Кристобалит (по Выкову). Фотография структурной модели. Луч зрения || грани призмы {1010}. Более темно обозначенные шары — атомы Si, более светлые — атомы O.

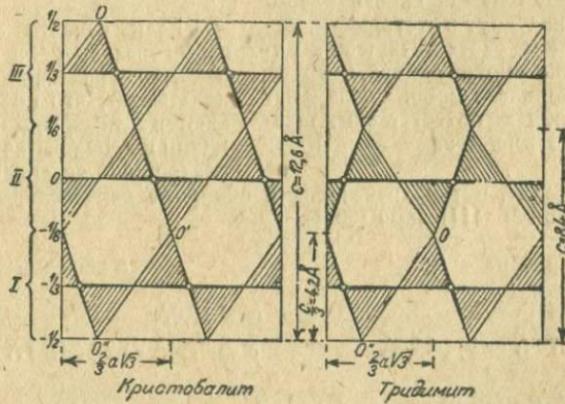


Рис. 42а. Проекции части структуры α -кристобалита и α -тридимита на грань призмы {1120}, выясняющие взаимную связь обеих структур. (Маленькие кружки обозначают пары тетраэдрических вершин расположенные друг над другом). В кристобалите вершины расположены в отношении O' цетросимметрически, в тридимите же через O' проходит плоскость симметрии.

α -карнегит вполне соответствует известному энантиотропному превращению β -кристобалита в α -кристобалит (5). Бартом и Позняком (50) действительно было установлено, что α -карнегит характеризуется структурою кристобалита, хотя несколько искаженною. Ионы Si^{4+} в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ наполовину заменены ионами Al^{3+} , и остающиеся свободными электровалентности атомов О компенсируются ионами Na^+ , располагающимися в пустотах структуры кристобалита, при чем аналогично нефелину каждый из атомов Na окружен десятью ионами O^{2-} , из которых четыре иона находятся на расстоянии $2,61 \text{ \AA}$ и шесть ионов на расстоянии $3,26 \text{ \AA}$ (рис. 43).

Рис. 42б. Кристобалит (по Выкову). Проекция базисной группы $\parallel c' = 12,33 \text{ \AA}$. Вершины, связывающие между собою расположенные один над другим тетраэдры, отмечены утолщением соответствующих ребер, если вершина смотрит вверх, и кружком если она направлена вниз. Числа дают высоты в долях оси c соответственно шкале рис. 42а.

димит $\xrightarrow{\text{трансляции}}$ кристобалит, путем трансляции и поворота плотнейшей упаковки (111) либо (0001):

α -карнегит

$$\begin{aligned} a' &= a_0 \sqrt{2} = 10,4 \text{ \AA} \\ c' &= a_0 \sqrt{3} = 12,78 \text{ \AA} = 3 \times 4,26 \text{ \AA} \end{aligned}$$

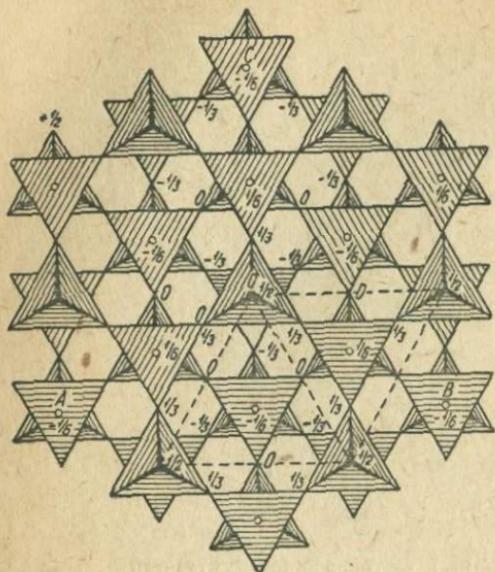
α -нефелин

$$\begin{aligned} a &= 10,0 \text{ \AA} \\ c &= 8,44 \text{ \AA} = 2 \times 4,22 \text{ \AA} \end{aligned}$$

2. Кубические вязанные структуры внедрения

Группа содалита. Сюда относится группа так называемых заместителей полевого шпата, особенно частых в излившихся породах (нозеан, гаюин, содалит и др.). Эти минералы характеризуются содержанием SO_4^{2-} , Cl_2 , SO_3 , S и т. д. и обычно чисто химически рассматриваются как двойные соли состава 3NaAlSiO_4 (NaCl , CaSO_4 , Na_2SO_4).

Уже Браунсон (171) и Госнером (167, 168) эти формулы были подвергнуты основательной критике и заменены, например, для



и нозеана формулой $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, которая гораздо лучше сходится с результатами анализов. Большая работа Боргстрема (170), посвященная этим минералам, приводит к представлению

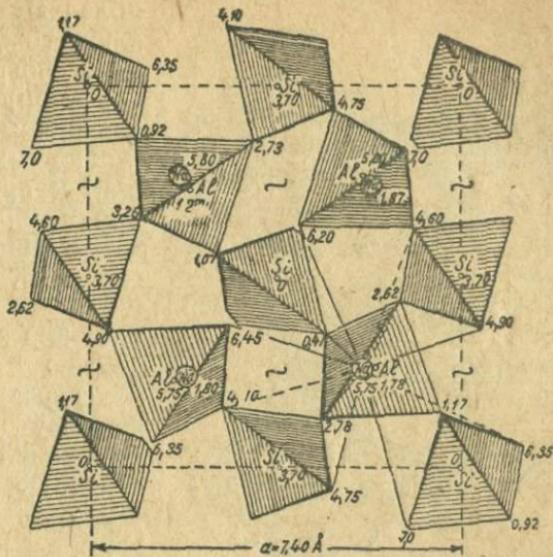


Рис. 43. α -Карнегит (по Барту и Позняку). Проекция элементарной ячейки $\parallel c = 7,40 \text{ \AA}$. Тетраэдры расположены винтообразно вокруг двойной винтовой оси (~). Для наглядности те вершины тетраэдров, которые должны быть связаны с выше и ниже расположенными ячейками, обломаны. Более крупные тетраэдры - $[\text{AlO}_4]$. Ионы Na^{+} обозначены маленькими шарами, различная высота их дается штриховкой. Для одного из ионов Na^{+} показаны его связи с окружающими десятью атомами O^{2-} . (Числа дают высоты атомов в \AA).

о всех членах группы, как об изоморфных смесях из компонентов, подобных тем, которые мы имели в группе канкринита — дэвина.

$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{NaCl}$	садалит
$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{CaSO}_4$	гаюин
$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	нозеан
$3\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{CaSO}_4$	анортитгаюин
$2\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{NaCl}$	(калиевый садалит)

Точно так же и в этом случае имеет место замещение 1Na^+ на 1Ca^{2+} , а не 2Na^+ на 1Ca^{2+} , как того следовало бы ожидать при строго валентной изоморфии (см. однако далее стр. 228).

К числу содалитовых минералов должно причислить также синтетические ультрамарины, которые по Егерю (50b), независимо от химического состава (в частности,

от отношения Si:Al), обладают принципиально тождественными рентгенограммами с нозеаном, гаюином и лазуритом.¹

Первым, подошедшим к пространственной группе содалита и к общим чертам его строения, был Барт (204), который в соответствии с принадлежностью кристаллов к гексакистетраэдрическому классу (203) определил пространственную группу как T_d^1 либо T_d^4 . Егер (143), произведший более детальный анализ нозеана (и гаюина), пришел к совершенно аналогичной структуре. Решетка этих минералов характеризуется вязью из тетраэдров AlO_4 и SiO_4 с общею формулой аниона (на элементарную ячейку) $(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^6-$ (рис. 44). Катионы Na^+ , анионы внедрения SO_4^{2-} и другие ради-

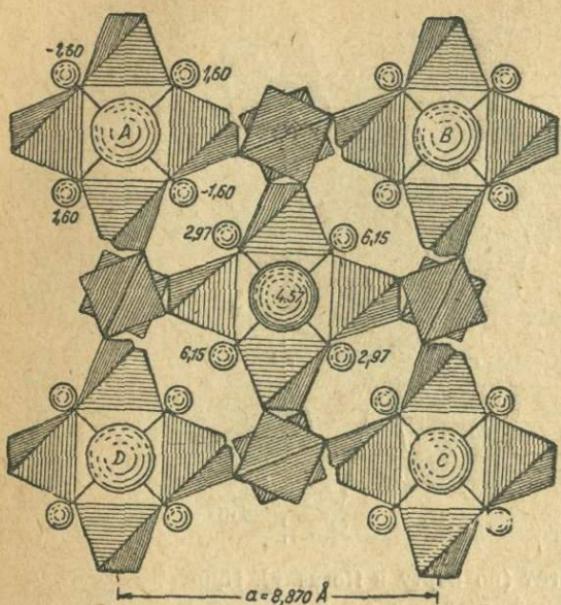


Рис. 44. Содалит (по Паулингу). Проекция базисной группы $\parallel c = 8,870 \text{ \AA}$. Тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ показаны более крупными по сравнению с $[\text{SiO}_4]$. Большие шары — ионы Cl^- или SO_4^{2-} , маленькие шары — Na^+ или Ca^{2+} . Тетраэдрические группы $[\text{ClNa}_4]$ с ионами Cl^- (или SO_4^{2-}) на высоте $1/2 c = 4,435 \text{ \AA}$ обозначены более темною штриховкою, по сравнению с глубже расположеннымами группами на высоте 0. Числа дают высоты ионов Na^{+} в \AA . (Значение обломаний тетраэдрических вершин подобно рис. 43).

калы размещаются в полостях этой вязи, при чем у Егера, благодаря положенной в основание анализа неправильной формуле $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, получилось два иона Na^+ с неопределен-

¹ Первоначальная диаграмма Егера для самого содалита оказалась, однако, столь различающейся от диаграмм других членов той же группы, что возникло предположение о принципиально отличной структуре. У Менцера (172), получившего для всех членов группы, в том числе содалита, идентичные диаграммы, исключением оказался лазурит, и это побудило его сделать в отношении последнего вывод подобный егеровскому. Бартом было показано (204), что, оба эти случая расхождения являются лишнею иллюстрацией положения, что дебай-шереровские диаграммы в силу своей многозначности вообще не могут служить доказательством неидентичности родственных структур.

ными координатами, что заставляло предположить о „блуждающих ионах“ Na^+ .

Полное разрешение структуры содалита и нозеана было дано Паулингом (50а), который вполне подтвердил результаты предыдущих исследователей в отношении размеров и взаимной связи составляющих остов структуры тетраэдров, но обнаружил всего лишь ($6 + 2$) ионов Na^+ и SO_4^{2-} , которые занимают вполне определенные положения в решетке, соответствующие пространственной группе T_d^4 , так что не может быть никакой речи о блуждающих ионах. Тем самым формула $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ может считаться установленной окончательно также и рентгенографически.

Впоследствии принципиальная тождественность структур содалита, нозеана и гаюина была еще раз подтверждена Бартом в рамках пространственной группы T_d^4 , при чем ионы Si и Al занимают одни и те же 12-ричные положения, соответствующие данной группе.¹

Проекция этой структуры на грань куба дана на рис. 44. Каждый ион Si^{4+} и соотв. Al^{3+} окружен четырьмя ионами O^{2-} в виде почти правильного тетраэдра со средним расстоянием 1,60 Å и соотв. 1,74 Å. Ионы Na^+ связаны каждый с четырьмя анионами, а именно: с 1 Cl^{1-} в расстоянии 2,70 Å (в NaCl при 6-ной координации это расстояние = 2,81) и с 3O^{2-} на расстоянии 2,66 Å. Каждый ион O^{2-} соприкасается с 1 Si^{4+} , 1 Al^{3+} и 1 Na^+ и, наконец, каждый ион Cl^{1-} окружен тетраэдрической группой из четырех ионов Na^+ , при чем принцип электростатической валентности соблюден вокруг каждого из ионов полностью.

Тем самым еще раз, подобно тому что мы имеем в случае канкринита (а также в далее рассматриваемом случае скаполита), в структуре, взятой в целом, совершенно пропадает то различие между двумя ионами Na^+ из солевого остатка и шестью ионами Na^+ из силикатного остатка, которое напрашивается из химической формулы соответствующей двойной соли.

В рамках пространственной группы T_d^4 и в расчете на элементарную кубическую ячейку с двумя молекулами основные компоненты всей группы напишутся таким образом:

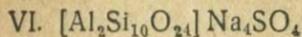
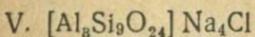
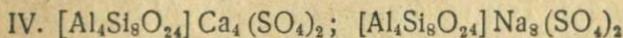
- | | |
|---|-----------------------|
| I. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{Na}_8\text{Cl}_2$ | содалитовый компонент |
| II. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{Na}_8\text{SO}_4$ | нозеановый компонент |
| III. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{Ca}_4\text{SO}_4$ | гаюиновый компонент |

¹ В чистом содалите рентгенографическое различие между группами T_d^4 и T_d^4 невозможно.

² При чем не учтено изменение симметрии, в результате изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} в 4-ной координации по незначительности соответственного эффекта, а также трудности различия его.

Na^+ может быть замещен изоморфно на K^+ и Ca^{2+} ; точно так же вместо Cl^- , SO_4^{2-} могут появиться H_2O либо $(\text{OH})_2$. Это последнее замещение объясняет часто обнаруживающееся в содалите довольно значительное количество воды.¹ Понятно, что ионы Si^{4+} и Al^{3+} самой вязи также могут взаимно замещаться до некоторого определенного предела, как то особенно часто мы имеем в синтетических ультрамаринах.

В соответствии с этим можно написать еще такие компоненты:



с которыми, однако, до сих пор еще не приходилось встречаться;

В то время как в содалите обе (на одну элементарную ячейку) кубооктаэдрические полости (каждая составлена 24-мя [= 4×6] тетраэдрами SiO_4), на которые разбивается вся структура, заполнены анионами с образованием групп (ClNa_4) , в гаюине и в нозеане анионами заполнена лишь половина кубооктаэдрических полостей. В гаюине в каждой занятой полости имеется группа $[\text{SO}_4\text{Ca}_4]$, в нозеане же $[\text{SO}_4\text{Na}_8]$, при чем из восьми ионов Na вокруг группы SO_4 четыре располагаются таким образом, что каждый из них связан с одним ионом O из группы SO_4 и тремя O из грани тетраэдра SiO_4 . Соответственные расстояния 2,30 и 2,42 Å. Четыре остальных иона Na связаны каждый с шестью ионами O (3 иона O из грани группы SO_4 и 3 из оставшихся тетраэдов SiO_4) на расстояниях 2,36 и 2,92 Å. Понятно, что последние ионы Na значительно более приближены к центру тетраэдра SO_4 (ср. Барт, 204). С этой структурою хорошо согласуются наблюдающиеся превращения минералов группы содалита.² На рис. 45 для лучшего пояснения и для сравнения с канкринитом и дэвином приведена проекция решетки содалита также параллельно тригональной оси (= диагонали куба), на которой хорошо видны форма и размеры центральной кубооктаэдрической полости.

¹ При значительной прочности связи „внедренных“ анионов SO_4^{2-} отсутствие в минералах группы содалита иона CO_3^{2-} вполне объясняется тройной симметрией этих плоских групп, которая и не позволяет (при числе их, меньшем, чем 4CO_3^{2-} на 1 элементарную ячейку) разместить их в кубической структуре содалита.

² Согласно Паулингу (50 а), гаюин при нагревании в расплавленном NaCl превращается в содалит, последний же в расплаве Na_2SO_4 легко превращается обратно в гаюин.

Выводящиеся из данных рентгенографического анализа формулы минералов группы содалита, в противоположность тому, что имеет место для группы канкринита — дэвина, не подтверждают высказанного Боргстремом положения о замещении входящих в структуру элементов атом за атом, по крайней мере в случае кристаллов с кубической симметрией.¹

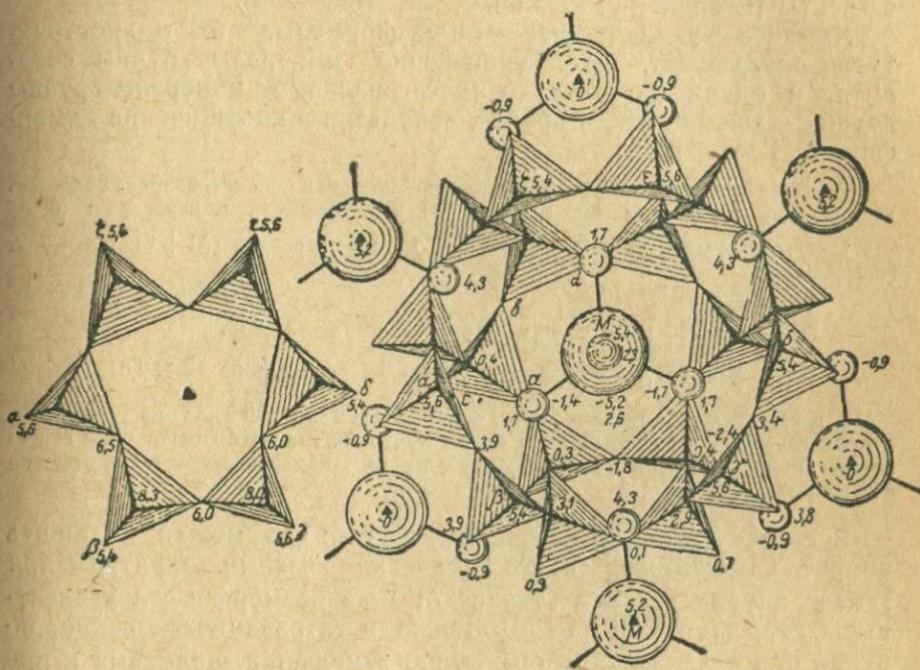
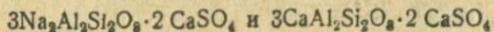


Рис. 45. Содалит (по Паулингу). Частичная проекция базисной группы $\parallel c' = 15,9 \text{ \AA}$. Обозначения те же, что на рис. 44. В целях лучшего выделения центральной полости "крышка" последней изображена слева отдельно; она должна быть надета на вершины $a - c$. Вся структура получается, если рисунок сместить в направлении MM на отрезок $(\bar{M}M)$ и далее поднять центр тяжести на $1/3 c' = 5,3 \text{ \AA}$. Линии, соединяющие шесть наружных ионов Cl^- , образуют средние ребра элементарного ромбоэдра.

Как природные, так в особенности синтетические ультрамары характеризуются при погружении их в водные растворы весьма быстро происходящими реакциями обмена как оснований (например $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, Li^+ и т. д.), так и размещающихся в полостях структуры анионных радикалов. В связи с этим известно большое количество производных щелочносеребряных ультрамара-

¹ В рамках указанной структуры с кубической симметрией нет места также и для прочих указываемых Боргстремом компонентов (170).



ринов с (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+), далее ультрамариновых производных с (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+}) и даже с органическими группами, например пента-*n*-бутилсеребряный ультрамарин, при чем все такие подстановки совершенно не меняют характера основного остова алюмосиликатной структуры, хотя при этом наблюдаются весьма интересные морфотропические эффекты (Егер и Ван Мелле).¹

Химические координационные формулы, и микроструктура показывают, что кубические минералы группы содалита, с одной стороны, и гексагональные минералы группы дэвина — канкринита, с другой, находятся в соотношении диморфии (А. Госнер).

В обоих типах структуры мы имеем 6-ные колца из тетраэдров, сочлененные в одинаковые ажурные слои $\parallel (111)$ в кубических минералах и $\langle 0001 \rangle$ — в гексагональных с высотой $H = 2,65 \text{ \AA}$ [ребро тетраэдра $(\text{Al} + \text{Si})\text{O}_4 = 2,65 \text{ \AA}$ (в среднем)].

Нозеан

$$a' = a_0 \sqrt{2} = 13,1 \text{ \AA}; \quad a_0 = 9,15 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{2}c' = \frac{1}{2}a_0 \sqrt{3} = 7,95 \text{ \AA} = 3 \times 2,65 \text{ \AA}$$

Дэвин

$$a = 12,80 \text{ \AA}$$

$$c = 5,35 \text{ \AA} = 2 \times 2,675 \text{ \AA}$$

В гексагональном дэвине повторяется каждый третий слой из тетраэдров, в кубическом же нозеане каждый четвертый, т. е. мы имеем отношение совершенно подобное таковому между кубическим α -кристобалитом и гексагональным α -тридимитом.

В соответствии со сказанным на стр. 214 можно поставить вопрос, как изменяются эти кубические вязанные структуры при замене внутри вазаной „ткани” Al^{3+} на изоморфные двувалентные ионы, например на Be^{2+} также в тетраэдрической координации при параллельном (см. выше) замещении щелочных и щелочноземельных катионов на ионы меньшие по объему, но с большим общим зарядом. Примеры подобных минералов дает группа гельвина.

Группа гельвина. Близкое родство структуры гельвина ($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}_4\text{Be}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{S}$ с содалитом было установлено Бартом (173) из большого сходства соответствующих дебай-шереровских диаграмм. Пространственная группа T_d^4 для гельвина была подтверждена также Готфридом (174). Паулинг (50а) показал, что действительно рентгеновские диаграммы приводят к структуре, аналогичной с содалитом. Ионы Al^{3+} из тетраэдрической вязи последнего в гельвина замещены на Be^{2+} , ионы Na^+ на Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а анионы Cl^- на SO_4^{2-} . Эта замена приводит к до-

¹ Представляется весьма интересным изучение симметрии этих замещенных ультрамаринов и в особенности органических производных, поскольку таким образом можно будет получить (подобно тому, что наблюдается в квасцах) указание на происходящее внутри полостей вращение внедренных групп (Паулинг, 205, Шибольд, 211).

вольно значительному сокращению размеров элементарной ячейки.

Морфологически и химически аналогичный дананит содержит вместо Mn^{2+} гельвина главным образом ионы Zn^{2+} .

Следует заметить, что нередко производящееся объединение минералов группы содалита и гельвина с группой граната структурными соотношениями не оправдывается за исключением некоторых членов группы граната, как, например, спессартина ($Mn_8Al_2Si_3O_{12}$, см. табл. 1), где допущение существования „тетраэдров“ MnO_4 позволяет включить их в основной тетраэдрический остов, т. е. написать формулу в виде: $Al_2[Mn_8Si_3O_{12}]$.

d) Тетрагональные и псевдотетрагональные вязи из тетраэдров

Подобно тому как основою строения гексагональных и псевдогексагональных решеток служат кольца из шести тетраэдров, — для тетрагональных и псевдотетрагональных вязей характерным компонентом структуры являются кольца из четырех и восьми тетраэдров. Снова принципиально возможны два случая: а) кольца замкнуты, так что симметрия каждого кольца соответствует тетрагональным классам симметрии либо их подгруппам; б) кольца незамкнуты вследствие наличия винтовых осей или плоскостей скользящего отражения, что приводит к бесконечным цепочкам вокруг 4-ной винтовой оси. При соединении основных колец или спиралей между собою с помощью оставшихся свободными вершин тетраэдров возникает пространственная вязь из тетраэдров с общею тетрагональною, обычно же псевдотетрагональною, симметриею.

1. Симморфные остовы из тетраэдров

Изолированное 4-ное кольцо из тетраэдров $[SiO_4]$ имеет состав $[Si_4O_{12}]$; при сочленении же этих колец между собою за счет свободных вершин таким образом, что каждый вершинный атом O становится общим для двух тетраэдров, мы приходим к соотношению $Si:O = 1:2$, т. е. к формуле $[Si_{4n}O_{8n}]$ для анионного остова как целого. На рис. 46 (по Шибольду, 175) приведены различные возможные положения отдельных тетраэдров при сочленении между собою 4-ных колец.

Наиболее важными случаями являются следующие:

а) Все тетраэдры обращены своими вершинами одновременно кверху или книзу, при этом возникают слоистые решетки, представляющие тетрагональные (псевдотетрагональные) аналоги слюдоподобных структур (например, в апофиллите, рис. 32 и 46а). Если каждые две сетки из подобных 4-ных колец со смотрящими „друг на друга“ вершинами соединить между собою за счет свободных вершинных атомов O, возникают слоистые

решетки со сдвоенными тетраэдрическими слоями и общею формуловою $\text{Si}_{4n}\text{O}_{8n}$, на которых, однако, мы здесь останавливаться не будем (ср. Лавес, 46). Вообще же ясно, что из подобных спаренных колец трехмерной вязи получить невозможно.¹

б) Тетраэдры в каждом кольце частично обращены своими вершинами кверху и частично книзу. Наиболее важным пред-

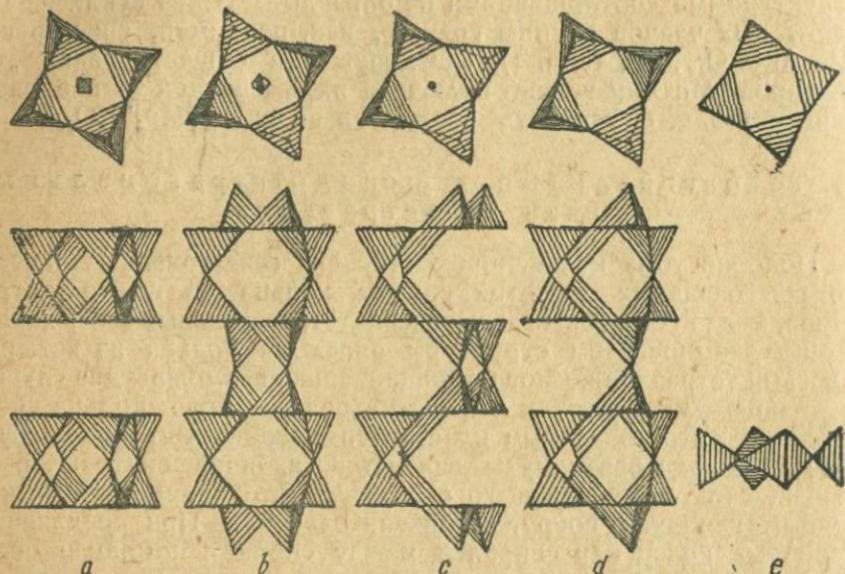


Рис. 46. Различные виды четырехъчленных колец $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ и способы склеивания их в бесконечные цепочки и пространственную вязь. *a* — все тетраэдры обращены вершинами кверху; *b* — вершины тетраэдров попарно направлены вверх и вниз; *c* — у двух соседних тетраэдров вершины направлены кверху; *d* — 3 тетраэдра из 4-х смотрят кверху; *e* — у всех тетраэдров одно ребро перпендикулярно плоскости проекции. Верхняя часть рисунка — проекция на плоскость колец, нижняя часть — проекция перпендикулярная этой плоскости.

Ставляется тот случай, когда вершины чередующихся тетраэдров направлены кверху и книзу таким образом, что возникает симметрия S_4 , V_d , либо какой-нибудь соответствующей подгруппы (рис. 46 *b*, кольца вокруг *E* и *M* на рис. 52). Путем соединения

¹ Если однако на рис. 46 *a* соединить между собою за счет свободных вершин изображенных групп $[\text{Si}_4\text{O}_{20}]$ идентичные группы таким образом, чтобы центры тяжести соседних групп располагались попарно на высоте 0 и $\frac{1}{2}$, то возникает пространственная вязь с тетрагональною (псевдотетрагональною) симметрией (например пр. гр. D_{4h}^5). Представление об этой структуре легко получить, если рис. 32 (апофиллит) отразить в свободных вершинах (как смотрящих вверх, так и вниз) тетраэдров. Формула подобной вязи будет $[(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{32}]$ при размерах элементарной ячейки $a = 9,00 \text{ \AA}$, $c = 8,6 \text{ \AA}$ (весьма близких к полевым шпатам, Шибольд, 176).

между собою этих поочередно смотрящих вверх и вниз вершин тетраэдров из расположенных друг над другом четверных колец возникают бесконечные цепочки состава $[Si_{4n}O_{10n}]$, параллельные оси *c*. Период идентичности в этом направлении равен приблизительно учетверенной высоте тетраэдра = 8,4 — 8,6 Å. Подобные цепочки характеризуют решетку скаполита, но также встречаются в некоторых структурах, близких полевому шпату (ср. ниже, а также рис. 49).

с) Следующую возможностью сочленения четверных колец между собой будет случай, когда два соседних тетраэдра каждого кольца своими вершинами смотрят вверху, а два других книзу (рис. 46c). Подобное расположение является при условии, что все тетраэдры или две пары их тождественны между собой, — центросимметрическим по отношению к лежащему в плоскости кольца центру симметрии. Многократное повторение этого типа сочленения колец до бесконечной цепочки || оси *c* может быть осуществлено либо путем отражения в плоскостях || (001), как, например, в данбурите (рис. 51, Махачки и Денбар, 49 а), либо путем отражения в лежащих между этими плоскостями центрах симметрии, как то имеет место в решетке полевого шата, в частности, в аортите (рис. 50). Высота оси *c* (периода цепочки) соответствует и здесь учетверенной высоте тетраэдра ($4 \times 2,15 = 8,6$ Å); химическая же формула для изолированной цепочки была бы снова $[Si_{4n}O_{10n}]$, в результате же бокового сцепления между собою свободных тетраэдрических вершин приводится к $[Si_{4n}O_{8n}]$.

д) Если три вершины 4-ного кольца смотрят вверху и лишь одна книзу, то возникают группы, изображенные на рис. 46d, (максимальная симметрия C_s), которые очевидно нужно рассматривать как переходные к чисто слоистым решеткам.

е) Наконец, четыре тетраэдра кольца могут быть расположены так, что в каждом тетраэдре одно ребро параллельно и другое перпендикулярно к (001) (максимальная симметрия D_{4h}). Подобные кольца фигурируют в качестве элементов структуры скаполита (например, на рис. 52 кольца вокруг точек *A*, *B*, *C*, *D*, *O*). Однако сочленение подобных колец в бесконечные цепочки, параллельные оси *c* (за счет сочленения между собой свободных вершин), повидимому невозможно и вероятно потому, что располагающиеся друг над другом в вертикальном направлении центры тетраэдров оказываются между собой настолько сближенными, что решетка становится неустойчивою.¹

¹ Однако представляется вероятною структура, которая возникает в результате сочленения между собой идентичных 4-ных колец, в объемноцентрированную тетрагональную решетку, которая в таком случае была бы подобна изображенной на рис. 52.

Изображенные на 46 рис. 4-ные кольца и бесконечные цепочки из них, параллельные оси *c*, связываются друг с другом за счет остающихся свободными тетраэдрических вершин таким образом, чтобы каждая вершина принадлежала одновременно двум тетраэдрам с возникновением тетраэдрической вязи с формулой $[Si_{4n}O_{10n-2n}] = [Si_{4n}O_{8n}]$. Наиболее простым и симметричным было бы такое расположение, при котором каждые четыре 4-ные кольца образуют большое 8-ное кольцо правильной формы, подобное тому, которое изображено на рис. 3б (идеальный случай). Опыт однако показывает, что подобные 8-ные кольца по большей части сильно деформируются за счет внедряющихся (щелочных и щелочноземельных катионов), так что возникают сетки в горизонтальной проекции, подобные изображенным на рис. 47—52, с которыми мы уже познакомились на структуре апофилита.

Группа полевого шпата. К структурам с псевдотетрагональною пространственою вязью из тетраэдров $[SiO_4]$ принадлежат главным образом важнейшие минералы группы полевого шпата.

В большой работе автора, находящейся в печати (175), дав подробный рентгенографический анализ основных представителей этой группы. Отдельные результаты были уже не раз предметом других печатных работ автора (43, 43а), в результате которых было установлено, что моноклинные полевые шпаты удобно относить к учетверенной примитивной элементарной ячейке (с центрированными основаниями), ребра которой параллельны кристаллографическим осям *a*, *b*, *c*.

Псевдокубическая, или лучше псевдотетрагональная, симметрия полевых шпатов, которая достаточно давно уже была установлена на основании чисто кристаллографического материала Гроссманом, Валераном, Федоровым, Фридлем и друг., особенно резко выражена в микроструктуре. Если в качестве осей выбрать кристаллографические направления [112], [1 $\bar{1}$ 2] и [100], то получающаяся элементарная ячейка с четырьмя молекулами оказывается объемноцентрированной и близка по своим размерам к кубу¹ (ср. рис. 47, *AC'A'C'*).

Во втором приближении структура полевых шпатов псевдотетрагональна, на что в особенности указывают величины углов и соотношения параметров в зоне псевдотетрагональной оси *a*, а также законы развития граней, спайность, термическое расширение и положение острой биссектрисы. В табл. 4 все постоянные решетки отнесены к всесторонне гранецентрированной

¹ Здесь мы не останавливаемся на тесной связи этого псевдокубического строения с кристаллографическими особенностями (законы развития граней, двойникования, параллельных срастаний и т. д.), поскольку все это подробно изложено в указанных выше работах (43) (ср. также Шибольд, 175). В частности, эта псевдокубичность очень характерно выражается в общем характере соответствующих рентгеновских диаграмм.

псевдотетрагональной элементарной ячейке с восьмью молекулами KAlSi_3O_8 , ребра которой a_0 , b_0 , c_0 параллельны направлениям $[102]$, $[010]$ и $[100]$ (ср. рис. 49). В обстоятельной работе, на которой, однако, здесь подробнее останавливаться нет возможности, автор дает вывод в первом приближении расположения отдельных атомов в структуре полевого шпата.¹

Решетка полевого шпата оказалась построенной из замкнутых четверных колец из тетраэдров, с которыми мы встре-

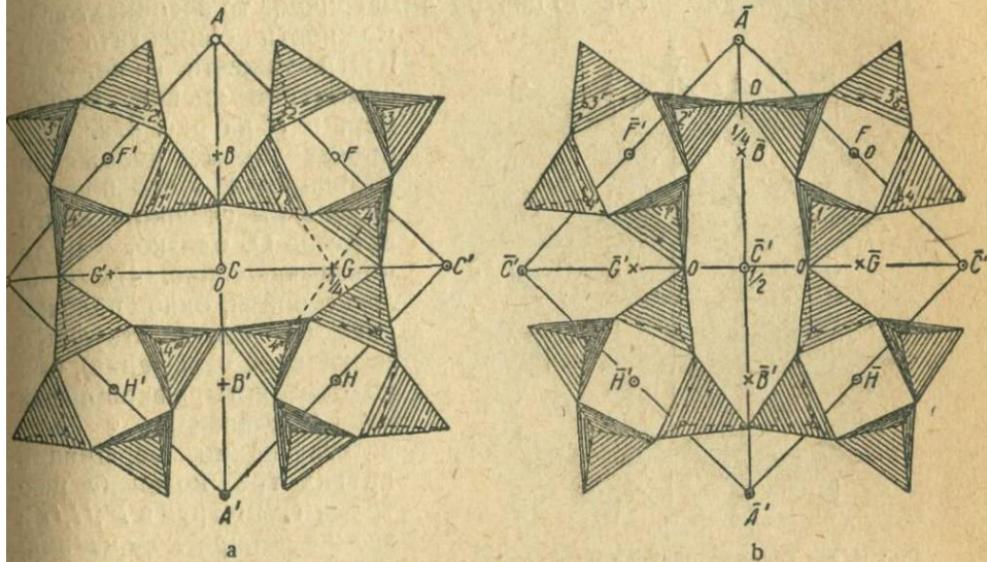


Рис. 47а и б. Псевдотетрагональные сетки состава $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ по типу рис. 46с.
а — центры тяжести сетки на высоте 0. б — центры тяжести сетки на высоте $1/2 c' = 4.2 \text{ \AA}$. Проекция параллельно псевдотетрагональной оси $c' = 8.4 \text{ \AA}$. Маленькие двойные кружки — центры симметрии на высоте 0 и $1/2 c'$, маленькие крестики — центры симметрии на высоте $1/4 c'$ и $3/4 c'$. (У тетраэдров, вершины которых смотрят вниз, эти последние отмечены кружком).

тимся также в решетке данбурита. Рассмотрение возможных (стр. 232) положений вершин тех тетраэдров, которые сочленены в одно кольцо, показывает, что если группа Si_4O_{12} сама заранее нецентросимметрична, то из двенадцати ее атомов О — четыре атома должны лежать в центрах симметрии. В отношении изображенной на рис. 47а группы из четырех четверных

¹ Махачки первоначально предполагал, что решетка полевого шпата построена из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, вполне аналогично тому, как построены модификации чистого кремнезема SiO_2^* (40). Однако экспериментально для полевых шпатов установлен совершенно новый тип структуры, который оказался неподобен ни решетке кварца, ни тридимита, ни кристобалита, так что предложенный Махачки термин „типа полевого шпата“ для структур, в пространственной связи которых участвуют Al в тетраэдрической координации, в настоящее время можно считать неправильным и даже вводящим в заблуждение (ср. Ниггли и Бранденбергер).

колец это сводится к требованию совпадения четырех тетраэдрических вершин с центрами $BGB'G'$. Подобному расположению соответствует структура полевого шпата со строгой моноклинной симметрией, которая первоначально и была предложена автором. Она объясняет общий характер наблюдающихся рентгеновских интерференций но не дает правильных расстояний щелочных ионов от соседних атомов O, а также не может объяснить деталей интерференционной картины. Если же принять, что четверное кольцо само центросимметрично, то возникает возможность совместить его центр тяжести с центром симметрии ячейки, например, в F на рис. 47а. При произвольном положении кольца для этого понадобилось бы слишком много атомов O, однако, как то показывают рис. 47а и б, легко найти одно положение (и соответствующее зеркальное отражение), при котором четыре вершинных иона O совпадают с соответствующими вершинами других трех колец (с центрами симметрии в F', H, H'); все же четыре кольца вместе образуют основной строительный блок структуры полевого шпата в плоскости (высота \bar{O}) —

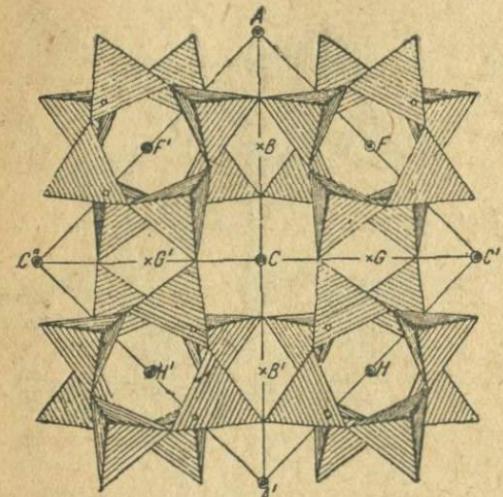


Рис. 48а. Тетраэдрическая связь полевого шпата. Проекция $\parallel c' = 8,41 \text{ \AA}$). Тип расположения I (по Шибольду). Эта фигура получается из рис. 47а и 47б путем наложения одной сетки на другую и сцепления свободных вершин, смотрящих соответственно вверху и книзу. (Псевдо моноклинная симметрия остива соответствует пространственной группе C_{2h}^3 (Обозначения те же, что на рис. 47а, б).

грунтный плоский блок с центрами симметрии $\bar{F}, \bar{F}', \bar{H}, \bar{H}'$ (рис. 47б). Размеры решетки позволяют далее за счет небольших поворотов относительно жестких тетраэдров сцепить между собою четыре пары обращенных друг к другу вершин (1,2,3,4; 1',2',3',4') (всего восемь вершин на элементарную ячейку) двух плоских блоков таким образом, что возникают сдвоенные сетки (и далее остивы из тетраэдров) с общей формулой $[\text{Si}_{16}\text{O}_{40-8}] = [\text{Si}_{16}\text{O}_{82}]$ (рис. 48а).

При сочленении двойных колец вокруг двух центров симметрии (например, кольца F и кольца F') снова возникают две возможности:

— [Si₈O₂₂], обведенный квадратом на рис. 47а. С помощью инверсии в центрах симметрии (\times) B, B', G, G' легко получить второй кон-

1. Соответствующие свободные вершины 1—4, 1'—4' сочленяющихся между собой тетраэдров могут в проекции расположиться таким образом (рис. 47а), что, например, вершины 4 и 4'' переводятся одна в другую с помощью центра симметрии G .

2. Вершины (1—4, 1'—4') 4 и 4'' могут расположиться так, как указано на рис. 50а.¹

В первом случае возникает псевдомоноклинная структура, которая при замене всех Al на Si соответствовала бы симметрии пространственной группы C_{2h}^3 . На рис. 48а дана проекция такой псевдомоноклинной структуры || псевдотетрагональной оси a вышеприведенной псевдокубической элементарной ячейки. Подобную структуру можно приспособить калиевому полевому шпату, который таким образом оказывается лишь псевдомоноклинным, поскольку легко согласующееся с наличием центров симметрии стехиометрическое соотношение атомов $Al:Si = 1:3$ не дает, однако, возможности зеркально симметрического расположения. Ионы калия

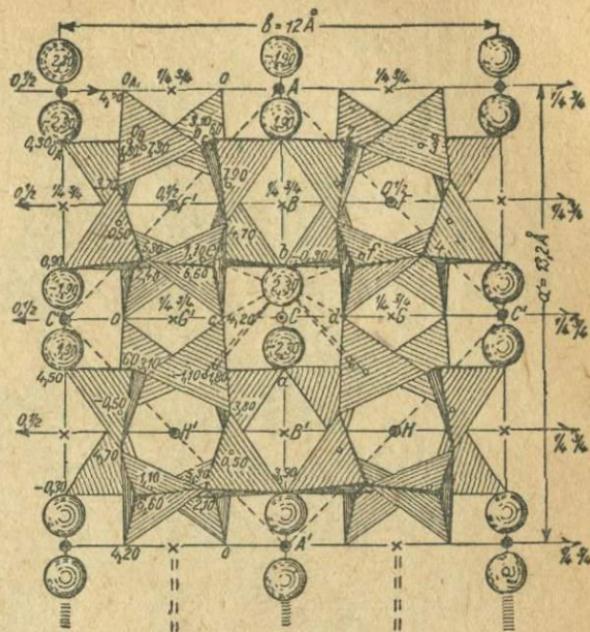


Рис. 48б. Та же связь из тетраэдров в санидине ($KAISi_3O_8$) (по Тейлору). (Проекция || $c' = 8.6 \text{ \AA}$). Тетраэдры несколько свинуты из идеальных положений вставленными в структуру ионами K^+ (большие шары). Цифры дают высоты атомов в ангстремах параллельно направлению проекции. Направленная вверху от плоскости чертежа ось a' образует с направлением проекции острый угол $80^\circ 18'$ (ср. рис. 43). Псевдотетрагональная элементарная ячейка с данными величинами осей всесторонне гранецентрирована и содержит восемь молекул $KAISi_3O_8$. Та элементарная ячейка, которая проектируется на плоскость чертежа в виде «квадрата» $A'C'A'C'$ объемноцентрирована и содержит четыре молекулы $KAISi_3O_8$. Проекция изображена в рамках симметрии пространственной группы C_{2h}^3 . $\rightarrow 0_{1/2}$ обозначают двойные оси в 0 и $1/2$; $c' = 4,3 \text{ \AA}$; над ними в $1/4$, $3/4$ — двойные винтовые оси в $1/4$ и $3/4$; $|||$ — зеркальные плоскости || (010); $=$ — ортоплоскости скользящего отражения || (010). (Обозначение центров симметрии, как на рис. 47).

¹ В зависимости от расположения этих атомов О возникают различные возможности ориентировки тетраэдров, однако принципиально новые типы цепления блоков невозможны.

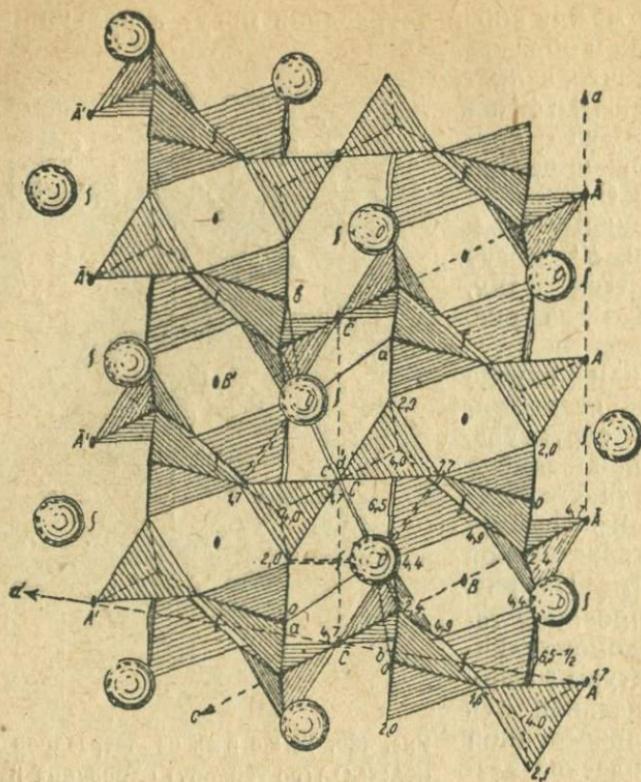


Рис. 49. Сандин. Проекция части структуры $\parallel b = 13,07 \text{ \AA}$. На рис. дана лишь половина элементарной ячейки (обозначенная на рис. 48б цифрами), вторая половина получается путем отражения в находящейся на высоте 0 плоскости симметрии. В этой последней располагаются также вершины тетраэдров a , b (и идентичные), а также ионы K^+ (большие шары), последние сами по себе образуют псевдогексагональную плоскую сетку. На чертеже изображена лишь половина ионов K^+ , следующий слой расположен на высоте $1/2 c = 4,3 \text{ \AA}$ выше и ниже плоскости чертежа. Положение этих ионов легко устанавливается с помощью двойной винтовой оси (\sim). Числа обозначают глубину атомов в \AA под плоскостью чертежа $(010)_0$. Вершины $\overline{A}\overline{C}\overline{A}\overline{C}$ очеркивают плоскую проекцию обычновенной моноклинной элементарной ячейки с осями

$$a = 8,61 \text{ \AA}; \quad b = 13,07 \text{ \AA}; \quad c = 7,26 \text{ \AA}; \quad \angle \beta = 116^\circ 03'$$

Вершины $AA'\overline{A}'A$ дают проекцию псевдотетрагональной элементарной ячейки с осями

$$a' = 13,24 \text{ \AA} (\parallel [102]); b' = 13,07 \text{ \AA} (\parallel [010]) \text{ и } c' = 8,61 \text{ \AA} (\parallel [100] = a); \angle \beta' = 80^\circ 18'$$

Для одного из ионов K^+ показаны его связи с ближайшими десятью ионами O (принимая во внимание зеркально расположенные тетраэдрические вершины, что обозначено двойными линиями).

размещены в полостях среди 8-ных колец.¹ Подобного рода структура была выведена для калиевого полевого шпата (сандинина) также Тейлором (178) и представлена на рис. 48б. Ионы К расположены в плоскостях отражения и окружены каждый шестью ионами О со средним расстоянием 2,85 Å и, кроме того, четырьмя ионами О в расстоянии 3,1 Å. Ионы К при этом сами образуют приблизительно псевдогексагональные сетки со средним расстоянием 4,65 Å, как то видно из проекции || оси *b* (рис. 49). При раскалывании кристаллов по (001) и (010) (ср. табл. 6) эти ионы К оказываются снаружи кристалла, что и объясняет поведение полевого шпата в процессах выветривания.

Во втором случае структура лишь центросимметрична. Впервые она была предложена автором (1931г.) для триклинического аортита и повидимому остается в силе также и для других триклинических полевых шпатов (альбит, ряд плагиоклазов, аортит, микроклин). Проекция решетки аортита дана на рис. 50б.

Между решеткой нефелина и решеткой полевого шпата имеется принципиальное различие (ср. 43). В типе нефелина в результате сотоподобного характера решетки в последнюю могут быть вставлены либо восемь одновалентных, либо четыре двувалентных иона, с чем согласуется далеко идущее изоморфное замещение 2Na^+ на 1Ca^{2+} (ср. стр. 211). В решетке полевого шпата в результате чередования четверных и восьмерных колец катионы могут попадать лишь в крупные полости последних, но не в узкие пустоты, соответствующие четверным кольцам, как то показано на рис. 48б. Это приводит к тому, что в случае полевых шпатов мы имеем замещение лишь одного

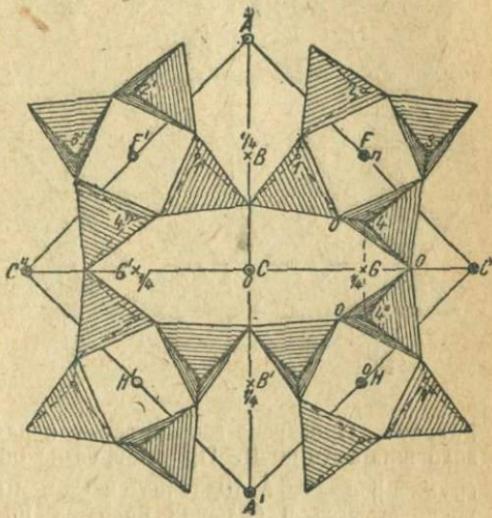


Рис. 50а. Псевдотетрагональная сетка $[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}]$ с центросимметрическими четверными кольцами. Проекция $\parallel a = 8,61\text{ \AA}$. Центр тяжести сетки на высоте 0. Обозначение центров симметрии, как на рис. 47. Центры *B*, *B'*, *G*, *G'* определяют положение всех вершин тетраэдров (например, 4 и 4'' центросимметричны в отношении *G*). Наложением второй идентичной сетки с центром тяжести в $1/2 a$ и с поворотом на 90° за счет сцепления свободных вершин 1, 2, 3, 4; 1', 2', 3, 4' возникает пространственный остав рис. 50б.

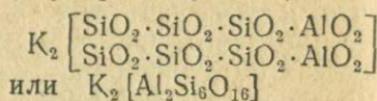
¹ Более точные данные об их возможных расположениях см. в работе автора (155).

одновалентного на один двувалентный катион, для возможности чего обязательно одновременное замещение двух ионов Si^{4+} на 2Al^{3+} . Эти данные микроструктуры делают вполне понятною

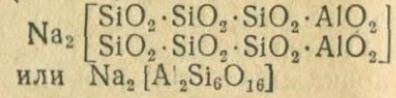
весьма малую изоморфную смешиваемость нефелина с полевыми шпатами (ср. Шибльд, 43)

Химические формулы различных полевых шпатов в кристаллическом состоянии можно писать в виде следующих схем:¹

Калиевый полевой шпат (адуляр, микроклин)



Натриевый полевой шпат (альбит)



Кальциевый полевой шпат (анортит)

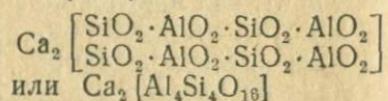


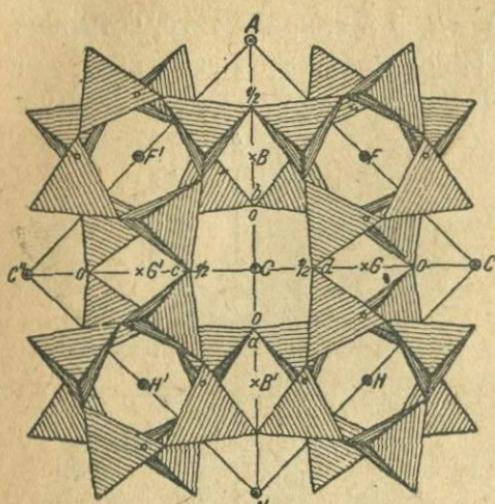
Рис. 50б. Пространственный остов полевого шпата типа II. Проекция базисной группы $\parallel a = 8,6 \text{ \AA}$. Щелочные и Са-ионы располагаются в больших полостях подобно тому, как в полевом шпате типа I, на рисунке однако они не показаны. (Обозначение центров симметрии, как на рис. 47).

Сюда нужно прибавить компоненты, в которых Ca^{2+} частично или целиком замещен на Ba^{2+} (цельзиан) либо на Sr^{2+} (стронциевый анортит).

Эти формулы соответствуют вернеровским координационным соединениям в расширенном значении термина, поскольку ионы Si и Al совместно с ионами O дают трехмерный анионный остов, являющийся „ядром“, которое нейтрализуется щелочными и щелочноземельными ионами (ср. так называемое полевошпатовое „каолиновое ядро“ В. И. Вернадского, 179).

Несколько кратких замечаний о симметрии, изоморфных соотношениях, а также о диморфии полевых шпатов, поскольку только что данные структурные подробности уже дают возможность соответственных выводов. После того как первоначально

¹ Ср. Махачки (32), который употребляет мономолекулярные формулы. Так как одновременно наименьшая элементарная ячейка полевого шпата содержит две молекулы и с этим вполне сходится химический характер, то автор предпочитает вместе с Гинце двойные формулы.



предложенная автором структура полевошпатовой вязи, в которой атомы Al и Si занимают положения со строго моноклинною симметриею, отвечающей пространственной группе C_{2h}^3 , была оставлена в пользу более вероятного расположения, приведенного здесь,— в качестве исходных для всех дальнейших выводов могут быть положены лишь два только что описанных структурных типа, которые при принципиально одинаковой вязи различаются между собой по способу взаимного сочленения четверных колец. В одном типе геометрическое расположение тетраэдров отвечает моноклинно-голоэдрической симметрии (пространственная группа C_{2h}^3), но если принять во внимание также химическое различие ионов Al и Si, то эта симметрия сохранится лишь при стехиометрическом соотношении $Al:Si = 1:1$. Повидимому такой идеальный случай осуществлен только в моноклинном цельзиане. Отношение $Al:Si = 1:3$ может быть увязано с моноклинною симметриею только при чисто статистическом характере изоморфного замещения, чему однако противоречит то строго стехиометрическое соотношение $Al:Si$, которым обычно характеризуются все полевые шпаты. В этом случае однако легко представить такое распределение, которое при сохранении той же трансляционной группы приводит к триклинической пространственной группе C_l^1 . Второе из вышеуказанных расположений с самого начала обладает триклиниголоэдрической симметрией как в отношении компонента $[Al_2Si_6O_{16}]^{2-}$, так и $[Al_4Si_4O_{16}]^{4-}$. Тем самым доказывается, что строго моноклиновые щелочные и щелочноземельные полевые шпаты в рамках указанных структур вообще невозможны¹ (Шибольд, 43).

Вопрос диморфии полевых шпатов который был поднят уже давно для объяснения различий в морфологии и оптике ортоклаза и микроклина, а впоследствии и в отношении других полевых шпатов (Аллинг), принимает в свете микроструктурных соотношений совершенно новый вид. Что касается взаимной связи ортоклаза с микроклином, то гипотеза Маллара и Мишель-Леви (180), рассматривающая моноклиничен полевой шпат как субмикроскопические двойники триклинического полевого шпата (микроклина) по альбитовому и периклиновому закону, нашла весьма многочисленных сторонников. Новейшие рентгенографические результаты подтвердили триклиническую природу ортоклаза и одновременно дали объяснение наблюдающейся более высокой симметрии без помощи субмикроскопических двойников¹. Однако рентгенография не приводит к необходимости отождествления ортоклазов с микроклином; более вероятно представляется, что ортоклаз (и санидин) принадлежат к (геометрически) псевдомоноклинному структурному типу I, тогда как микроклин (и другие триклинические полевые шпаты) соответствуют триклиническому структурному типу II. Как

¹ Для макроскопического и микроскопического наблюдения те тонкие структурные различия, которые обусловливаются замещением части ионов Si на Al, повидимому совершенно неразличимы. Однако и рентгеновское различие как в этих, так и в других случаях станет возможно только в том случае, когда ионы Al^{3+} будут замещены изоморфными, но значительно более тяжелыми ионами (Ga^{3+} или Sc^{3+} при сохранении всех Si^{4+}).

показывают рис. 48 и 50, в обоих случаях основной остаток из тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})_4$ настолько мало различен, что не приходится ожидать различий в удельном весе и спайности, что и подтверждается наблюдением. Это объяснение приводит к более ясному пониманию тех замечательных соотношений, которые наблюдаются в тройной системе — калиевый полевой шпат — натриевый полевой шпат — кальциевый полевой шпат, поскольку допущение полностью идентичных структур у всех полевых шпатов при большой близости всех ионных радиусов и размеров не могло бы привести ко всем наблюдавшимся характерным разрывам непрерывности этой диаграммы.¹

Группа данбурита. Данбурит кристаллизуется в противоположность полевому шпату в ромбической сингонии. Определение пространственной группы (Джексон, 49а) приводит к V_h^{16} или C_{2v}^9 . Так как нет оснований считать данбурит полярным, то можно остановиться на группе V_h^{16} . Подробное определение структуры дано Денбаром и Махачки (49а). Структуру можно описать как пространственную вязь из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$, при чем структуру характеризуют те же четверные центросимметрические кольца, что и в решетке полевого шпата. Если сначала соединить между собой наружные вершины этих четверных колец, то возникает волнистая сетка изображенной на рис. 51 формы, проекция которой аналогична соответствующей проекции полевого шпата. Если над этой сеткой расположить зеркально-конгруэнтную и далее связать между собой смотрящие вверх и вниз вершины тетраэдров, то получится пространственная вязь, в полостях которой располагаются ионы Ca , как это изображено на рис. 51. Сопоставление размеров элементарных псевдотетрагональных ячеек аортита и данбурита с четырьмя молекулами $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и соответственно $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ приводит к значительной аналогии обеих структур (ср. табл. 4), отмеченной автором еще в 1931 г. В соответствии однако со значительно меньшим радиусом иона B^{3+} все размеры решетки данбурита несколько уменьшены по сравнению с аортитом.²

¹ Изоморфные соотношения в группе полевого шпата, а также связь структуры с морфологическими, физическими и химическими их свойствами подробно разобраны в цитированных работах автора (175).

² Согласно Денбару и Махачки в решетке данбурита можно выделить парные группы тетраэдров $[\text{B}_2\text{O}_7]$ и $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и таким образом всю структуру отнести к числу решеток типа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (ср. В. Л. Брэгг). Ионы O , общие двум группам BO_4 , при этом оказываются связанными лишь с двумя атомами B данной группы. Это однако возможно только при допущении, что симметрия данбурита в точности отвечает пространственной группе V_h^{16} . По аналогии с полевым шпатом не исключается возможность, что эта симметрия кажущаяся и вызывается тем обстоятельством, что тетраэдрический остаток сам обладает зеркальной симметрией (подобно тому, что мы имеем в полевошпатовом типе I), но в то же время ионы B^{3+} и Si^{4+} чередуются между собой, подобно ионам Al^{3+} и Si^{4+} в аортите, т. е. при сохранении центров симметрии. Нахождение бора в четверной координации в отношении кислорода необычно, поскольку в других минералах бор встречается лишь только в виде плоских групп

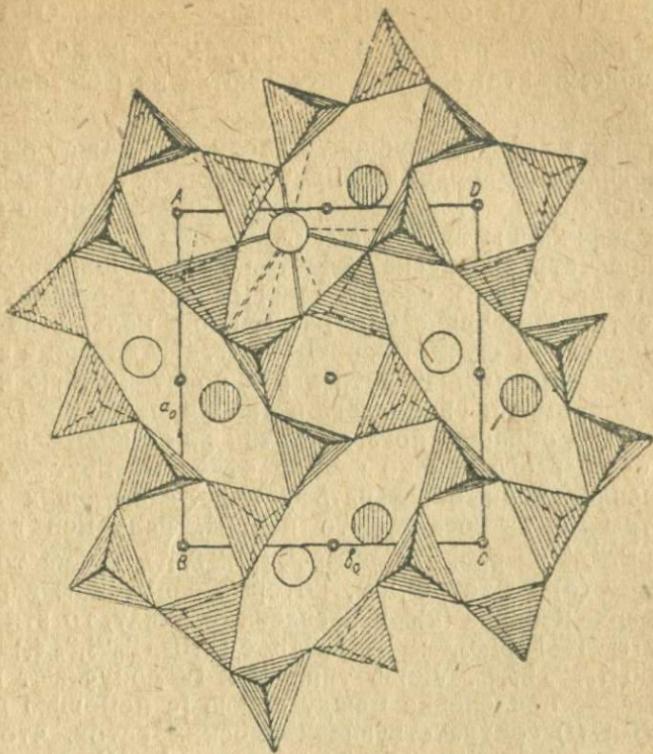


Рис. 51. Данбурит (по Дэнбару и Махачки).
Проекция базисной группы $\parallel c = 7,72 \text{ \AA}$. A, B, C, D — вершины элементарной ячейки. Центры симметрии в 0 и $\frac{1}{2}$ с обозначены мелкими двойными кружками. На чертеже дана лишь нижняя половина остова, верхняя половина получается путем отражения в плоскостях $(001) \frac{1}{4}$ и $(001) \frac{3}{4}$, которые проходят через вершины тетраэдров, смотрящие вверх (очерченные жирными линиями) либо вниз. Ионы Ca^{2+} располагаются в плоскостях симметрии (по два в $\frac{1}{4} c$ и $\frac{3}{4} c$, последние отмечены штриховкой) и обозначены большими кружками.

BO_3 (ср. 183). Вычисление координат приводит к заключению, что атом бора в тетраэдрах BO_4 располагается не в центре тяжести, но ближе к одной из граней тетраэдра. Поэтому и в связи с большими рентгенометрическими затруднениями определения положений атомов бора существование тетраэдров BO_4 остается сомнительным, как то было отмечено еще Махачки (181). Если однако же принять, что каждый тетраэдр BO_4 имеет все вершины общими с соседними тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, то в поляризующей роли ионов Si^{4+} весьма легко найти соответствующее объяснение. В бораците по Мемелю одновременно имеются как плоские группы $[\text{BO}_3]$, так и тетраэдрические $[\text{BO}_4]$ (184).

Каждый атом Ca окружен восьмью атомами O на расстояниях, попарно равных 2,38, 2,57, 2,57 и 3,05 Å. Кроме того еще восемь атомов O располагаются на расстояниях от 3 до 4 Å.

Совершенно подобная данбуриту структура может быть присяна ромбически-бипирамидальному барзовиту $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, который, согласно Бауеру (182), представляет собой вторую (ромбическую) модификацию анортита (см. ниже).

Сравнение тетраэдрических остовов в типах полевого шпата и данбурита приводит к следующему: если мы рассмотрим замкнутое центросимметрическое восьмерное кольцо из тетраэдров в типической форме (например рис. 47b) со всеми возможными положениями вершин тетраэдров по отношению к соседним и при допущении свободного вращения связи Si—O—Si, то мы получим (не обращая пока внимания на расположение координатных осей) всего только четыре отличных друг от друга типа. А именно, если обозначить четыре следующих друг за другом тетраэдра из восьмерного кольца, например влево от прямых $\bar{A}\bar{B}C\bar{B}'\bar{A}'$ на рис. 47b, цифрами 1,2,3,4 и кроме того обозначить через (o) те тетраэдры, которые свободно вершиною смотрят вверх, и через (u)—направленные книзу, то эти четыре типа будут: I— $1_o, 2_o, 3_o, 4_o$; II— $1_o, 2_o, 3_o, 4_u$; III— $1_o, 2_u, 3_u, 4_o$; IV— $1_o, 2_o, 3_u, 4_u$ либо $1_o, 2_u, 3_u, 4_o$. Лишь типы II и IV допускают центросимметрическое сочленение между собою (с помощью центров инверсии B и G) соответствующих плоских сеток, что приводит к триклиновым типам полевого шпата I и II. Оба других типа этих сеток из тетраэдров могут быть связаны с помощью свободных вершин (смотрящих вверх и вниз) уже с зеркальной симметрией, что приводит к четырем ромбическим типам решетки, из которых один (III) и реализован в данбурите.

2. Тетрагональные вязанные структуры внедрения

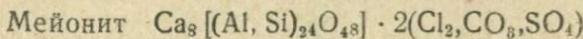
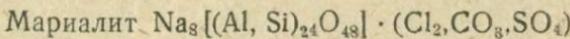
Группа скаполита. Еще Чермак принял, что скаполиты являются смешанными кристаллами двух соединений типа двойных солей, а именно: мариалита $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$ и мейонита $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$. При этом „альбитовая“ молекула $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и „анортитовая“ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ изоморфно замещают друг друга подобно тому, как это мы имеем в плагиоклазах (см. ниже), а NaCl может замещаться и другими „солями“, как то CaCO_3 , CaSO_4 , CaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , подобно тому, как это имеет место в минералах группы канкринита и содалита). В позднейшей работе Боргстрема (159) было показано, что при этом Na^+ и Ca^{2+} замещают друг друга атом за атом, повидимому вне зависимости от валентности. Сама структура скаполита была подробно разобрана Госнером и Брюклем (167, 168), Паулингом (162) и, наконец, Шибольдом и Зеймелем (185). При этом снова обнаружилось, что обычное представление о скаполите

как о двойной соли не подтверждается микроструктурою, совершенно подобно тому, что было установлено для минералов группы содалита и канкринита (50а). Химические формулы конечных компонентов скаполитов, отнесенные к приведенной в табл. 4 элементарной ячейке, могут быть написаны таким образом (ср. Паулинг, 157):

Хлормариалит	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot 2\text{Cl}$
Сульфатмариалит	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot \text{SO}_4$
Карбонатмариалит	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot \text{CO}_3$
Хлормейонит	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 2\text{Cl}$
Сульфатмейонит	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 2\text{SO}_4$
Карбонатмейонит	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 2\text{CO}_3$

Подробный анализ строения приводит либо к требованию, чтобы двадцать четыре иона Si и Al были расположены статистически, как то установлено Тейлором для анальцима (53а), либо к снижению истинной симметрии атомного расположения скаполита, при чем во втором случае кажущаяся более высокая тетрагональная симметрия имитируется за счет миметического двойникования (Шибольд, 185).

С допущением статистического распределения ионов Si^{4+} и Al^{3+} вышеупомянутые формулы переписываются следующим образом:



Эти новые формулы однако не дают выражения тому факту, что в особенности в конечных членах ряда обычно наблюдается весьма постоянное стехиометрическое соотношение $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 3$ и соответственно $1 : 1$ (ср. 4, 5).

На рис. 52 дана || ось с проекциями структуры скаполита, которую можно считать наиболее вероятной. В полостях (центры в A и O на рис. 52)¹ тетраэдрического остова могут расположиться максимально два радикала Cl^{1-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} на элементарную ячейку, как то еще более наглядно дает рис. 53. В SO_4 - и CO_3 -мариалитах таким образом замещается лишь половина полостей в противоположность тому, что мы имеем в мейонитовых компонентах. В связи с этим в первых имеется возможность разместить еще дополнительные молекулы, прежде всего H_2O (ср. Госнер, 160).

Ниггли и Бранденбергер (14а) допускают также возможность для смешанных кристаллов нейтрализации анионного остова путем внедрения ионов OH . Автор однако считает это

¹ Их две в объемноцентрированной элементарной ячейке.

маловероятным, поскольку дипольная природа иона O^{n-} приводит к односторонним поляризационным эффектам, которые обусловливают возникновение типичных слоистых решеток (ср. апофиллит и мелилит, рис. 32, 33).

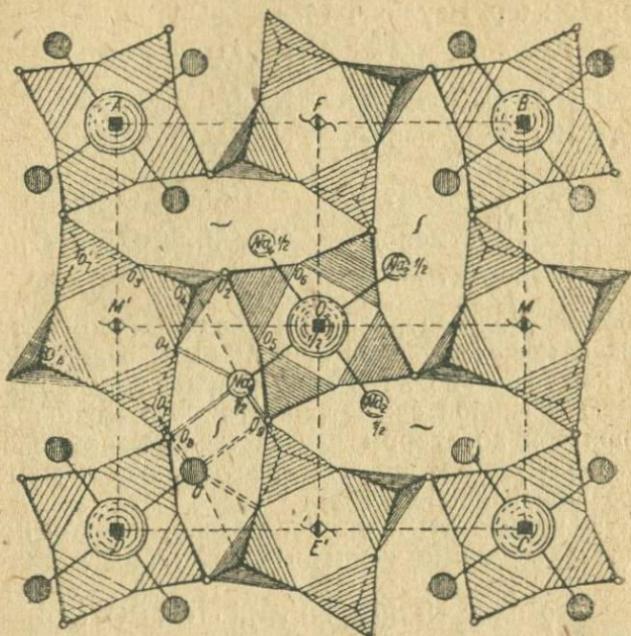


Рис. 52. Скаполит (по Паулингу, Шибольду и Зеймюлю). Проекция базисной группы $\parallel c = 7,62 \text{ \AA}$. (Ребро $AB = AD = 12,1 \text{ \AA}$). Крупные шары — ионы Cl^{1-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; меньшие шары — ионы Na^{1+} либо Ca^{2+} . Из тетрагональных групп $[ClNa_4]$ средняя (показанная темною штриховкою) лежит на $1/2 c$ глубже, чем аналогичные группы у вершин A, B, C, D . Располагающиеся вокруг осей E, E', M, M' четвертым кольцам соответствуют такие же в расстоянии по вертикали $1/2 c$, которые связаны с первыми свободными вершинами. Эти верхние кольца на чертеже не показаны (поскольку их проекция совпала бы с проекцией нижних колец). Маленькие кружки у вершин четвертых колец вокруг осей A, B, C, D и O изображают пары вершинных атомов O в расстоянии $2,6 \text{ \AA}$ один от другого. O_1-O_9 — кислородные атомы в вершинах тетраэдров.

На рис. 54 изображена в двух проекциях (идеализированная) комплексная группа $[(Si, Al)_{12}O_{24}]$, которая, после четвертных колец, является дальнейшим характеристическим мотивом строения скаполита. Две подобные группы, связанные между собою свободными вершинами с объемноцентрированной повторяемостью, образуют элементарную ячейку.

Замещение только половины пустых полостей в сульфатмарилите и карбонатмарилите приводит к структурам, аналогичным соответственным членам групп канкринита и нозеана — гаюина (ср. выше). Во всех этих случаях объемноцентрированные трансляционные группы заменяются примитивными.

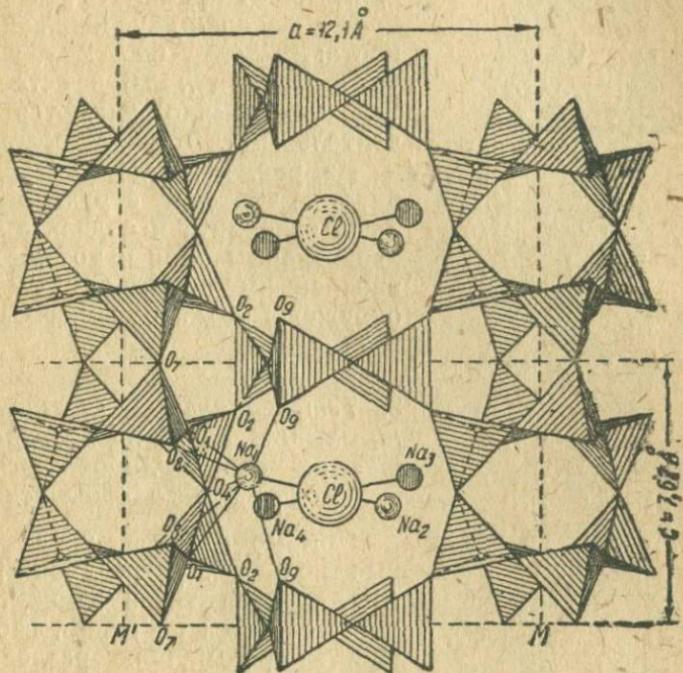
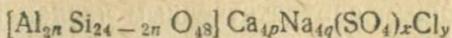


Рис. 53. Скаполит. Проекция части структуры, располагающейся около плоскости $MOM' \parallel (100)$. Проекция на плоскость $(100) \parallel$ оси $a = 12,1 \text{ \AA}$. На чертеже показаны две ячейки, расположенные одна над другою, что дает возможность показать характер скелета четырехъядерных колец вокруг осей M, M' , O . Скрепление со слоями тетраэдров, расположенными спереди и сзади на расстоянии $a/2 = 6,05 \text{ \AA}$, происходит за счет атомов O_8 и O_9 (и структурноэквивалентных). Группы $[\text{ClNa}_4]$ для ясности даны не плоскими, но бисфеноидальными.

Максимальная симметрия соответствует пространственной группе C_4^3 либо одной из ее подгрупп. Для объяснения изоморфных отношений следует принять ту же пространственную группу и для других скаполитов (вместо первоначально принимавшихся C_{4h}^5 , C_4^5 или S_4^2).¹

¹ При вступлении в решетку скаполита группы CO_3^{2-} всегда сильно возрастает отрицательное двупреломление, т. е. плоскости CO_3 располагаются $\parallel (001)$. Это однако в тетрагональной пространственной группе невозможно,

Все возможные в рамках пространственной группы C_4^3 скаполитовые компоненты могут быть выражены формулой:



в которой p, q, x, y обозначают 1 и 2; n — может принимать значения 1—6 при добавочном условии нейтральности: $8p + 4q - 6n - 2x - y = 0$; значения $n=3$ и $n=6$ в естественных условиях обычно являются предпочтительными.

Из рис. 32, 52, 44 нетрудно убедиться, что для структур апофилита, скаполита и содалита является характерным один и тот же блок с внедренным ионом Cl^{1-} либо F^{1-} , окруженным катионами Ca^{2+} либо Na^{1+} .

3. Тетрагональные (псевдотетрагональные) вязи из тетраэдров с винтовыми осями либо плоскостями скользящего отражения

Помимо случаев, когда четверные кольца из тетраэдров SiO_4 либо AlO_4 сочленяются в замкнутые восьмерные кольца по типам, изображененным в предыдущих разделах, возможны также спиральные структуры, в которых восьмерные кольца не замкнуты. Подобные решетки можно назвать винтовыми структурами, и они имеют черты сходства с α -кристобалитом и α -кварцем. К числу таких структур относятся решетки типичных цеолитовых минералов, в особенности же так называемых волокнистых цеолитов, как то — натролит, сколецит, томсонит и т. д.

Эти структуры отличаются от вязей, приведенных в 1) и 2), также и тем,

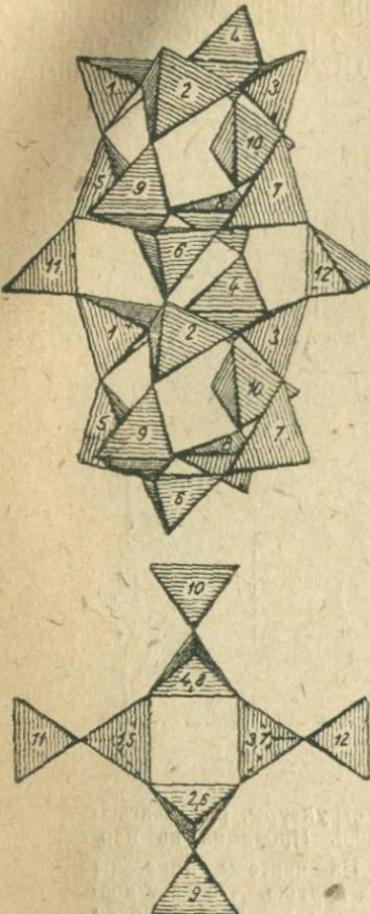


Рис. 54. Группа $(\text{Si}, \text{Al})_{12} \text{O}_{34}$ в горизонтальной и вертикальной проекциях. Эта группа является характерным компонентом структуры скаполита. На рис. 52, 53 эта группа располагается вокруг четырех винтовых осей E , E' , M , M' с периодом $1/2 c = 3,81 \text{ \AA}$.

если не допустить свободного вращения радикалов CO_3^{2-} . Поскольку при весьма прочной связи ионов CO_3^{2-} с ионами Ca^{2+} , подобное вращение мало вероятно, то тем самым остаются возможными только моноклинная и триклинная подгруппы (ср. 205).

что в них четверные кольца сочленяются между собой не непосредственно, но с помощью добавочных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. Так, например, в натролите и родственных ему структурах основным строительным блоком является структурная группа $[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}]$ либо $[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]$ (при удвоенной оси c); в томсоните же группа $[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}]$ с добавочной группой $[\text{SiO}_4]$ на каждое кольцо $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ или с чередующимися добавочными группами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ (ср. рис. 56). В анальциме между четверьными кольцами включаются по 2 тетраэдра $[\text{SiO}_4]$, что приводит к характеризующей структуре группе $[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ (ср. рис. 59, 60). Все подобные структуры в этом смысле можно рассматривать как подтверждение гипотезы о „силифицированных соединениях типа присоединения“ (Ниггли, 217 и Якоб, 230), поскольку приведенные структурные группы могут быть схематически выражены как различные ступени силификации: полевой шпат $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$, натролит — $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot 2\text{SiO}_2$ и анальцим — $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot 4\text{SiO}_2$.

Натролит. Химическая формула, приписываемая натролиту, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По Слониму (186), кристаллическая решетка натролита при обезвоживании не изменяется, и рентгеновская диаграмма обезвоженного вполне совпадает с первоначальной диаграммой. Соотношение $(\text{Al} + \text{Si}) : \text{O} = 1 : 2$ указывает на связанный тип сочетания между собой тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, при чем внутри этой связи ионы Na и молекулы воды располагаются лишь в свободных полостях. Обычно натролиту приписывается ромбическая сингония, хотя еще Бреггером были отмечены моноклинные кристаллы, которые однако по величине своих углов, а также по отношению осей были весьма близки к ромбическим (187). Рентгенографические результаты Паулинга (157), Виарта (188), Галла и Меля (189), Парсонса (190), Банистера и Гея (191), Тейлора, Мика и Джексона (192) показали, что ромбическая элементарная ячейка натролита с указанными в табл. 4 размерами заключает в себе восемь молекул состава $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все авторы согласны в том отношении, что трансляционная группа является гранецентрированной, однако в отношении пространственной группы мнения авторов сильно расходятся.

В то время как Галла и Мель предпочитают голоэдрическую группу V_{h}^{23} , Паулинг и Виарт выводят гемиморфическую C_{2v}^{19} , которая однако оспаривается вышеупомянутыми авторами на основании наблюденных ими интерференций. Гемиморфия (C_{2v}^{18} либо V^7) была подтверждена далее Тейлором, Миком и Джексоном на основании пироэлектрических свойств кристаллов (полярная ось c); на основании фигур травления Гей считает возможным остановиться только на C_{2v}^{18} либо C_{2v}^{19} . Тейлор, Мик и Джексон в своей новейшей работе, посвященной строению волокнистых цеолитов, примкнули к Паулингу, поскольку большая часть погасаний, соответствующих C_{2v}^{19} , вполне очевидны также и в снимках Галла и Меля, — все же вызывавшие сомнения интерференции относительно слабы. Здесь мы еще раз встречаемся при опре-

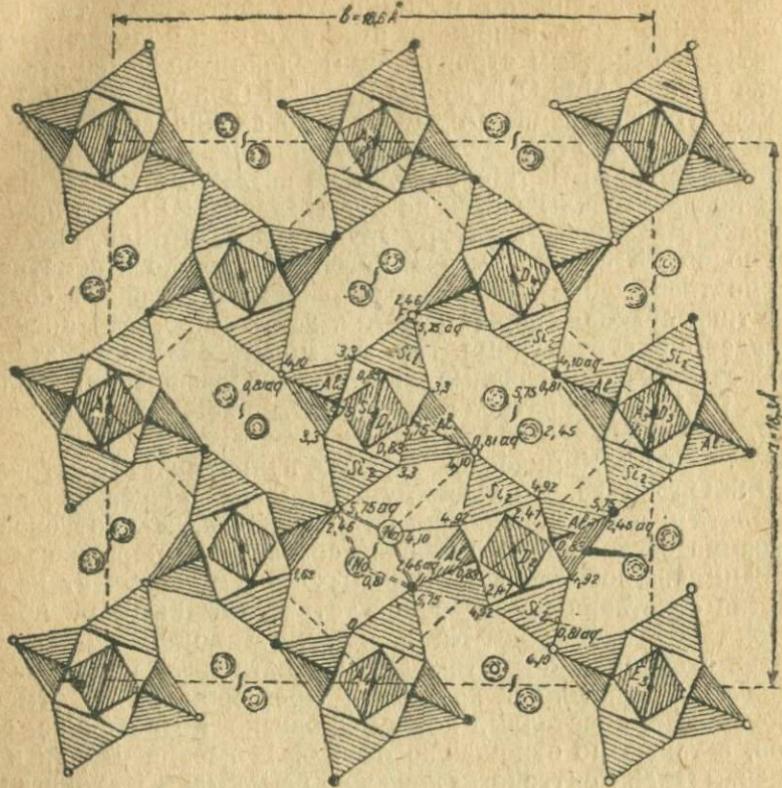


Рис. 55. Натролит (по Паулингу, Тейлору, Мику и Джексону).
Проекция базисной группы $\parallel c = 6,57 \text{ \AA}$. Группы $[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{16}]$ образуют бесконечные цепочки $\parallel c$, строение которых показано на рис. 56. Для ясности вершины четверных колец, которые связывают центральные тетраэдры с расположенным в следующем нижнем слое, на рисунке показаны обломанными. Сцепление свободных вершин тетраэдров из одной какой-нибудь цепочки с тетраэдрами другой цепочки осуществляется за счет скользящего отражения в клиноплоскостях $(100)^{1/8}$, $(100)^{5/8}$ и соответственно $(100)^{3/8}$, $(100)^{7/8}$ при величине скольжения $0,25(b+c)$ либо $0,75b + 0,25c$, а также в клиноплоскостях $(010)^{1/8}$, $(010)^{5/8}$ либо $(010)^{3/8}$, $(010)^{7/8}$ при величине скольжения $a(4+c)/4$ и соответственно $3a(4+c)/4$ (пространственная группа C_{2v}^{19}). Числа дают высоты атомов в \AA . Мелкие пустые и зачерненные кружки над наружными вершинами тетраэдров — проекции молекул H_2O (aq). Крупные кружки — ионы Na^+ и Ca^{2+} . Связи последних с основным остовом показаны в виде сплошных и пунктирных линий.

делении пространственной группы с затруднениями подобными тем, какие имеют место в полевом шпальте, скаполите, анальциме и других алюмосиликатах. Вероятно, затруднение может быть устранено допущением, что истинная симметрия натролита всего лишь моноклинная или триклиническая и соответствует

общей всем вышенназванным группам подгруппе (C_2^3) [либо даже еще более низкой подгруппе C_s^4 от основной C_{2v}^{19} .¹] Это снижение симметрии может быть объяснено аналогично вышеприведенным примерам за счет изоморфного замещения части ионов Si^{4+} на Al^{3+} .

На рис. 55 приведена структура натролита по Тейлору, Мику и Джексону (которая, как указано, принципиально тождественна с предложенной незадолго перед тем Паулингом) в проекции на плоскость (001) элементарной псевдоромбической ячейки.

Пространственная связь (остов) построена из групп $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, которые располагаются в виде бесконечных цепочек вдоль полярной оси c (с формулой цепочек $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{6-}$). Группы $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ построены, как то показывает рис. 56, полярным образом, что соответствует наблюдаемым пироэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам кристаллов. Эти вытянутые цепочки связываются друг с другом за счет свободных вершин тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ таким образом, что получается структура с плоскостями зеркального отражения, при четырех цепочках вокруг винтовой оси, изображенной на рис. 55, 56 (например, четырехугольник $D_1D_2D_3D_4$).²

Центры тяжести,

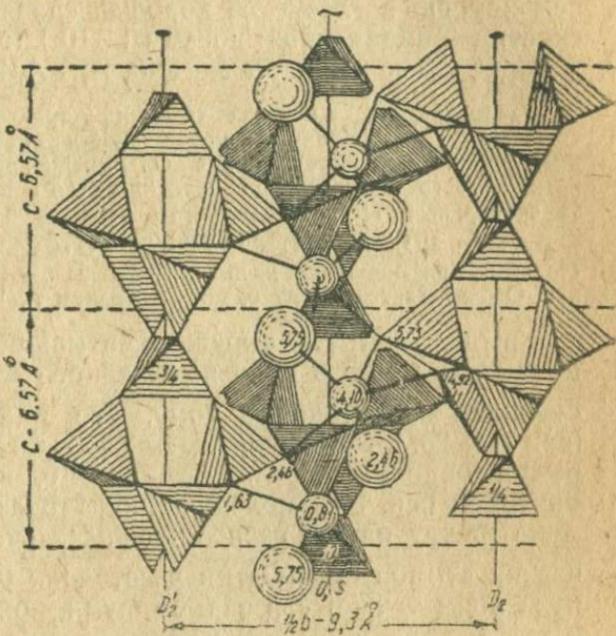


Рис. 56. Натролит. Проекция части остова, расположенной с двух сторон плоскости (100) через D_2D_2' (горизонтальная линия проекции на рис. 55). На чертеже приведены две элементарные ячейки в положении одна над другою $\parallel c$. Чертеж показывает цепочечное строение полярных групп $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. Для ясности тетраэдры, расположенные вокруг оси D_1 (сзади плоскости чертежа), заштрихованы темнее. Меньшие шары — ионы Na , более крупные — молекулы H_2O . Последние расположены спиралевидно вдоль двойной винтовой оси таким образом, что каждая молекула H_2O соприкасается с двумя ионами Na .

¹ Весьма также вероятно, что наблюдающаяся более высокая макросимметрия натролита определяется двойниковым срастанием тонких пластин моноклиннодоматических либо сфеноидических кристаллов по {100}, что обычно является характерным для родственного сколецита.

² На рис. 55 в проекции ионы O на высоте $2,46 \text{ \AA}$ и $1/2 c + 2,46 \text{ \AA}$ совпадают друг с другом, в связи с чем восьмерные кольца (например, внутри квадрата $D_1D_2D_3D_4$) кажутся замкнутыми.

располагающиеся на двойных поворотных осях тетраэдров, имеют по порядку высоты $0, \frac{1}{4}c, \frac{1}{2}c, \frac{3}{4}c$. Скользящее отражение проходит по клиноплоскостям $\parallel (010)$ и (100) , центры тяжести группы $Al_2Si_2O_{10}$ размещаются по точкам ромбического комплекса алмазной решетки (с величиною скольжения $0,5a + 0,25c$ либо $1,5a + 0,25c$). Рис. 55 показывает, что число связей между отдельными цепочками, параллельными оси c , относительно мало, с чем хорошо согласуется хорошая спайность параллельно плоскостям ромбической призмы {110} (на рис. 55 последняя в поперечном сечении обозначена $A_1A_2A_3A_4$).

Распределение в центрах тяжести тетраэдров ионов Si и Al не представляется ясным ввиду неопределенности пространственной группы. Распределение, указанное на рис. 55, предположено автором, исходившим прежде всего из различной величины осей a и b , что естественно отнести за счет более крупных размеров тетраэдров AlO_4 по сравнению с тетраэдрами SiO_4 ($Al - O = 1,75 \text{ \AA}$, $Si - O = 1,59 \text{ \AA}$, по Паулину) и, с другой стороны, при подобном распределении каждый связывающий две цепочки ион O оказывается между одним Si и одним Al .

Каждый ион Na окружен четырьмя ионами O^{2-} и двумя молекулами H_2O в виде искаженного октаэдра со средним расстоянием $2,5\text{\AA}$ подобно тому, что имеет место в анальциме (ср. стр. 257). Молекулы воды располагаются в виде зигзагообразной цепочки, параллельной оси c , вокруг каждой двойной винтовой оси. Эти молекулы воды оказываются точно посередине между парою расположенных друг над другом тетраэдрических атомов O^{2-} (O_A) в расстоянии $0,5c = 3,3\text{\AA}$. Каждая молекула воды также связана с двумя ионами Na на расстоянии $2,6\text{\AA}$. С этим согласуется наблюдение, что в молекуле натролита максимальное количество частиц воды не превышает 2. При относительно слабой связи молекул H_2O лишь за счет остаточных валентностей ионов Na , которые сами связаны с анионным остовом за счет гораздо более прочных координативных связей, эти молекулы воды легко перемещаются в решетке и при нагревании удаляются через открытые каналы, параллельные оси c , без нарушения тетраэдрического остова кристалла (цеолитная вода).¹

Аналогично с остальными цеолитами натролит допускает замену ионов Na на другие ионы (NH_4 , Ag , Li и т. д.) из окружающих растворов (193). Рентгенометрические результаты (192) показывают, что строение решетки при этом сохраняется, происходят лишь незначительные изменения постоянных решетки, а также интенсивностей соответствующих рентгеновских интерференций. Сравнительная жесткость цепочек и групп параллельно оси c дает возможность лишь весьма незначительных изменений в этом направлении, и все изменения происходят

¹ При 300° из кристаллической решетки вода удаляется почти полностью.

главным образом за счет осей *a* и *b*, а именно: замена Na на ионы K, Ag и Tl приводит к значительному растяжению этих осей, тогда как замещение на ионы NH₄ и Li ведет к соответственно сильному сокращению (ср. табл. 4), (192). Эти морфотропические эффекты совершенно подобны наблюдающимся в синтетических ультрамаринах и согласуются с размерами соответствующих ионных радиусов,

Сколецит. Структура, подобная натролиту, приписана Паулингом (157) также моноклинно-псевдотетрагональному сколециту ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Подробное кристаллографическое исследование Ринне (194) выяснило принадлежность сколециту к моноклинно-доматическому классу, в соответствии с весьма резко выраженным пироэлектрическими свойствами. Лаузская диаграмма по (001) показывает весьма хорошо выраженную псевдотетрагональную симметрию, которой соответствует также совершенная спайность по псевдотетрагональной призме [110] при угле спайности $88^\circ 45'$. В соответствии с этим сколециту приписываются пространственные группы $C_s^1 - C_s^4$. Аналогия с натролитом делает более вероятной группу C_s^4 .

Строение решетки сколецита из цепочек, связывающихся между собою с помощью плоскостей скользящего отражения, в принципе тождественно приведенному на рис. 56, но вместо 16Na^{1+} Паулинг размещает 8Ca^{2+} в половинном числе полостей с соблюдением принципа электровалентности. Позднейшие работы Тейлора, Мика и Джексона (192) подтвердили эту схему Паулинга. Не подтвердилось лишь первоначально сделанное Паулингом допущение, что вторая половина положений ионов Na в натролите замещается в сколеците просто молекулами воды. Указанные авторы дали для этих молекул воды другие положения, которые приводят к тому, что каждый ион Ca оказывается окруженным четырьмя атомами O и тремя молекулами H₂O, как то уже было ими найдено для части атомов Ca в томсоните (ср. рис. 57).²

Мезолит. Кристаллы мезолита подобно сколециту моноклинны. Химический состав приводит к двойной соли из натролита и сколецита с соотношением 1 : 2 ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

1 В особенности интересно было бы микроструктурное сравнение сколецита с получающимся при нагревании до 500° "метасколецитом" с пониженным содержанием воды (Ринне, 194). Из пироэлектрических и оптических свойств, а также на основании лаузограммы Ринне нашел, что остов структуры при обезвоживании в значительной степени остается неизмененным, при чем однако псевдотетрагональные плоскости (100) и (010) меняются местами. Это любопытное наблюдение, вероятно, указывает на то, что частично обезвоженный сколецит становится еще более схожим по своей решетке с натролитом и стремится к симметрии соответствующей подгруппы C_2^3 .

2 Эти молекулы H₂O связаны с ионами Ca²⁺ совершенно таким же образом, как молекулы H₂O (aq.) в томсоните с катионами M₁. Поэтому следует принять, что они удаляются из решетки значительно более легко, чем прочие молекулы H₂O (см. выше). Это объясняет установленный Лембергом (199) факт, что в сколеците $1/3$ всей воды отдается значительно легче, чем остальная.

Структура мезолита весьма близка к натролиту и сколециту, однако детального рентгенографического подтверждения этого до сих пор еще не дано. Большое сходство между собой структур натролита, мезолита и сколецита вполне согласуется с обычно наблюдающимися в природе параллельными срастаниями этих трех цеолитовых минералов. Весьма часто половина иглы состоит из натролита, тогда как другая половина из мезолита. Встречаются также мезолитовые ядра, заключенные в оболочку натролита, либо наоборот (ср. Герги, 196). Этими же фактами, однако, исключается возможность образования настоящих смешанных

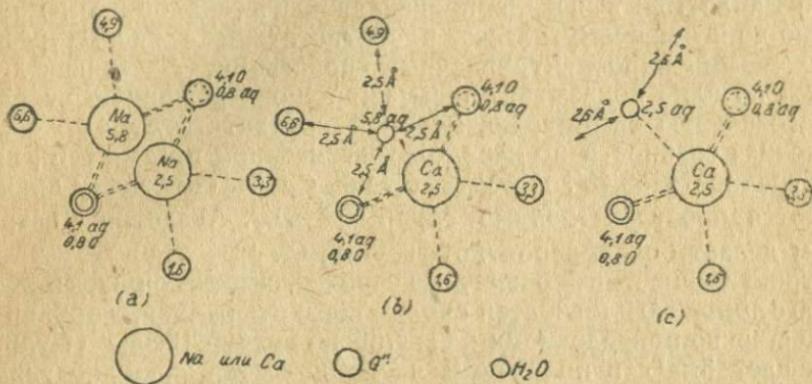


Рис. 57. Вероятное расположение молекул H_2O в сколеците (192).
 (a) 2 иона Na^+ вокруг 2-ой винтовой оси (рис. 55) с окружающими ионами O^2- и молекулами H_2O . (b) Замещение Ca^{2+} на H_2O по Паулингу.
 (c) Положение молекулы H_2O по Тейлору, Мику и Джексону.

кристаллов, очевидно ввиду большой разницы в зарядах ионов Na и Ca , долженствующих при этом заместить друг друга.

Эдингтонит. Структурою, подобной сколециту, должен также характеризоваться ромбически-сфеноидальный псевдотетрагональный эдингтонит $(\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O})^1$ (197). И действительно, вышеприведенная моноклинная пространственная группа C_2^2 является подгруппою тетрагонально-сфеноидальной группы S_4^1 . Появление вместо Ca^{2+} больших по размерам ионов Ba^{2+} повидимому приводит к повышению симметрии, как это имеет место при переходе от аортита к цельзиану (бариевому аортиту) (ср. Дитлер, 191b).

Томсонит. С натролитом весьма часто дает срастания еще один цеолит — томсонит. В этих срастаниях оси *c* остаются параллельными, оси же *a* и *b* поворачиваются приблизительно на 45° . Рентгенограммы томсонита (Виарт, 188, Банистер и Гей,

¹ Лемберг, обрабатывая искусственно полученный из сколецита натролит раствором BaCl_2 , получил силикат совершенно подобный эдингтониту (199).

191), Тейлор, Мик и Джексон, 192) приводят к размерам решетки весьма близким к натролиту, как то показывает табл. 4:

натролит $a_0 = 18,38\text{ \AA}; b_0 = 18,72\text{ \AA}; c_0 = 6,63\text{ \AA}$

томсонит $a_0' = 13,0\text{ \AA} (= 18,38 \times \frac{1}{2}\sqrt{2}); b_0' = 13,1\text{ \AA}$

$(= 18,72 \times \frac{1}{2}\sqrt{2}); c_0 = 6,6\text{ \AA}$ (либо 13,2)

В качестве химической формулы обычно принимается $\text{Al}_2(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (198) (ср. Ниггли, 5, стр. 315). Тейлор, Мик и Джексон однако пишут $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что уже раньше было предложено Банистером и Геем (191).¹ И здесь точное определение пространственной группы встречается с большими трудностями. Виарт, принимая $c = 13,2\text{ \AA}$, останавливается на C_{2v}^{10} либо V_h^{12} , указывая вместе с тем на наличие псевдоячейки с половиной осью c . Тейлор, Мик и Джексон приходят к альтернативной группе V_h^6 . Так как по Мартину (200) томсонит обладает пироэлектрическими свойствами с полярной осью b , то наиболее вероятной пространственной группой будет C_{2v}^{10} . Тейлор, Мик и Джексон однако в своем анализе пользуются не этой группой, но псевдоячейкой пространственной группы либо C_{2v}^6 либо V_h^6 , в зависимости от того, берется ли полярная или голоэдрическая симметрия. Этот сомнительный прием находит, однако, свое оправдание в дальнейшем, так как найденная структура приводит к удовлетворительному совпадению вычисляющихся и найденных интерференций, хотя они и не вполне однозначны. Истинная ячейка соответствует чередованию двух подобных псевдоячеек в направлении, параллельном оси c . Однако следует подчеркнуть также, что эта структура не объясняет полярности оси b , даже если допустить небольшие искажения основного остова из тетраэдров.

Несмотря на эти не вполне удовлетворительные результаты на рис. 58 приведена проекция упрощенной и идеализированной структуры томсонита по Тейлору, Мику и Джексону, поскольку она хорошо объясняет многие характеристические свойства кристаллов (спайность, волокнистое строение, характер обезвоживания, а также наиболее замечательную черту этих минералов — возможность обмена катионами). Структура несколько отличается от структуры натролита в том отношении, что тетраэдрический остов в натролите строится на основании примитивной трансляционной группы, тогда как в томсоните последняя является объемноцентрированной. В проекции, параллельной

¹ Эту новую формулу (не принимая во внимание молекулы воды) можно рассматривать чисто химически, как соединение молекулы аортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) с нефелином (либо карнегитом) (NaAlSiO_4) в соотношении 2 : 1.

оси c (рис. 58), это различие недостаточно заметно, поскольку размеры каналов между группами $[Si_5O_{10}]$ в обоих случаях одинаковы при одинаковой форме. Окружение катионов типа M_I в томсоните тождественно окружению катионов в натролите, но с добавочными молекулами воды aq_3 , что приводит

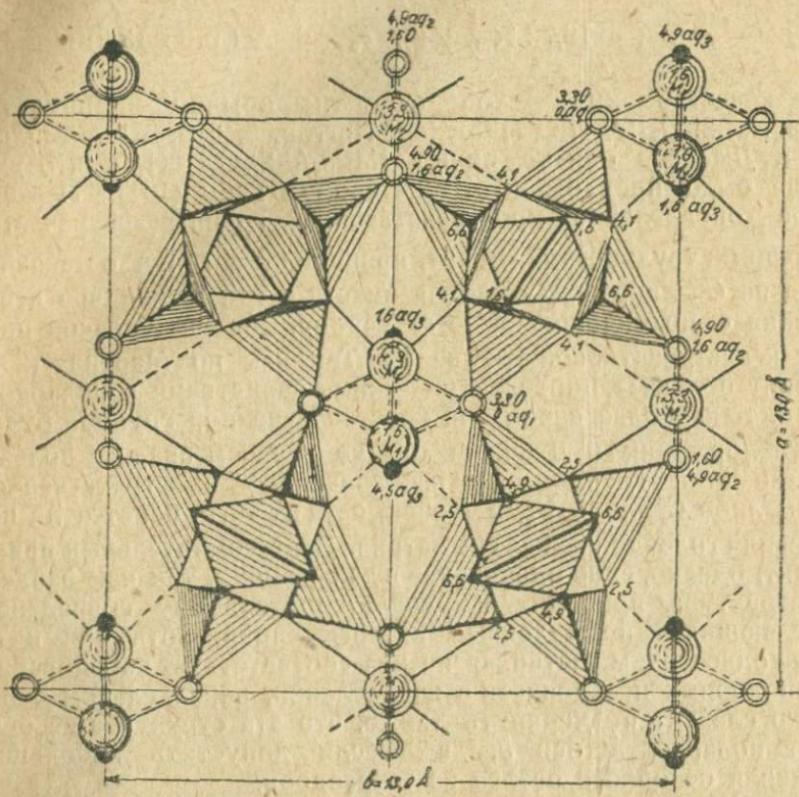


Рис. 58. Томсонит (по Тейлору, Мику и Джексону). Проекция половины базисной группы вероятной структуры $\parallel c/2 = 6,6 \text{ \AA}$ (пространственная группа $-I\bar{4}3d$?). Числа дают высоты $\parallel c$ в \AA . Крупные шары — катионы M_I ($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^{1+}$) и M_{II} (вероятно Ca^{2+}), пустые двойные кружки — молекулы воды (aq_1) и (aq_2), маленькие зачерненные кружки — избыточные молекулы воды (aq_3).

к координационному числу 7. Наоборот, катионы типа M_{II} (вероятно, ионы Ca) окружены двумя ионами O^{2-} и двумя молекулами H_2O на более близком расстоянии 2,3 Å. 4 остальных иона O^{2-} находятся на значительно большем расстоянии — 3,0 Å. Подробный анализ структуры показывает, что в ней имеются еще незанятые полости таких же размеров и

с подобным же окружением ионов О и молекул H_2O , в которых могут размещаться избыточные ионы Na . Это вполне объясняет тот факт, что нередко встречаются природные кристаллы томсонита со значительно повышенным содержанием положительных ионов, а именно: вместо 6 до 7,5 на псевдоячейку.¹

Таким образом в псевдоячейке оказываются три группы, каждая из четырех эквивалентных между собою молекул воды. Первая группа (aq_2) образует зигзагообразную цепочку, тянувшуюся параллельно оси c подобно тому, что мы имеем в натролите; вторая группа (aq_1) — подобную цепочку в другом канале структуры. Третья группа (aq_8) связана с катионами M_I также в зигзагообразные цепочки. Связь последних относительно более слабая, так что в согласии с наблюдениями Гея $\frac{1}{3}$ общего количества воды при нагревании удаляется весьма легко, тогда как удаление остальных двух третей происходит лишь при значительно более высоких температурах.

Анальцим. Строение анальцима, наиболее типического цеолитового минерала, разобрано в работах Грунера (207), Шиболльда, Тейлора, Кестнера и Гартвига (43а, 53а, 143). При этом оказалось, что детальная микроструктура анальцима не может быть согласована с первоначально установленной симметрией кубической пространственной группы O_h^{10} . Для объяснения псевдосимметрического характера анальцима Тейлором (53а) — в согласии с тем, что уже ранее было предположено автором (208б) — принято, что 32 иона Si^{4+} и 16 ионов Al^{3+} в решетке анальцима располагаются в 48-ричных положениях статистически по типу смешанного кристалла подобно тому, что нужно принять также и для скаполита (ср. стр. 244—248).

Шиболльд (208) однако склоняется к предп. ложению, что истинная симметрия анальцима более низка и, по всей вероятности, соответствует тетрагональной пространственной группе D_{4h}^{20} , которая является подгруппой O_h^{10} . В результате этого снижения симметрии 48-ричные положения расщепляются на структурно-независимые комплексы, отношение которых в точности соответствует $Al:Si = 1:2$ (185). Внешняя кубическая симметрия при этом легко объясняется за счет двойникового срастания тетрагональных или еще с более низкой симметрией индивидуальных кристаллов подобно тому, что имеет место при двойникении и мимезии весьма близкого в морфологическом и химическом отношении лейциита (3)² (ср. также Гартвиг, 53а).

На рис. 59, дающем проекцию (по Тейлору) структуры анальцима на грань куба, хорошо видно построение ее из групп $[Al_4Si_8O_{24}]$, боковое сочленение которых вокруг 4-ных винтовых осей приводит к анионному остову с формулой $[Si_{82}Al_{16}O_{96}]^{16-}$.

¹ Путем замены катионов M_I либо M_{II} на ионы Ag можно было показать, что в обычном томсоните положения M_I замещены ионами Ca и Na поровну и что Ag -томсонит является частично обезвоженным в результате удаления молекул воды Q_3 , в согласии с химическими анализами Гея (.92).

² На основании тех же съображенй, которые имели место в скаполите, и здесь разрешение между двумя альтернативами пока не представляется возможным.

В этот анионный остов внедряется 16 ионов Na^+ и 16 молекул H_2O . Первые окружены каждый восьмью и более ионами

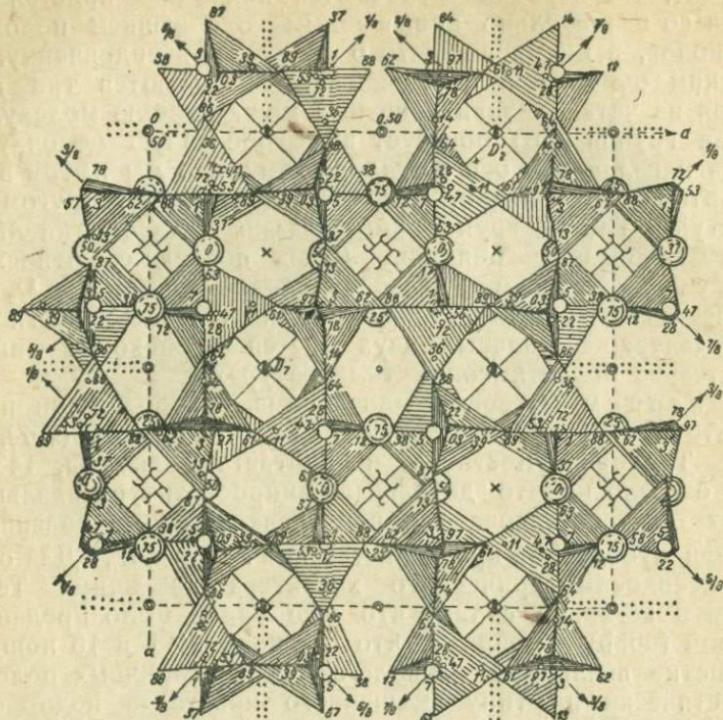


Рис. 59. Аналцим (по Тейлору). Проекция базисной группы $||c = 13,68 \text{ \AA}$ (пространственная группа O_h^{10} или D_{4h}^{20}). Числа дают высоты атомов в долях $c/100$, самым верхним является атом $03 = 103/100 c$, самый нижний $11 = 11/100 c$. Невидимые вершины тетраэдров обозначены пустыми кружками. Структура характеризуется чередующимися правыми и левыми тетрагональными винтовыми осями. Вокруг тетрагональных винтовых осей располагаются четверные кольца, которые связаны между собой не непосредственно, как в полевом шпиле или скаполите, но с помощью добавочных тетраэдров (отмеченных более темною штриховкой). Способ связи более подробно показан на рис. 60. Крупные шары — ионы Na вокруг четверных винтовых осей, мелкие шары — молекулы воды. (Числа 1—7 обозначают их высоту над плоскостью чертежа в долях $1/8 c = 1,71 \text{ \AA}$). Маленькие двойные кружки — центры симметрии в 0 и $1/2 c$, Крестики — центры симметрии в $1/4 c$ и $3/4 c$. Параплоскости скользящего отражения $(100)_0$, $(100)^{1/2}$, а также $(010)^{1/4}$, $(010)^{3/4}$ показаны двойными рядами точек (\rightarrow двойная поворотная ось $|| [110]$ и $[1\bar{1}0]$ в $1/8 c$, $5/8 c$, $8/8 c$ и $7/8 c$).

О, так что электровалентность анионов насыщается полностью согласно правилу Паулинга. На долю молекул воды остаются

лишь остаточные валентности, что приводит к весьма непрочной их связи,¹ так что при нагревании эти молекулы воды легко удаляются через открытые каналы || оси с без сколько-нибудь заметного нарушения строения основного остова из тетраэдров. В насыщенном состоянии все шестнадцать свободных положений в решетке заняты молекулами H_2O , что приводит к стехиометрическому отношению 1 : 1 (ср. Шибольд, 208).

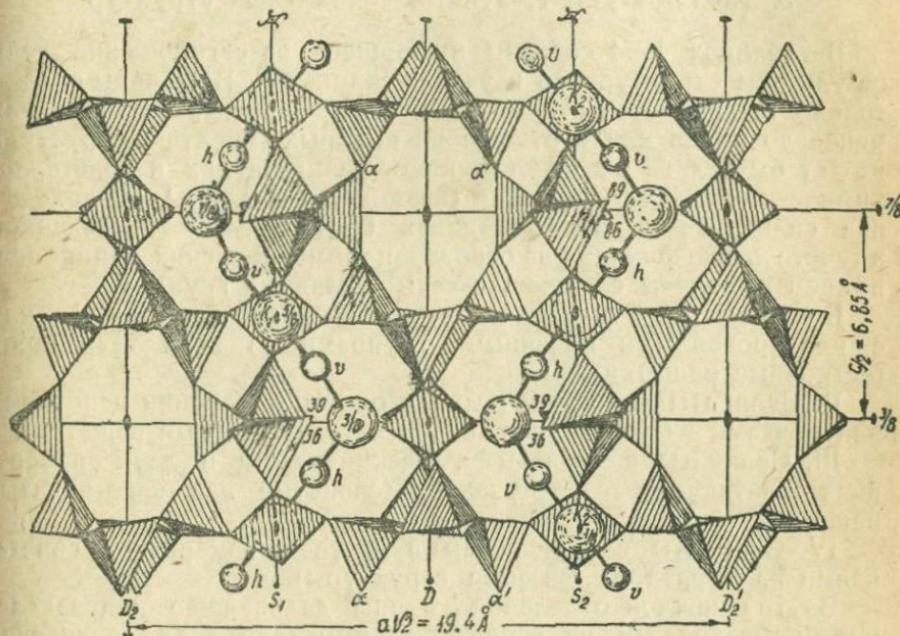


Рис. 60. Аналцим. Проекция части структуры [слева и справа от плоскости (110)^{3/8} через $D_2D'_2$ на рис. 59] на указанную плоскость. Обозначения те же, что на рис. 59. Сцепление со слоями тетраэдров, располагающимися спереди и сзади рисунка, осуществляется с помощью свободных вершин 36, 39; 89, 89 и идентичных им. Чертеж показывает винтообразное строение цепочек $Na-H_2O-Na-H_2O$ вокруг четверных винтовых осей S_1 , S_2 , параллельных оси с (молекулы и ионы, расположенные впереди оси обозначены через v , расположенные же позади оси через h). Основным повторяющимся структурным элементом структуры являются группы $(Si, Al)_{12}O_{24}$ с симметриею V.

К сожалению, до сих пор с достаточной точностью установлено строение лишь немногих цеолитов, и это не дает возможности однозначного установления взаимоотношений различных структур между собой, как то до некоторой степени уже сделано в отношении простейших решеток. В качестве общих положений можно считать несомненно установленным, что цеолиты являются пространственными остовами из тетраэдров,

¹ Оптические и морфологические эффекты при обезвоживании цеолитов весьма подробно рассмотрены Ринне в его ранней монографии (210)

[вязанными структурами, так что соотношение ($\text{Si} + \text{Al}$) : О у них всегда равно 1 : 2]. Повидимому все эти решетки характеризуются плоскостями скользящего отражения и винтовыми осями и гораздо ближе стоят к различным модификациям кремнезема SiO_2 , чем какие-либо другие силикаты (182). Как известно, в пользу этого родства говорят также и генетические соображения.

8. Таблицы установленных силикатных структур

В таблицах 1—4 собраны имеющиеся на сегодняшний день результаты структурного изучения силикатов. В таблицы попали только те силикаты, структура которых определена более или менее до конца или в отношении которых вероятная структура может быть дана на основании морфологических и кристаллохимических взаимоотношений (изоморфия и т. п.).¹ Расположение силикатов в этих таблицах соответствует проведенной в тексте классификации на основании геометрических принципов, причем выделены следующие четыре главные группы:

I. Силикаты с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ или с изолированными конечными группами из этих тетраэдров (островные решетки).

II. Силикаты с бесконечными в одном измерении цепочками или поясами из тетраэдров (цепочные и поясные решетки).

III. Силикаты с сетчатыми, бесконечными в двух измерениях сочетаниями из тетраэдров (слоистые или пластинчатые решетки).

IV. Силикаты с бесконечными в трех измерениях сочетаниями из тетраэдров (вязанные структуры).

Внутри каждой отдельной группы дальнейшее подразделение производится на основании симметрии этих сочленений тетраэдров и прежде всего в зависимости от общего кубического, гексагонального (либо тригонального) и тетрагонального плана структуры (либо соответствующих псевдосимметрий). Далее, — это в особенности относится к группе IV, — делается еще подразделение в зависимости от того, построены ли пространственные связи сочленением между собою отдельных цепочек или же отдельных плоских сеток.

Из рентгенографических данных в таблицах приведены: пространственная группа (пр. гр.), оси и углы элементарных ячеек (графы 5—7) и число молекул в элементарной ячейке.

К сожалению, данные в отношении происхождения, а также особенностей химизма разобранных силикатов, во многих случаях недостаточны, и точно так же степень точности найденных констант в зависимости от примененных методов весьма различна и часто не приведена вовсе. Тем, где в таблицах нет специальной оговорки, вообще можно ручаться за второй десятичный знак. Следует здесь же заметить, что чрезмерная точность измерений при колебании

¹ Структуры, для которых имеется полное определение всех параметров на основании рентгеновских интерференций, отмечены в таблицах звездочкой (*).

химического состава в смешанных кристаллах силикатов даже одного и того же происхождения обычно является бесцельной, если, конечно, при этом не ставится вопрос о морфотропическом эффекте в соответствующих изоморфных рядах смешанных кристаллов.

Точно так же не следует приписывать большого значения заданию пространственной группы при чрезвычайно широко идущем изоморфном замещении соответствующих ионов. Даже оставляя в стороне те случаи, когда кристаллический класс является неустановленным, либо имеет место кажущееся повышение симметрии за счет миметического двойникования, данные в отношении пространственной группы являются сомнительными в тех многочисленных случаях, когда имеет место взаимное замещение ионов с одинаковой рассеивающей способностью (например, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и т. д.) и (статистическое) распределение по каким-либо определенным кристаллографическим узлам.¹ В соответствии с этим часто возникающий вопрос, имеем ли мы дело со статистическим распределением посторонних ионов либо с упорядоченными, в значительном числе случаев, на основании чисто рентгенографических данных, может быть разрешен лишь с большим трудом, или не разрешается вовсе, примеры чего были приведены выше несколько раз. Далее следует считаться с тем обстоятельством, что положение очень легких ионов с малою рассеивающей способностью (например, Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , O^{2-} и т. д.) сравнительно с прочими ионами в решетке также не может быть установлено с достаточной точностью (в особенности, когда их мало). Присутствующие в решетке ионы OH^- либо F^- в отношении своей рассеивающей способности вполне тождественны с ионами O^{2-} , а также с молекулами H_2O , и все они могут быть различены между собой лишь после пересчета анализа на основании правил Паулинга, а также по изменению решетки в результате удаления H_2O при повышении температуры.²

До сих пор остается неясною роль водородного иона (H^+) в силикатах, а также способ его связи с анионным остовом. Во многих случаях весьма сильное поляризующее действие иона H^+ приводит к образованию ионов OH^{2-} , однако приходится также считаться с возможностью более симметрической связи в комплексах $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, которые с несомненностью установлены, например, в K_2HPO_4 . Непосредственное изоморфное замещение ионом H (либо H_2O) щелочных ионов, как то принималось многими аналитиками (Якоб, 24, 25, Госнер, 215 и др.), представляется в виде большого различия ионных радиусов невероятным, но нужно учитывать возможность вступления в решетку в этих случаях иона H^+ в виде аммониеподобных ионов гидрония (гидроксония) (OH_3^+), подобно тому, что мы имеем в структуре $(\text{H}_3\text{O})[\text{ClO}_4]$, для которого строение из ионов $[\text{ClO}_4]^{1-}$ и $[\text{H}_3\text{O}]^{1+}$ доказано Фольмером и Германом.

Недостаток места не позволил включить в таблицы также координаты и параметры отдельных атомов базисной группы. Все соответствующие данные, помимо оригинальных работ, можно найти в *Strukturbericht'e* (214). Автор пытался заполнить

¹ Бартом и Позняком для таких кристаллографических положений, которые одновременно замещаются различными сортами атомов, предложен термин *equipoints*. Следует впрочем заметить, что возможность такого статистического распределения была уже ранее предположена Тейлором (53a) и Шибольдом (208b).

² Весьма замечательно, что до сих пор ни в одном из исследованных природных силикатов не встречена группа OH , которая замещала бы O^{2-} в тетраэдрах вокруг Si . Это очевидно стоит в связи с большою неустойчивостью "гипотетических" кремнеземных кислот. От далеко идущего обобщения этого факта, следует однако безусловно отказатьься, поскольку, например, в синтетических силикатах мы имеем дело с совершенно другими угловыми образованиями, которые уже могут позволить заместить какую-либо часть ионов O^{2-} в тетраэдрах Si на OH^- либо F^- (Зейферт, 212, Ниггли и Бранденбергер, 14b).

этот пробел путем значительного увеличения числа рисунков, с помощью которых, он полагает, можно в большинстве случаев несомненно значительно глубже охватить сущность структуры, нежели с помощью простого приведения числовых данных.¹

Что касается отношений между предлагаемой классификацией силикатов, на основании чисто структурной точки зрения, с тою обычной до сих пор классификацией, которая строилась на химическом подходе, то уже во введении было указано на слабые стороны последней классификации и выяснены причины этих слабостей.

Общим мотивом структурной классификации, которая лучше всего выступает при сравнении² с классическою системою Дана (2), является непрерывное изменение отношения кислород: кремний (либо изоморфные с Si^{4+} ионы) при развивающемся процессе полимеризации и возникновении сочетаний из тетраэдров SiO_4 в порядке: острова, цепочки, слои, вязи. В основных чертах с подобной классификацией сходится установленное Ниггли (5) разделение силикатов прежде всего на простые и сложные; и далее — в зависимости от увеличивающегося числа гидроксильных групп либо молекул воды, хотя с чисто структурной точки зрения сейчас это разделение уже не представляется столь существенным.²

В общем группа I и ее подгруппы соответствуют типу ортосиликатов, группа II и ее подгруппы — метасиликатам, группа III и IV — полисиликатам прежней химической классификации, хотя в отдельных членах и наблюдаются значительные отклонения.

¹ Эти пространственные соотношения лучше всего могут быть представлены с помощью соответствующих хороших структурных моделей. Построение их для сколько-нибудь сложных структур, однако, чрезвычайно затруднительно и такие модели в массовом производстве до сих пор не встречаются. Фотографии и даже стереофотографии подобных структурных моделей также обычно не дают о них ясного представления. Ввиду этого автором сделана попытка изображения тетраэдрических столов с помощью штрихованных параллельных проекций по различным направлениям, и в каждой подобной проекции выделения наиболее существенных черт структуры.

² В последнее время Ниггли и Бранденбергер (14б) предложили общую систематику породообразующих силикатов, которая является как бы обращением использованного здесь синтетического принципа восхождения от более простых к более сложным. В этой новой классификации те безводные силикаты, которые встречаются наиболее часто, рассматриваются как „простирающаяся в бесконечность во все стороны практически с одним параметром вязь из полиэдров“. Наиболее простая вязь получается, если все полиэдры, необходимые для монолитности простирающейся в бесконечность вязи, оказываются тетраэдрами или тетраэдроподобными телами. Силикаты, содержащие OH либо H_2O , при этом рассматриваются как „расложение“ (как, например, слюды, хлориты, тальковые и каолиновые минералы) либо „расщепление“ (амфиболы, хризотит и т. п.) первоначальных вязей BO_4 („приспособление“ структур к более низким температурам и давлениям).

Отдельные подгруппы типов I—IV возникают путем закономерного микроструктурного внедрения посторонних групп в основные сочетания из тетраэдров — острова, цепочки, пояса, слои, вязи.

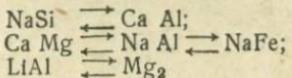
В тексте и таблицах подобные структуры выделены в „структуры внедрения“ (например, группа юмита, ставролит, топаз, канкринит, содалит, скаполит).¹

Внутри основных разделений, обусловленных характером сцепления между собою тетраэдров, силикаты, в особенности для типов I—III, распадаются на подклассы по способу координативного сцепления островов, цепочек, поясов и слоев с помощью располагающихся между ними металлических ионов. Уже во введении было указано, что подробную систематику удобно производить по координационному числу этих ионов, как то принято в обычной систематике чисто координационных решеток (Гольдшмидт, 15, Ниггли, 13, 14, Паулинг, 35/36, Ниггли и Бранденбергер, 14а, б, Лавес, 46, Новацкий, 213, и др.). Это разделение соответствует — в противоположность предложенной недавно Нарай-Шабо (51) группировке² по химической валентности — новейшим взглядам, принимающим, что большинство неорганических структур основывается исключительно на координативном принципе связи. Величина ионных радиусов и в особенности отношение радиусов катион: анион являются определяющими при выборе координации. Величина ионного заряда отступает на второй план, поскольку она может быть скомпенсирована: частично за счет соответствующего изоморфного замещения анионов, например, вместо O^{2-} могут быть поставлены OH^- , F^- , частично же путем одновременного замещения какого-либо Si^{4+} внутри вязи на Al^{3+} при замещении Ca^{2+} на Na^+ , Mg^{2+} на Li^+ и т. д. с условием соблюдения при этом правил Паулинга (Гольдшмидт, 15б, Махачки 32/181).³

¹ Нарай-Шабо в своей систематике называет эти решетки „основными“ (щелочными) членами фундаментальных форм*. В строго геометрической классификации подобное обозначение однако не представляется соответствующим сути дела.

² Попытка связать с понятием нормальной химической валентности указанные геометрические способы разделения силикатных структур в системе Нарай-Шабо приводит к многочисленным недоразумениям: с одной стороны, у него получаются типы, совершенно не встречающиеся в природе, с другой, такие близкие структуры, как берилл и кордиерит, отрываются друг от друга. В результате разделение по валентности оказывается возможным провести систематически лишь в пределах группы I (ортосиликаты), поскольку в ней почти не приходится считаться с изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} .

³ Таков, в частности, структурнохимический смысл давно замеченного аналитиками „сопряженного замещения“ друг другом кристаллохимически эквивалентных пар



(Ниггли, Госнер, Куниц, см. также 181).

ТАБ

Минерал	Хим. формула	К. ч.	Пр. гр.	\AA	\AA
---------	--------------	-------	---------	--------------	--------------

1a. Гексагональные, ромбоэдрические и

<i>Группа фенакита</i>					
*Фенакит	Be_2SiO_4	4,4	C_{3i}^2	7,68 ₄	
*Виллемит	Zn_2SiO_4	4,4	C_{3i}^2	8,69	
Трустит	$(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$	4,4	C_{3i}^2	$\alpha = 107^\circ 45'$	
Диоптаз	H_2CuSiO_4	4,4	C_{3i}^2	$\alpha = 108^\circ$	8,8 ₁
<i>Группа оливина</i>					
Форстерит	Mg_2SiO_4	6,6	V_h^{16}	4,77	10,26
*Оlivин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	6,6	V_h^{16}	{ 4,84 4,95	10,40 10,21
Фаялит	Fe_2SiO_4	6,6	V_h^{16}	4,80	10,59
*Монтичеллит	MgCaSiO_4	6,6	V_h^{16}	4,81 ₅	11,08

1b. Гексагональные и псевдогексагональ

<i>Группа клиноюми- та</i>						
*Норбергит	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg (F, OH)_2$	6,6	V_h^{16}	4,70		10,2
*Хондродит	$2Mg_2SiO_4 \cdot Mg (F, OH)_2$	6,6	C_{2h}^5	4,73 ₃		10,27
					$\beta = 109^\circ 02'$	
*Юмит	$3Mg_2SiO_4 \cdot Mg (F, OH)_2$	6,6	V_h^{16}	4,73 ₈		10,23

ЛИЦА 1 эдрами [SiO] (островные решетки)

ПСЕВДОГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ОСТРОВНЫЕ СТРУКТУРЫ

6	ок. 2,97	7,5—8	14,1	1,654	0,016	+	{1120}	из. 1
6	3,89—4,18	5,5	21,8	1,693	0,019	+	{0001}	з. 1
6	3,89—4,29	ок. 6	21,1			+	{1120}	з. 1
			20,07	1,69				
5,99	4	3,216	6—7	18,3	1,651	0,035	+	{010} x., {100} H3. ²
6,10								
5,985	4	3,2—3,6	7—6	19,2	~1,68	0,036	±	{010} x., {100} H3. ²
6,16	4	4,34	6—7	19,6	1,877	0,051	—	{010} x., {100} H3. ²
6,37	4	3,12—3,27	5—6	21,3	1,646	0,014	+	³

ные островные структуры внедрения

8,72	4			17,4				
7,87	2	3,1—3,2	6—6,5	18,10	1,62	0,032	+	{001} 3.
20,86	4	3,1—3,2	6—6,5	18,10	1,60	ok. 0,038	+	{001} 3.

Минерал	Хим. формула	К. ч.	Пр. гр.	\AA a_0	\AA b_0
*Клиноюмит	$4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$	6,6	C_{2h}^5	4,74 ₅	10,27 $\beta' = 100^\circ 50'$
*Топаз	$\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_4$	6,6	V_h^{16}, C_{2v}^9	4,64 ₁	8,78 ₃

2a. Кубические и псевдокубические

*Кианит	$(\text{AlOAl})\text{SiO}_4$	6,6	C_i^1	7,09	7,72
<i>Группа граната</i>				$\alpha = 90^\circ 05\frac{1}{4}'$	$\beta = 101^\circ 02'$
*Пироп	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,6	O_h^{10}	11,510	
Альмандин	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,6	O_h^{10}	11,497	
Спессартин	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,6	O_h^{10}	11,603	
Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	8,6	O_h^{10}	11,840	
Уваровит	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	8,6	O_h^{10}	11,950	
Топазолит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	8,6	O_h^{10}	12,026 \pm 0,003	
*Эвлитин	$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9 или 6	T_d^6	10,272 \pm 0,004	

2b. Кубические и псевдокубические

*Титанит	$(\text{CaOTi})\text{SiO}_4$	7,6	C_{2h}^6	6,55	8,70
					$\beta = 119^\circ 43'$
*Ставролит	$2\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$	6,6,4	$V_h^{11} ? V_h^{17}$	{ 7,84 7,82 7,81	16,52 16,82 16,59

Продолжение таблицы 1

A c_0	z	s	Твердость по Моосу ¹⁾	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Оптическ. характер	Спайность
13,6 ₈	2	3,1—3,5	6—6,5	18,18	1,670		+	{001} з. ⁴
8,37 ₈	4	3,4—3,6	8	14,25	1,61—1,63	0,0104— 0,0081	+	{001} искл. ⁵

ЧЕСКИЕ ОСТРОВНЫЕ СТРУКТУРЫ

5,56	4	3,56—3,67	4,5—7	15,05	1,722	0,012	—	{100} искл., {010} x. ⁶
$\gamma = 105^\circ 44^{1/2}'$								
	8	3,732	7,5	15,8	1,814		{110}	из. ⁷
	8	4,235	7—7,5	15,8	1,767		{110}	
	8	4,197	7—7,5	16,3	1,804		{110}	
	8	3,605	6,5—7	17,3	1,747		{110}	
	8	3,858	7,5—8	17,8	1,870		{110}	
	8	$3,871 \pm 0,02$		18,1	1,895		{110}	
	4	6,83	4,5—5	22,5			{110}	из. ⁷

островные структуры внедрения

Минерал	Хим. формула	К. ч.	Пр. гр.	\AA a_0	\AA b_0
---------	--------------	-------	---------	-----------------------	-----------------------

За. Тетрагональные и псевдотетра

*Силлиманит	Al[AlSiO ₅]	6,4	V_h^{16}, C_{2v}^9	7,43	7,58
*Андалузит	Al ₂ [Al ₂ Si ₂ O ₁₀]	6,5	V_h^{12}	7,90	7,90
*Циркон	ZrSiO ₄	8	D_{4h}^{19}	{ 6,58 6,60}	

Зб. Тетрагональные и псевдотетра

*Везувиан	Ca ₁₀ Al ₄ (Mg,Fe) ₂ (OH) ₄ [Si ₉ O ₃₄]	8,6,6	D_{4h}^4	15,63	15,63
-----------	---	-------	------------	-------	-------

Зс. Силикаты с конечным числом

*Тортвейтит	(Sc,Y) ₂ [Si ₂ O ₇]	6,6	C_{2h}^3	6,56	8,58
*Гемиморфит	Zn ₄ (OH) ₂ [Si ₂ O ₇]H ₂ O	4,4	C_{2v}^{20}	8,38	10,70
*Бенитоит	BaTi[Si ₃ O ₉]	6,6	D_{3h}^2	{ 6,62 6,60 ± 0,01}	
*Берилл	Al ₂ Be ₃ [Si ₆ O ₁₈]	6,4	D_{6h}^2	9,21	

¹ Брэгг и Захариасен (58, 59), Готфрид (56); ² Брэгг и Браун (60); ³ Браун Шабо (65), Тейлор и Джексон (64), Кардоzo (76); ⁴ Менцер (68, 75); ⁵ Захария- (80, 82). Гей и Тейлор (83); ¹¹ Вегард (70), Бинкс (71), Выков и Гендрикс (73); ¹⁵ Брэгг и Вест (93).

Продолжение таблицы 1

A c_0	z	s	Твердость по Моосу	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Оптический характер	Спайность
---------------------	-----	-----	-----------------------	-------	-----------	-----------------------	------------------------	-----------

гональные островные структуры

5,74	4	3,03—3,24	6—7,5	16,2	1,660	0,021	+	{010} искл. ¹⁰
5,55	2	3,1—3,2	7—7,5	17,4	1,640	0,009	—	{110}, {100} х. ¹⁰
5,93	4	4,71	7—7,5	16,0	ок. 1,924	0,0592	+	{110} н. с. ¹¹
5,88								

гональные структуры внедрения

11,83	4	3,3 3,45	6,5	19,0	1,725	0,0049	—	{110} х., {100} н. з.
-------	---	----------	-----	------	-------	--------	---	-----------------------

связанных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$

4,74	2	3,55—3,57	6—7	18,4				{110} д. х. ¹²
$\beta = 103^\circ 08'$								
5,11	4							
4,86	1	3,64—3,67						
$9,71 \pm 0,01$	2	3,73	6—6,5	20,4				{10\bar{1}\bar{1}} н. з. ^{12, 13}
9,17	2	2,63—2,80	7,5—8	18,8	1,574	0,005		{0001}-н. с. ¹⁵

и Вест (62); ⁴ Тейлор и Вест (63); ⁵ Паулинг (79), Альстон и Вест (78); ⁶ Нарайисен (67); ⁸ Кардозо (76), Нарай-Шабо (77), Шибольд и Кардозо (66); ¹⁰ Тейлор Госнер (90), Захариасен (87); ¹³ Валетон (91), Захариасен (92); ¹⁴ Ито и Вест (88),

ТАБЛ
Силикаты с бесконечными цепоч-

Минерал	Хим. формула	К.ч.	Пр.	\AA a_0	\AA b_0	\AA c_0
1. Псевдотетрагональ						
<i>Группа пироксенов</i>						
Тип а						
α^* Эйстатит	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	6,6	V_h^{10}	18,20	8,86	5,20
Бронзит	(Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	6,6				
Гиперстей	MgFe[Si ₂ O ₆]	6,6				
Тип б						
β^* Клиноэнстатит	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]		$C_{2h}^6?$			
* Сподумен	LiAl[Si ₂ O ₆]		C_{2h}^6	9,50	8,30	5,24
γ Родонит	Mn ₂ [Si ₂ O ₆]	6,6?	C_i^1	7,77	12,45	6,74
Фоулерит	(Mn, Fe, Zn, Ca) ₂ [Si ₂ O ₆]	6,6?		$\alpha = 85^\circ 10'$	$\gamma = 111^\circ 29'$	
Тип в						
β^* Диопсид	CaMg[Si ₂ O ₆]	8,6	C_h^6	9,71	8,89	5,24
Геденбергит	CaFe[Si ₂ O ₆]	8,6				
Шеферит	Ca(Mg, Fe, Mn)[Si ₂ O ₆]	8,6				
Авгит ¹	Ca(Mg, Fe, Al)[Si ₂ O ₆]	8,6				
Эгирин, акмит	[(Si, Al) ₂ O ₆]					
Жадеит	NaFe[Si ₂ O ₆]	8,6				
γ Волластонит ²	NaAl[Si ₂ O ₆]	8,6				
Бустамит	Ca ₂ [Si ₂ O ₆]					
Пектолит ³	(Ca, Mn) ₂ Si ₂ O ₆					
Бабингтонит	Ca ₃ Fe[Si ₃ O ₈] ^{III}					
2. Псевдогексагональ						
<i>Группа амфиболов</i>						
Тип а						
α^* Антофиллит ⁴ (23,87% MgO)	(Mg, Fe) ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	6,6	V_h^5	18,52	18,03 ₇	5,27
β Купферит	Mg ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	6,6		9,7	17,8	5,25
Куммингтонит ⁵ (11,62% MgO)	(Mg, Fe) ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	6,6	C_{2h}^3	9,57 ₂	18,22	5,33 ₄
Грюнерит (3,92% FeO)	Fe ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	6,6		9,4	17,9	5,27

Происхождение: ¹ Борислав (Богемия); ² Чиапаз (Мексика); ³ Гиллебек (Осло); ⁴ Уоррен и Биско (98); ⁵ Госнер и Брюкль (103); ⁶ Уоррен и В. Л. Брэгг (97), и Модель (100), Иогансон (106); ¹² Иогансон (106).

α = ромбический, β = моноклинный, γ = триклинный типы.

И ЦА 2
ками или поясами из тетраэдров [SiO₄]

β	z	s	Твердость по Моосу	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Оптическ. характер	Спайность
ные цепочечные структуры								
90°	8 _z	{ 3,18 3,39 }	5,5	17,4	1,651	0,008	+	{ 110 } в.с. ⁶
		3—3,5 3,4—3,5	4—5 5—6		1,66—1,68 ~ 1,69—1,73	0,010 0,012—0,015	±	{ 010 } в.с.
69°40'	4	3,28?		16,2	1,654 1,666	0,009 0,016	+	{ 110 } в.с. ⁷
94°04'	2	3,4—3,7	5—6		1,740	0,011	—	{ 110 } { 1\bar{1}0 } в.с. ⁸
103°					1,730	0,011	+	{ 110 } x. { 1\bar{1}0 } в.с. ⁹
74°10'	4	3,27 около 3,5—3,58 ок. 3,35	5—6 5—6 5—6	18,1	1,671 1,744	0,030 0,019	+	{ 110 } в.х. ⁹
				ок. 1,7	0,020—0,030	?		{ 110 } з. ¹⁰
		ок. 3,5 ок. 3,2	6—6,5 6,5—7		1,799 1,658	0,050 0,013	—	{ 110 } з. ⁷
95°16'	3			21,1				
		2,8—2,99	4—5		ок. 1,63	0,012—0,015	—	{ 100 } { 001 } ⁷
95°10'	2	2,73—2,86	5	20,1				{ 100 } { 001 } в.с. ⁷
93°48'	2?	3,4	5—6	?	1,730	0,035	+	{ 110 } { 1\bar{1}0 } ¹⁰
ные поясные структуры								
90°	4	~ 3,17		18,3	1,653	ок. 0,025	+	
90°	2			19,3	ок. 1,630	ок. 0,021	+	
102°08'	2	3,27		19,3	1,684	0,036	±	
	2	3,56		ок. 19,3	1,697	0,045	—	

Эдвардс (Нью-Йорк) и Фалун; ⁵ Уттерсвик. Литература: ⁶ Уоррен и Модель (100); Выков, Мервин, Вашингтон (94), Аминов (95); ¹⁰ Госнер и Мусгнуг (96); ¹¹ Уоррен

Минерал	Хим. формула	К.ч.	П. р. груп па	\AA a_0	\AA b_0	\AA c_0
2. П с е в д о г е к с а г о н а л ь н ы е						
Т и п ь						
β * Тремолит ¹ (31,57% MgO)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	8,6	C_{2h}^3	9,78	17,8	5,26
* Грамматит ² (28,13% MgO)	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{OH})_2$ [Si_8O_{22}]	8,6	C_{2h}^3	9,83	18,05	5,26 ₄
Активолит (9,8% MgO)	$\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_5(\text{OH})_2$ [$\text{Si}, \text{Al}_8\text{O}_{22}$]	8,6	C_{2h}^3	9,91	18,5	5,36 ₁
Глаукофан ³ (18,41% MgO)	$\text{Na}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3$ [Si_8O_{22}] ($\text{OH})_2$	8,6		9,8	17,9	5,27 ₁
Рибекит (0,27% MgO)	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	8,6	C_{2h}^3	9,72	17,89	5,37
Арфнедсонит (имеринит)	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3$ · $(\text{Al}, \text{Fe})_3[(\text{Si}, \text{Al})_8$ $\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	8,6	C_{2h}^3	9,88	18,10	5,31
Роговая обманка обыкновенная	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3$ · $(\text{Al}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ti})_8$ $\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	8,6?		9,87	18,31	5,33
Роговая обманка базальтовая	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3$ · $(\text{Fe}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ti})_8$ $\text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	8,6?	C_{2h}^3	9,94	18,38	5,36
Керсунит						
Баркевикит						
Оссанит						
γ Энгматит Коссирит	$\sim \text{FeTiO}_3 \cdot 6\text{SiO}_3\text{Fe}_8$		C_{2h}^3	20,03	29,7	10,6 ₁
				18,3	18,3	10,6 ₁
				$\alpha = 96^\circ 30'$	$\gamma = 113^\circ 30'$	
2b. П с е в д о г е к с а г о н а л ь н ы е						
Хризотил ³ (серпентин)	$\text{Mg}_8(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$	6,6	.	14,66	18,5	5,33

¹ Нью-Йорк; ² Кавельторп; ³ Церматт; ⁴ Уоррен (110); ⁵ Иогансон (106); ⁶ Госбергер; ⁹ Уоррен и Брэгг (126).

Продолжение таблицы 2

β	z	s	Твердость по Моосу	V	n_3	$n_\gamma = n_\alpha$	Оптический характер	Спайность
поясные структуры								
106°02'	2	3,027	5—6	18,3	1,616	0,024	—	4
104°28'	2	3,047	5—6	18,8	1,633	0,024	{110} искл.	5
105,36'	{2 2}	{3,302	5—6	19,8	ок. 1,67	0,019	—?	{6 5}
104,10'	2	3,085	6—6,5	18,8	ок. 1,616	0,021	—	{110} с.
		3,37	6—6,5	19,2	1,693			{110} с.
105°45'	2	3,02	6		1,650	0,015	?	{110} с. {010} з.
105°45'		~3,227	5—6	19,8	1,65—1,69	ок. 0,024		{110} искл.
105°45'		3—3,47	5—6		1,65—1,73	0,02—0,07		{110} искл.
105°45'		3,336			1,730	0,068		6
105°45'		3,330			1,697	0,021		7
107°34'								8
96°30'		3,7—3,8	5—6			слаб.		{(110) 3. (110) 3.}
поясные структуры внедрения								
93°16'	4	2,2—2,6	2,5—4	20,0	1,512	0,014	+?	{100} з.

нер, Мусгнуг и Шпильбергер (102, 107); ⁷ Госнер и др. (107); ⁸ Якоб и Бранден-

ТАБЛИЦА
Силикаты с плоскими сетками из

Минерал	Хим. формула	К. ч.	Пр. гр.	$\frac{\text{Å}}{a_0}$	$\frac{\text{Å}}{b_0}$
---------	--------------	-------	---------	------------------------	------------------------

1. Псевдогексагональные слоистые решетки					
<i>Группа талька</i>					
Пирофиллит	$\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$				
Тальк	$\text{Mg}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$				
<i>Группа слюд</i>					
*Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	{ 5,17 5,18	8,94 9,02
Лепидолит ¹	$\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_2\text{F}_2[\text{Si}_3\text{Al}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,20	8,95
Флогопит ²	$\text{KMg}_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,32	9,21
Биотит ³	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,30	9,21
Циннвалльдит ⁴	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li})(\text{F}, \text{OH})_2[\text{Si}_3\text{Al}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,26	9,07
Парагонит	$\text{NaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$				
<i>Группа хрупких слюд</i>					
Маргарит ⁵	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,12	8,90
Хлоритоид	$\text{FeAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$				

2. Псевдогексагональные

2. Псевдогексагональные слоистые структуры внедрения					
<i>Группа хлоритов (ортоклориты)</i>					
Хлорит (рипидолит)	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	6,6	C_{2h}^3	{ 5,2 5,3	9,2 9,3
Серпентин (антиторит)	$\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	6,6			
Пенник ⁶					
Лейхтенбергит ⁷					

ТАБЛИЦА
тетраэдроф [SiO₄] (Слоистые решетки)

$\frac{\text{Å}}{c_0}$	β	z	s	Твердость по Моосу	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Оптич. характеристика	Спайность
ные слоистые решетки									
20,12	98°36'	4	2,78—3,00	2,0—2,5	19,3	1,58—1,61	0,035—0,045	—	{001} искл. ⁹
20,04	95°30'	4	2,78—3,00	2,0—2,5	19,3	1,58—1,61	0,035—0,045	—	{001} искл. ⁹
слойные структуры внедрения									
19,46	103°48'	4	2,99—3,08	3,5—4,5	18,2	1,643	0,013	—	{001} с ⁹
			3,52—3,57	6,5	—	ок. 1,735	0,010	+	{001} з. х.
14,3	96°50'	2	2,78—2,96	1—2	19,3	1,550	0,009	+	{001} искл. ¹⁰
14,4	96°50'	2	2,2—2,6	2,5—4	1,570	0,011	—	{001} искл.	
14,3	96°50'	2	2,61—2,77	2—2,5	19,3	1,578	0,003	±	{001} искл. ¹⁰

Минерал	Хим. формула	К. ч.	Пр. гр.	\AA a_0	\AA b_0
Грошауит ⁸					
Клинохлор					
Амезит	(Mg, Fe) ₄ Al ₂ (OH) ₈ [Al ₂ Si ₂ O ₁₀]	6,6			
<i>Группа каолина</i>					
*Каолин ^{8в}	Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]	6,6	C_s^4	5,14	8,90

3. Тетрагональные и псевдотетра

*Апофиллит ¹⁰	[K (H ₂ O) ₈] (F, OH) Ca ₄ [Si ₈ O ₂₀]	8,7	D_{4h}^6	9,00 12,71	9,00 12,71
<i>Группа мелилита</i>					
*Геленит	Ca ₂ [Al ₂ SiO ₇]	8,8	V_d^3	7,69	7,69
Мелилит	Ca ₂ [(Mg, Al) (Si, Al) ₂ O ₇]	8,8	V_d^3	7,84	7,84
*Акерманит	Ca ₂ [MgSi ₂ O ₇]	8,8	V_d^3	7,73	7,73
*Гардистонит	Ca ₂ [ZnSi ₂ O ₇]	?	V_d^3	7,86	7,86
Мелинофан	(Ca, Na) ₂ [Be (Si, Al) ₂ (O, F) ₇]		V_d^3	7,83	7,89
Лейкофан	(Ca, Na) ₂ [BeSi ₂ (O, OH, F) ₇]				

¹ Магаритра; ² Амбатоабо; ³ Чебаркул; ⁴ Цинвалльд; ⁵ Честер; ⁶ Цермат
 Майн (4SiO₂·2Al₂O₃·7MgO·6H₂O (133); ^{8в} Бруклин; ⁹ Моген (116), Паулинг (117),
¹¹ Тейлор и Нарай-Шабо (130); ¹² Госнер и Краус (129); ¹³ Рааз (136) (синтет.),
¹⁷ Захариасен (139). ** Учитывая также кислород из H₂O.

Продолжение таблицы 3

$\frac{A}{c_0}$	β	z	s	Твердость по Моосу	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Оптич. характерист.	Спайность
42,0				2,65—2,78	2—2,5	1,586	0,011	+	{001} искл. ¹⁰
				2,71	2,5—3	1,597	0,015	+	{001} искл.
14,51	$\left\{ \begin{array}{l} 100^\circ 12' \\ -101^\circ 40' \end{array} \right\} 2$	2	2,609	1—2		$1,564 \pm 0,002$	0,006	—	{001} с. ^{10b}

гональные слоистые структуры

15,8 15,86	90° 90°	2 4	2,3—2,4 ,	4,5—5 ,	32,0 (22,8) **	1,534	0,001	±	{001} искл. ¹¹ {111} х. ¹²
5,10	90°	2	3,048	5—6	22,6	1,639	0,011	—	{001} х. з. ¹³
		2	2,944	5—6		1,631	0,007	—	{001} х. ¹⁴
5,01 5,09	90°	2	2,9—3,1	5—6	22,5	ок. 1,63	0,019	+	{001} х. з. ¹⁵
		3,396	3—4	21,8	±			{110} нз. ¹⁶	
4,99	2	3,0	5—5,5	ок. 1,61	ок. 1,591	0,027	—	{001} з. ¹⁷	
		2,96	5,5—6					{001} с.	

$(8\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{MgO} \cdot 10\text{H}_2\text{O})_7$ —Мидонги ($7\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MgO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); * Картер Джексон и Вест (118); ¹⁰ Моген (119), Пауллинг (120); ^{10b} Пауллинг (120), Грунер (123); геленит; ¹⁴ Уоррен (134); ¹⁵ Госнер и Мусгнуг (133); ¹⁶ Уоррен и Траутц (135);

ТАБЛИЦА
Силикаты с бесконечными в 3-х измерениях

Минерал	Хим. формула	Сингония	Пр. группа	a_0 в ангстреме	b_0		
1a. Гексагональные и псевдогексагональные вязи							
Группа тридимита	[SiO ₂]	гекс.	D_{6h}^4 ?	5,03			
				10,06 **	17,45		
β-тридимит		ромб. ?	пс. гекс.	9,9	17,1		
Группа нефелина							
*Нефелин	[Si _{4-n} Al _n O ₈]·(Na,K, _{1/2} Ca) _n	гекс.	C_6^6 ?				
	$n = 1,66 - 2$			9,87			
				9,95			
	$n \sim 2$			10,09			
				10,05			
	(Na ₂ ,Ca) [Y ₂ Si ₂ O ₈]			9,95			
				9,95			
	„Нефелины“ средними землями (синтетич.)			10,1			
				27,01			
Группа калиофилита	[Si _{4-n} Al _n O ₈]·(K,Na) _n		C_6^6 ?	27,01			
				10,41			
1b. Гексагональные и псевдогексагональные остовы из шестерными							
Группа канкринита и дэвина							
Смешанные кристаллы из:	[Al _{3n} Si _{12-3n} O ₂₄]·(Na,K) _p Ca _q (SO ₄ ,CO ₃) _x		D_{6h}^4 , C_6^6 ?	12,60			
	Cl _y при $n=1-2$ и $p+2q=2x+y+3n^{25}$			12,75			
канкринита	[Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·Na ₆ Ca ₂ (CO ₃) ₂	гекс.		12,80			
дэвина	[Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·Na ₆ Na ₂ (C ₂ ,SO ₄)						

ТАБЛИЦА 4
группами тетраэдров (вязаные структуры)

c_0 макс	z	Уд. вес (21°)	Твер- дость по Моосу	V_0	π_B	$\pi_T - \pi_A$	Оптическое характеристик	Слайдность
из тетраэдров (с замкнутыми шестерными кольцами)								
8,22 ¹	4	2,30						
8,22 ²	32							
16,3 ³	64	2,32	7	21,5	1,475	0,004	+	{1010} нз.
2,631—2,637								
8,38 ⁴	4							
8,36 ⁵	4	2,620						
8,49 ⁶	4	2,55—2,65	5,5—6					
8,43 ⁷	4							
8,42 ⁸	4							
8,42 ⁹	4	2,619						
8,51 ¹⁰	4	2,65						
8,59 ¹¹	27	2,598						
8,59 ¹²		2,602						
8,70 ¹³	4	2,58	6					
8,80 ¹⁴								
8,93 ¹⁵	4	3,92						
8,85 ¹⁶	4							
тетраэдров со внедренными молекулами (с замкнутыми кольцами)								
5,18 ¹⁷	1	2,45	> 5	29,5 ²⁴	1,5244	0,0289	—	{101} д. с.
5,10 ¹⁸				30,0				{1120} х.
5,35 ^{19,20}	1	2,4	6	31,7	1,515	0,004	+	{1010} в. с.
								{0001} с.

** Ортогексагональн.

Минерал	Хим. формула	Сингония	Пр. группа	a_0 в ангстреме	b_0
---------	--------------	----------	------------	----------------------	-------

1с. Гексагональные винтовые структуры

<i>Группа кварца</i>					
* α -кварц	{	[SiO ₂]	гекс.	D_6^4	5,01
* β -кварц	}		триг.	D_3^4	4,89 4,903

2а. Кубические и псевдокубические

<i>Группа кристобалита</i>					
* α - кристобалит	{	[SiO ₂]	куб.	$O_h^7 (T^4)$	7,12
β - кристобалит	}		пс. куб.		
<i>Группа карнегита</i>					
* α - карнегит	{	[Al ₂ Si ₂ O ₈] Na ₂	куб.	T^4	7,37
β - карнегит	}		трикл.		

2б. Кубические и псевдокубические остовы

<i>Группа содалита</i>						
		[Al] _{3n} Si ₁₂ - 3nO ₂₄] · Na _p Ca _q (SO ₄) _x Cl _y при $n = 1 - 2$, $p + 2q = 2x + y + 3n$				
* Содалит	Компоненты	[Al ₆ Si ₆ O ₂₄] (Na ₆ Cl ₂)	куб.	T_d^1, T_d^4	8,89; 8,85 8,87 8,81	
					8,85 ± 0,04	
Гаюин		[Al ₆ Si ₆ O ₂₄] (Ca ₄ SO ₄)	"	T_d^1	9,08; 9,15 9,11	

Продолжение таблицы 4

σ_0 мак	z	Уд. вес (21°)	Твер- дость по Моссу	V_0	n_B	$n_T - n_A$	Опт. хар.	Спайность
-------------------	-----	------------------	----------------------------	-------	-------	-------------	--------------	-----------

(с незамкнутыми шестерными кольцами)

5,47 ²¹	3	< 2,65		21,3	1,5328	0,0076	+	отсутств.
5,38 ^{22,23}	3	2,65	7	18,7	1,544	0,009	+	отсутств.

с кие вязи из тетраэдров

	8	2,21		22,5		изотроп.		26
		2,33	6—7		1,487	0,002	—	27
	4			24,4		изотроп.		28
		2,513		ок. 1,53		0,005	—	29

из тетраэдров с молекулами внедрения

				29,0				30
		2,136	5,5—6		1,483	изотроп.	{110} д. с. 31	32, 33
1	2,3—2,5	5—6	31,4	1,496				34, 35

Минерал	Хим. формула	Сингония	Пр. группа	a_0 в ангстреме	b_0
* Нозеан	$\left[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \right] (\text{Na}_8\text{SO}_4)$	куб.	T_d^1	{ 9,13 9,04	
Ультрамарин	$\left[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \right] \text{Na}_8\text{S}_2$	"	$T_d^1 ?$	9,06	
	Ультрамарин с 46% Ag Пента - <i>n</i> - бутил- серебряный ультра- марин	"		8,93	
		"		9,4	
<i>Группа гельвина</i>					
Гельвии	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \\ \cdot (\text{Mn, Fe, Zn})_8\text{S}_2 \end{array} \right\}$	"	$T_d^4 (T_d^1)$	{ 8,19 8,525 8,25	
Даналит	$[\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot$ $\cdot (\text{Zn, Mn, Fe})_8\text{S}_2$	"	$T_d^4 (T_d^1) ?$		

За. Тетрагональные и псевдотетраго-

<i>Группа полевого шпата</i>	$[\text{Al}_{2n}\text{Si}_8 - 2n\text{O}_{16}] \cdot$ $\cdot (\text{Na, K})_{2(2-n)} \cdot$ $\cdot (\text{Ca, Ba})_{2(n-1)}$ $n = 1-2$	трикл. (пс.-мон.)	$C_i^1 (C_{2h}^3)$	13,24 $\alpha = 90^\circ$	13,07 $\beta = 99^\circ 42'$
* Адуляр		"			
* Санидин	$[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] (\text{K, Na})_2$	"		12,92 90°	12,92 $99^\circ 20'$
Микроклин		"	C_i^1	13,16 $90^\circ 03'$	13,00 $99^\circ 27'$
Гиалофан	$[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] (\text{K}_2, \text{Ba})$	"	$C_i^1 (C_{2h}^3)$	13,06 90°	12,92 $100^\circ 23,5'$

Продолжение таблицы 4

нальные вязи из тетраэдров

8,61 ⁴⁶ $\gamma = 90^\circ$	2,567		23,0	1,523	0,006	—	{ {001} c. {010} д. с. {110} нз. }
8,42 ⁴⁷ 90°	4 2,556	6—6,5	21,7	1,525	0,0053	—	{ {001} c. {010} д. с. }
8,445 ⁴⁸ $90^\circ 01,5'$	2,54—2,57		22,3	1,523	0,006	—	{ {110} з. {110} нз. }
8,505 ⁴⁹ 90°	2,801		22,0	1,545	0,005	—	{ {001} c. {010} e. }

Минерал	Хим. формула	Сингония	Пр. группа	a_3 в ангстрем	b_0
---------	--------------	----------	------------	---------------------	-------

За. Тетрагональные и псевдотетра

Плагиоклазы	*Альбит	Na ₂ [Al ₂ Si ₆ O ₁₆]	трикл.	C_i^1	13,10 91°51'	13,00 97°45'
	Олигоклаз	Смешанные кристаллы из альбита и аортита	"		12,90 89°55,5'	12,90 98°07'
	Лабрадор		"		13,01 90°05,5'	12,91 98°35'
	*Аортит	Ca[Al ₄ Si ₄ O ₁₆]	"		12,89 88°48'	12 895 98°43'
Группа данбурита						
*Данбурит		Ca[B ₂ Si ₂ O ₈]	ромб.	V_h^{16} ?	8,75	8,01

3b. Тетрагональные и псевдотетрагональные струк

Группа скаполита						
	Смешанные кристаллы из	[Al _{6n} Si _{24-6n} O ₄₈] · Ca _{4p} Na _{4q} (SO ₄ , CO ₃) _x Cl _y при 8p+4q=2n+ +2x+y ⁴	тетр.?			
*марказита		[(Al, Si) ₂₄ O ₄₈] · Na ₈ (Cl, CO ₃ , SO ₄)	"	C_{4h}^5, C_4^5, S_4^2 $(C_{4h}^5), C_4^2,$ C_{4h}^4, C_4^3 ?	12,27 12,21 12,09 ± $\pm 0,006$	
*мейонита		[(Al, Si) ₂₄ O ₄₈] · Ca ₈ (Cl, CO ₃ , SO ₄) ₂	"		12,19 ± $\pm 0,010$	

Продолжение таблицы 4

c_0 м а х	z	Уд. вес (21°)	Твер- дость по Моосу	V_0	n_β	$n_T - n_\alpha$	Опт. хар.	Спайность
----------------	-----	------------------	----------------------------	-------	-----------	------------------	--------------	-----------

Гональные вязни из тетраэдротов

8,235 ⁵¹ $93^{\circ}19'$	4	2,626	6—6,5	21,6	1,534	0,009	+	{001} с. {010} в. х. {110} з.
8,155 ⁵² $93^{\circ}27'$	4	2,647	6—7	21,0	1,5431	0,008	—	
8,235 ⁵³ $93^{\circ}49'$	4	2,697	5—6	21,4	1,557	0,008	+	
8,185 ⁵⁴ $94^{\circ}18'$	4	2,761	6—6,5	21,0	1,5837	0,010	—	
7,72 ⁵⁵	4	2,95—3,02	7	16,9	1,6340	0,0037	—	{001} и з.

Туры из тетраэдротов с внедренными молекулами

7,66 ⁵⁶								
7,65 ⁵⁷								
7,619 \pm $\pm 0,006^{58}$	1	2,650		23,7	1,5750	0,022	—	{100} в. х. {110} и с.
		2,690	5—6	23,7 23,2	1,6066	0,0355	—	
7,580 \pm $\pm 0,004^{59}$		2,662		23,3	1,5894	0,029	—	

Минерал	Хим. формула	Сингония	Пр. группа	a_0 в ангстреме	b_0
---------	--------------	----------	------------	----------------------	-------

3c. Тетрагональные и псевдотетрагональные остыны скользящего

Группа
натролита

*Натролит	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Na \cdot H_2O)_2$	ромб. (пс.- тетр.)	C_{2v}^{19} (C_{2v}^{18}, V^7) , V_h^{28}, C_{2v}^{19}	18,19 $18,384 \pm$ $\pm 0,004$ $18,3 \pm 0,1$	18,62 $18,715 \pm$ $\pm 0,027$ $18,6 \pm 0,1$
	Замещенные натролиты с K^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Li^+			18,0 18,6 17,9	18,6 18,9 18,4
*Сколецит	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Ca \cdot 3H_2O)$	мон. (пс.- тетр.)		как у натролита	
Мезолит	$[Al_6Si_3O_{20}] \cdot (NaCa \cdot 4H_2O)_2$	трикл.			
Эдингтонит	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Ba \cdot 3H_2O)$	ромб. бисфеноид			
*Томсонит	$[Al_5Si_5O_{20}] \cdot (NaCa_2 \cdot 6H_2O)$	ромб. (пс.- тетр.)	C_{2v}^{10}, V_h^8 C_{2v}^{10}, V_h^{10} ?	13,1 13,0 13,0	13,1 13,1 13,0
<i>Группа анальцима</i>					
*Анальцим	$[Al_4Si_8O_{24}] \cdot (Na \cdot H_2O)_4$	тетр.? пс.-куб.	O_h^{10}, O_h^9 O_h^{10}, D_{4h}^{20} O_h^1	$13,770$ $13,684$ $13,68 \pm$ $\pm 0,0473$	

1, 2, 3 Гиббс (49); 4 Егер и Мелле (143) (Монте Сомма, Везувий); 5 Банистер и Тремель (150) (сint. нефелины); 10 Шибольд и Поуэл (155); 11 Банистер и Гей 13–16 Эйттель и Тремель (150) (сint. нефелины); 17 Госнер и Мусгинуг (154) и Мусгинуг (154); 20 Шибольд и Поуэл; 21 Брэгг и Гиббс (47), Выков (48); 22 Гиббс 26 Выков (48); 27 Оптические данные Сосмана; 28 Барт и Позняк (50), α -карнегит; линг (50a); 32 Егер, Вастенбринк и Мелле (143), содалит с Монте Сомма (Везувий); 33 Барт, нозеан синтет.; 39 Егер, Вастенбринк и Мелле, ультрамарин синтет.; 40 Ibidem, $Zn_4Be_3Si_3O_{12}S$; 43 Готфрид (174); 44 Паулинг (50a), (90% $Mn_4Be_3Si_3O_{12}S$); 36,11% Ab); 48 Микроклин из Гиршберга; 49 Гиалофан из Бинненталя (37,2% Or, 51 Альбит, C.-Готтард (99% Ab, 1% An); 52 Олигоклаз из Бэкерсвилля (73,81% Ab, 2,37% Ab); 51–54 Шибольд (43,175); 55 Дэнбар и Махачки (49a); 56 Паулинг (157); 51 Галла и Мель (189); 62 Банистер и Гей (191), Виарт (188); 63–67 Тейлор, Мик виг (53a); 72 Кестнер (53a); 74 $n = 1-2$; $p + q = 1-2$; $x + y = 1-2$.

Продолжение таблицы 4

c_0 макс	z	Уд. вес (21°)	Твер- дость по Моосу	V_0	n_3	$n_t - n_a$	Оп. хар.	Спайность
6,58 ³⁰ 6,632 ± $\pm 0,008$ ⁶¹				23,6 22,1	1,4808			
6,57 ± $\pm 0,02$ ^{62,63}	8	2,2403	5–5,5		1,482	0,03	+	{110} с. {010} н. с.
6,5 ⁶⁴ 6,6 ⁶⁴ 6,6 ⁶⁴				22,6 24,4 22,6				
6 ⁶⁵	8	2,17–2,3	5–5,5	20,4	1,518	0,007	—	{110} с.
6,6 ⁶⁶		ок. 2,2	5		1,505	0,007	+	{110} в. х.
			2,7	> 4		1,5529	0,0065	+
6,6 ⁶⁷	2	2,3–4	5–5,5	21,7	1,503	0,028	+	{010} в. з.
13,2 ⁶⁸ 13,2 ⁶⁹	4			21,5				{100}
	4	2,267 ± $\pm 0,001$	5–5,5	22,8	1,4874			{100} н.з.

и Гей (147) (44,75% SiO_2); 6 Готфрид (142); 7, 8 Госнер и Мусгинуг (149); 9 Эйттель (147) (32,2%, K_2O , 38% SiO_2); 12 Госнер и Мусгинуг (149) (калиофиллит с Везувия); (Миасс, Урал); 18 Замбонини и Феррари (156) (Монте Сомма, Везувий); 19 Госнер (165); 23 Бергквист (166); 24 С учетом Cl_2 27,3 – 7,7 – 29,4; 25 $p + q \leq 9$; $x + y \leq 3$; 26 Данные Буэна (152); 20 Барт (204), содалит из Банкрофта (Онтарно?); 21 Паундер (209); 24, 25 Барт (204); 26 Паулинг (50a); 27 Барт, нозеан из Эйфеля; 46% Ag; 4 Егер и Мелле (143), обильные реакции с KRb , Cs ; 42 Барт (173), (14% 45 Гинце (1); 46 Адуляр С.-Готтард (82,86% Or); 47 Санидин из Лаах (60,42% Or, 15% Ab, 43,6% Ce); 46–49 Э. Шибольд (43,175); 50 $p + q = 4$ или 8; $x + y = 1-2$; 22,81% An); 51 Лабрадор из п. о. Лабрадор; 54 Аортит с Везувия (94,17% An, 57 Госнер и Брюкль (167, 168); 58–59 Шибольд и Зеймель (185); 60 Паулинг (157); и Джексон (192); 68 Виарт (188); 69 Банистер и Гей (191); 70 Грунер (207); 71 Гарт-

Общие замечания к таблицам 1—4

В таблицах 1—4 сопоставлены структуры главнейших породообразующих силикатов вместе с рядом физических и оптических постоянных, которые характерны для установления связи между структурой и свойствами кристаллов. В таблице помещены только те минералы, для которых имеются полностью установленные структуры на основании рентгенографического анализа (обозначенные*), либо структура которых может быть выведена из соотношений изоморфии и на основании аналогии. В отдельных графах даны: название минералов, химическая формула, координационное число катиона (К. ч.), пространственная группа (Пр. гр.), постоянные решетки (a_0 , b_0 , c_0) и углы (α , β , γ), число молекул (z) в элементарной ячейке, удельный вес (s), твердость по шкале Мооса, объем (V_0) на один ион O^{2-} в \AA^3 (плотность упаковки), средний показатель преломления ($n\beta$), двупреломление ($n_t - n_a$), оптический характер и спайность. Где это представлялось нужным, приведены данные о происхождении и о химическом составе. К сожалению, имеющиеся результаты еще слишком скучны, и не для всех минералов удалось заполнить все графы.

Сокращения. Спайность: искл. = исключительная, в. с. = весьма совершенная, с. = совершенная, п. с. = почти совершенная, д. с. = довольно совершенная, х = хорошая, д. х. = довольно хорошая, н.с. = несовершенная, з. = заметная, нз. = незаметная, д. з. = довольно заметная. Кристаллические системы: трика. = триклиническая, мон. = моноклинная, ромб. = ромбическая, гекс. = гексагональная, тетр. = тетрагональная, триг. = тригональная, куб. = кубическая, псевдо.

9. Зависимость физических и химических свойств силикатов от их структуры

В последних графах таблиц 1—4 приведен ряд физических постоянных соответствующих силикатов (удельный вес, твердость по шкале Мооса, средний показатель преломления, двупреломление, оптический характер, спайность).

Эти данные дают возможность (пока еще главным образом качественно) установить зависимость между структурой и наиболее важными физическими свойствами минералов.

Механические свойства Твердость и сопротивление разрыву

Силикаты характеризуются относительно большою твердостью и сопротивлением разрыву решетки, в особенности по сравнению с типическими солями или органическими соединениями (молекулярными решетками). Это определяется тем, что в решетках силикатов имеются направленные во все стороны крепкие координативные связи, которые для маленьких и с высоким зарядом ионов (Si^{4+} , Al^{3+} и т. д.) в значительной степени переходят в неполярные связи (т. е. главные валентные связи) (ср. стр. 133). Приблизительно мерою твердости служит „плотность упаковки“ структуры. В этом отношении являются

основными „большими“ анионы, в особенности O^{2-} (F^- , OH_- , а также внедряющиеся Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Благодаря количественному преобладанию ионов O^{2-} по сравнению с катионами и другими анионами — минимальный потребный объем решетки силиката почти на 90% определяется этими ионами O^{2-} (Гольдшмидт, 15e), остальной объем приходится на крупные щелочные и кальциевые ионы, а также небольшое количество других катионов. На основании этого обычно в качестве мерила плотности упаковки принимается объем (V), занимаемый одним ионом O^{2-} в элементарной ячейке данной структуры. Для теоретически плотнейшей кислородной упаковки этот объем равен приблизительно $14A^3$ (по Брэггу, 17). Подобные плотнейшие упаковки встречаются главным образом у окислов металлов и в окисных рудах (BeO : $V=13,6$; корунд Al_2O_3 : $V=14,0$; хризоберилл $BeAl_2O_4$: $V=14,1$; шпинель $MgAl_2O_4$: $V=16,4$) (ср. Брэгг и Вест, 17a).

При сравнении между собою соответствующих табличных значений становятся очевидными следующие закономерности (табл. 5): значительная твердость и высокий показатель преломления обычно идут параллельно с большою плотностью упаковки. В частности, наибольшее значение всех этих величин мы находим у силикатов с дискретными группами $[SiO_4]$, которые образуют типичные координационные структуры с гексагональною (группа оливина), кубическою (группа кианита-ставролит) либо, наконец, со смешанною гексагонально-кубическою плотнейшую упаковкою (топаз). Значительной плотностью упаковки характеризуются также гранаты, хотя в них кислородные атомы и не образуют уже между собою решетки, геометрически доминирующей в структуре минерала. Далее можно отметить отличия тех типов, в которых имеются ионы с исключительно четверною или шестерною координацией, по сравнению со структурами, содержащими в себе более объемистые ионы (в особенности Ca^{2+}) с восьмерною координацией. Эти крупные ионы обусловливают значительное раздвигание атомов решетки, например при переходе от оливина к аналогичной структуре монтичеллита (замена $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$) (ср. табл. 1).

По мере того как происходит полимеризация дискретных тетраэдров в цепочки, пояса, слои и вязи, плотность упаковки структуры уменьшается все более („открытые“ структуры по Брэггу, 17).

С этим непосредственно связано заметное уменьшение твердости; последняя однако в цепочечных, поясных и слоистых решетках, по сравнению с твердостью трехмерных вязей, кажется чрезмерно низкою, маскируясь к тому же чрезвычайно резко выраженною в этих структурах анизотропией кохезионных свойств, в частности (совершенно либо весьма хорошою) спайностью параллельно оси цепочки, либо плоскости слоев.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение плотностей упаковки, твердости и оптических постоянных

Тип	Группа минералов	Средняя твердость	Средний показатель преломления	Средний объем (V_0) на 1 атом О	Среднее двупреломление	Оптический характер
I. Островные решетки	Окислы и окисные руды	7,5—9	1,77	15,0	— ¹	
	Группа фенакита	7,5—8	1,65	14,1	0,016	++
	" циркона	7—7,5	1,92	16,0	0,059	
	" граната	7—7,5	1,76	16,8	—	
	Силлиманит	6—7,5	1,65	17,0	0,015	++
	Андалузит		1,73	19,6	0,034	
	Группа оливина	6—7	1,62	17,7	к. 0,03	++
	" юмита	6—6,5				
II. Цепочечные решетки	Среднее:		ок. 7	1,73	16,7	0,03
	Группа пироксенов		5,5	1,70	18,8	0,019
	Группа амфиболов		5,5	1,65	19,1	0,021
	Среднее:		ок. 5,5	1,675	18,95	0,020
III. Слоистые решетки	Группа талька	1—2	1,586	ок. 20	0,049	—
	" слюд	2,5—3	1,596	19,8	0,015	
	" хлоритов	2,5	1,584	19,3	0,010	
	" хлоритоидов	3,5—4,5	1,643	18,2	0,012	
	" мелилита	ок. 5	1,620	22,5	0,016	+++
	Апофиллит	4,5—5	1,534	32,0	0,001	—
IV. Вязанные решетки	Среднее:		ок. 3,5	1,594	21,9	0,017 ²
	Берилл-кордиерит	ок. 7,5	1,55	20,0	0,007	—
	Группа полевого шпата	6—6,5	ок. 1,55	21,9	0,008	—
	Кварц	7	ок. 1,54	19,4	0,008	++
	Группа нефелина	6—7	1,52	24,0	0,004	—
	" содалита	5—6	1,493	28,9	—	
	" канкринита	5—6	1,525	31,1	0,009	+
	Цеолиты	5—5,5	1,484	ок. 27 и выше	до 0,030 ³	±
Среднее:		ок. 6—6,5	1,525	25,1	0,008	

¹ Оптически изотропны.² Исключая группу талька.³ Высокое двупреломление у членов с CO_3 .

С п а й н о с т ь

Зависимость между структурою четырех типов силикатов и их спайностью выражается достаточно резко. Островные и вязаные структуры обычно не обладают столь ярко выраженной спайностью, как цепочечные и слоистые.¹

Островные решетки. Спайность, если она вообще имеется, бывает лишь заметная или довольно заметная. Обычно она параллельна плоскостям наиболее плотного расположения кислородных атомов, т. е. в ряде оливина, юмита и в топазе параллельна псевдогексагональному базису {010}; в кианите же и ставролите она параллельна плоскостям псевдокубического ромбического додекаэдра.

В других случаях соотношения менее отчетливы, в особенности если координационные связи тех катионов, которыми переложены тетраэдры $[SiO_4]$, относительно велики и сравнимы со связями Si—O—Si (группа гранатов, циркон и друг.).

Цепочечные и поясные решетки. Обычно весьма хорошая спайность этих решеток почти всегда параллельна осям цепочек и поясов. У псевдотетрагональных структур угол спайности весьма близок к 90° (пиroxены, силлиманит), у псевдогексагональных структур (амфиболы) он около 120° .

Слоистые решетки. Гексагональные слоистые решетки обычно характеризуются исключительно спайностью параллельно плоскости сеток из тетраэдров (тальк, слюды). Тетрагональные слоистые решетки, сетки которых обычно волнисты (апофиллит, мелилит), обладают также спайностью, хотя и не столь совершенной, вдоль плоскостей своих слоев.

Трехмерные вязаные решетки. Типические решетки с пространственной вязью из тетраэдров, в которых число главных валентных связей Si—O—Si либо Si—O—Al во всех трех основных направлениях приблизительно одинаково (кварц, тридимит, кристобалит, берилл), не обладают заметною спайностью. Но такие вязи, в которых можно все же различить более тесную упаковку тетраэдров в цепочки или в слои (ср. рис. 55), обладают обычно заметною и даже совершенной спайностью параллельно направлению этих цепочек, либо слоев. У псевдотетрагональных структур полевых шпатов, скapolитов, натролитов спайность обычно наблюдается по „псевдотетрагональной“ призме, у гексагональных (псевдогексагональных) типов (нефелин, канкринит, кордиерит и друг.) по „гексагональной“ призме. Если большинство валентных связей сосредоточивается в определенных плоскостях, как, например, в данбурите (с группами B_2O_7 и Si_2O_7), то плоскости спайности также совпадают с этими плоскостями. В других случаях, когда

¹ Общие соображения о зависимости спайности от структуры см. у Тертиша (216).

не имеется столь подчеркнутого различия между отдельными направлениями, как, например, в гексагональных структурах нефелина и дэвина, могут наблюдаться одновременно несколько плоскостей спайности. В таблице 6, следуя Паулунгу, мы привели число связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ либо $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ перпендикулярных к сечению по соответствующей кристаллографической плоскости для некоторых силикатов с трехмерными вязями (в расчете на площадь 100 \AA^2). Для сравнения рядом приведены наблюдающиеся спайности. Корреляция между этим числом, положением плоскостей спайности и „степенью спайности“ достаточно очевидна. Для объяснения более тонких различий конечно необходимы поправочные члены на число прочих перерезываемых связей $M - O$, $M - O$ и $M - O$. Дальнейшие поправки определяются большей или меньшей „гладкостью“ плоскостей раздела, а также сопротивлением разрыву соответствующих колец.

М о р ф о л о г и ч е с к и е с в о й с т в а

Зависимость между морфологией и структурою силикатов до сих пор систематически исследована весьма мало (ср. Ниггли, 217). Имеющиеся результаты указывают, что направления главных валентных связей (кратчайшие расстояния между атомами) обычно являются направлениями наиболее выраженного роста кристаллов. Так типичные цепочечные решетки (пироксены и роговые обманки), как правило, характеризуются волокнистостью или столбчатостью своих кристаллов параллельно оси цепочек, тогда как слоистые структуры (слюды) обычно образуют пластинчатые и листоватые кристаллы. Влияние физикохимических факторов во время кристаллизации (температура, давление, наличие в растворе других ионов, адсорбция и т. д.) однако и в этих случаях может значительно повлиять на внешний облик кристалла. В островных же и вязанных структурах, где отсутствует столь ярко выраженная анизотропия главных валентных связей, указанные выше структурно-химические принципы роста обычно этими физикохимическими условиями затушевываются настолько сильно, что проследить их уже почти невозможно.

О п т и ч е с к и е с в о й с т в а

Основные работы, в которых была установлена зависимость электромагнитных процессов в анизотропных кристаллах от структуры последних, восходят к Эвальду (1912, см. 218). Более общие однако и более формальные результаты даны Борном (219), у которого кристаллооптика является частью его общей динамики решеток. Интересные применения теории Эвальда-Борна сделаны в работах Германа (220), Марка и Штейнбаха (221), Гилерааса (222) и др. Последний вычислил показатели преломления, двойное преломление, а также вращение плоскости

ТАБЛИЦА 6
Сравнение сопротивления разрыву и спайности

Минералы	Плоскость	Элементарная площадка в A^2	Число связей $M - O - Si$	Число связей $M - O - Si$ через сечение на 100A^2	Наблюдаемая спайность	Характеристика "гладкости" плоскости спайности в микроструктуре
Тридимит	0001	21,9	1	4,55	—	гладкая *
	1010	41,3	2	4,84	1010 нз.	разрыв колец
	1120	71,5	4	5,58	—	разрыв колец
Нефелин	0001	88,2	4	4,55	0001 нс.	волнистая
	1010	85,8	4	4,65	1010 з.	разрыв колец
	1120	149,0	8	5,37	—	волнистая, разрыв колец
Канкринит	0001	137,5	6	4,36	1010 с.	гладкая
	1010	65,3	2	3,05	1010 с.	гладкая
	1120	113,0	4	3,55	1120 х.	нек. волнистая
Дэвин	0001	142	6	4,22	0001 с.	гладкая
	1010	68,5	2	2,92	1010 с.	гладкая
	1120	118,5	4	3,38	—	гладкая *
Берилл	0001	79,8	6	7,50	0001 нс.	1
	1010	84,5	8	9,40	—	2
	1120	146,5	12	8,16	—	разрыв колец ^a
α - кварц	0001	20,7	2	9,65	—	
	1010	26,3	2	8,84	—	
	1120	45,5	4	8,80	—	
Данбурит	1011	70,0	4	5,70	—	
	001	70,0	4	5,70	001 нз.	гладкая
	010	67,4	4	5,95	—	волн., разрыв колец
Полевой шпат	100	61,7	6	9,70	—	волн., разрыв колец
	110	108	4	3,70	—	гладкая *
	001	113	4	3,54	001 с.	гладкая
Ортоклаз	010	114	4	3,50	010 х.	гладкая
Адуляр	110	50,0	2	4,00	110 нс.	разрыв колец
Сандин	201	86,5	4	4,64	201 нс.	разрыв колец
Альбит	001	107	4	3,74	001 с.	
	010	108	4	3,70	010 х.	как у ортоклаза
	110	50,0	2	4,00	110 нс.	
Анортит	001	105	4	3,81	001 с.	
	010	106	4	3,78	010 х.	как у ортоклаза
	110	50,0	2	4,00	—	
Скаполит	100	91,9	4	4,35	100 п.с.	гладкая
	110	130	4	3,08	110 з.	разрыв колец
	001	146	8	5,50	—	волнистая

¹ Разрыв по $6Al - O + 6Be - O = 6e$.

² ($M = Si$ или Al). Значение $Si - O = 1e$; $Al - O$ и $Si - O$ можно считать тождественными. $8Be - O + 8Al - O = 8e$.

³ $12Al - O + 4Be - O + 4Si - O = 12e$.

Минералы	Плоскость	Элементарная площадка в Å^2	Число связей $M-\text{O}-\text{Si}$	Число свя- зей $M-\text{O}-\text{Si}$ через сече- ние на 100 Å^2	Наблюда- емая спай- ность	Характеристика "гладкости" пло- скости спайности в микроструктуре
Натролит	100	124	8	6,44	— 010 нс. — 110 с.	разрыв колец разрыв колец разрыв колец гладкая
	010	122	8	6,56		
	001	345	16	4,65		
	110	175	4	2,28		
Сколецит	100	124	8	6,44	— — — 110 с.	как у натролита
	010	122	8	6,56		
	001	345	16	4,65		
	110	175	4	2,28		
Томсонит	100	86,5	2	2,32	100 в. з.	гладкая
	010	86,5	2	2,32	010 в. з.	гладкая
	001	171	8	4,70	—	волнистая
	110	123	8	6,50	—	разрыв колец
Содалит	100	78,5	4	5,1	— — 110 з.	разрыв колец
	110	111	4	3,6		разрыв колец
	111	136	6	4,4		разрыв колец
Кристобалит	100	59,7	4	7,88	— — —	волнистая
	110	71,8	4	5,56		гладкая
	111	88,0	4	4,57		гладкая*
Карнегит	100	54,3	4	7,35	— — —	как у кристобалита
	110	77,0	4	5,18		
	111	94,0	4	4,26		
Анальцим	100	187,5	8	4,28	100 нз.	волнистая
	110	265	12	4,50	—	разрыв колец
	111	325	18	5,55	—	разрыв колец

Сокращения: с. = совершенная, п. с. — почти совершенная,
х. — хорошая, в. з. = весьма заметная,

з. = заметная, нз. = незаметная, нс. = несовершенная.

* Теоретическая спайность, необнаруженная в реальном кристалле.

поляризации α -кварца (высокотемпературного) для области 3000—7000 Å и получил прекрасное совпадение с опытом при допущении, что в анионах имеются лабильно связанные резонансные электроны. Количественный расчет решеток со значительным числом переменных параметров предста- вляет большие затруднения, поскольку результат гораздо более чувствителен к вариациям этих параметров, чем соответствующие рентгеновские интерференции. Кроме того этот метод требует возможно более точного знания хода дисперсии во всей области длин волн для получения числа и собственных частот квазиупругого связанных резонансных электронов. В. Л. Брэгг (223) дал упрощенный метод вычисления, который им был применен к нахождению двупреломления известкового шпата и арагонита, а также других кристаллов. Этот последний

способ, хотя дает показатели преломления только для одной определенной длины волны, но зато нуждается в качестве исходных величин лишь в поляризуемости соответствующих ионов для данной длины волны, которая весьма легко может быть вычислена из молекулярной рефракции по Вазашерна (224), либо по Фаянсу и Иоосу (225).

По формуле Лоренца-Лорентца при заданной длине волны λ показатель преломления непроводящего изотропного тела связан с молекулярным объемом ($V = M/d$) известным соотношением:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V = R = \frac{4\pi}{3} \gamma_0 \quad (\gamma_0 = \text{молекулярная поляризуемость})$$

Величина R (молекулярная рефракция) представляет ту часть объема вещества, которая занята собственно молекулами (оптический собственный объем), и согласно определению ее нельзя рассматривать как действительный собственный объем (ср. Ниггли, 5). Молекулярная рефракция кристалла построенного из ионов с шаровой симметрией должна составляться аддитивно из значений для отдельных ионов (ионные рефракции), если только ионы не деформированы при включении их в кристаллическую решетку. Опыт однако показывает, что в реальных кристаллах эта аддитивность соблюдается лишь в первом приближении (ср. 225). Более точные результаты, в особенности Фаянса и Иооса (225), Вазашерна (224), показали, что эти изменения вообще тем больше, чем значительнее рефракция самих ионов, т. е. чем легче эти ионы поляризуются. Молекулярная поляризуемость для обыкновенного света в особенности высока у крупных анионов (O^{2-} , F^- , Cl^- и т. д.) с небольшим зарядом, тогда как катионы обычно обладают меньшим объемом и большей жесткостью. Нужно однако иметь в виду разрыхляющее влияние анионов на катионы, что приводит к значительному повышению рефракции последних, в особенности при больших катионах (K , Rb , Cs) и менее крупных анионах (в особенности F^-) (Фаянс, 225). Приближенными значениями ионной рефракции в cm^3 моль для Na -света будут: $Cl^- = 8,45$; $O^{2-} = 3,3 - 3,6$; $Mg^{2+} = 0,4$; $Ca^{2+} = 2,0$; $Al^{3+} = 0,3$; $Na^+ = 0,7$; $Si^{4+} = 0,25$; $NH_4^+ = 4,13$.

Эти величины показывают, что молекулярная рефракция силикатов почти всецело определяется ионами O^{2-} .

Исходя из нижнего значения $R_0 = 3,3$, мы получаем при плотнейшей упаковке ионов O^{2-} для показателя преломления $n = 1,71$; при $R_0 = 3,6$; $n = 1,797$.

В следующей таблице с помощью этих ионных рефракций, вычислены молярные рефракции (R' и соотв. R'') для некоторых силикатов и сопоставлены с наблюденными (R).

Из таблицы видно, что отклонения от аддитивности с уменьшением плотности упаковки становятся все значительней. Сравнение цифр из последних столбцов показывает, что это уменьшение можно приписать кажущемуся увеличению молярной

ТАБЛИЦА 7
Молярные рефракции силикатов

Минерал	<i>M</i>	<i>d</i>	<i>V</i>	<i>V</i> ₀	<i>z</i>	<i>n</i> наблюд.	<i>R</i> (I) вычисл.	<i>R</i> (II) вычисл.	<i>R</i> наблюд.
Корунд	101,94	4,00	25,5	14,05	3	1,771	10,5	11,4	10,6
Дистен (кианит)	162,1	3,61	44,8	15,05	5	1,7222	17,35	18,85	17,75
Оlivин ¹ (форстерит)	140,7	3,216	43,7	18,3	4	1,651	14,25	15,45	15,9
Гранат ¹ (гроссуляр)	450,4	3,605	125,6	17,3	12	1,747	46,95	50,55	51,0
Диопсид	216,51	3,23	67,1	18,1	6	1,6718	22,7	24,5	25,1
Тремолит ¹	812,22	3,027	270,0	18,3	24	1,616	87,2	94,5	94,5
Мусковит	378,3	2,821	134,5	19,3	12	1,5872	42,25	45,85	45,3
Кварц	60,06	2,65	22,75	19,4	2	1,547	6,85	7,45	7,2
Адуляр	278,3	2,567	108,0	22,9	8	1,5237	28,45	30,85	33,0
Нефелин	142,06	2,619	54,2	23,0	4	1,537	14,45	15,65	16,9
Тридимит	60,06	2,30	26,4	—	2	1,477	6,85	7,45	7,45
Анальцим	220,2	2,26	97,5	26,8	6	1,4874	24,6	26,7	28,0

Сокращения: *M* = молекулярный вес; *d* = уд. вес; *V* = молекулярный объем; *V*₀ — объем на один O²⁻ в Å³, *z* = число ионов O²⁻ (+ OH- + F-) в молекуле. Молярная рефракция OH- и F- принята одинаковой с O²⁻.

рефракции иона O²⁻, которое приблизительно пропорционально *V*₀. Точный количественный расчет отклонений, однако, может быть произведен только на основе более строгой теории.

Оптическая анизотропия пространственных решеток в теории определяется тем, что вынужденные колебания данного электрона, обусловленные кулоновскими силами от соседних ионов, которые предполагаются находящимися в покое, суммируются в одну направляющую силу, различную в разных направлениях. К этой основной величине прибавляется равнодействующая лоренц-лорентцовских сил, исходящих из других, сместившихся резонансных электронов и также зависящих от направления благодаря анизотропному расположению последних (см. статью Гекмана, 226).

На основании сказанного волны, колебания которых параллельны направлению кратчайших линий связи (направление главных валентностей) или направлению наибольшего числа связей в данном кристалле, — имеют меньшие скорости, чем волны с другими направлениями колебаний, и потому характеризуются наибольшим показателем преломления. Типические цепочечные решетки с кратчайшими направлениями связи по средней оси цепочки (*c*), например, пироксены, в соответствии с этим ха-

¹ Несодержащий железа.

рактеризуются тем, что у них это направление приблизительно является направлением наименьшей скорости световых колебаний параллельно оси цепочки c (ромбические пироксены $c = c^1$).

Все эти решетки характеризуются также преимущественно положительным и относительно высоким двупреломлением.

В еще большей степени сказанное относится к поясным решеткам. В ромбических амфиболах $c \parallel c$ (ось пояса), у моноклинных амфиболов $c:c = \sim 15^\circ$; у волокнистого серпентина точно так же $c \parallel c$ (направление волокон). Так как угол между осями равен приблизительно 90° , то относительно значительное двупреломление может быть как (+), так и (-) и часто для одного и того же кристалла меняет знак в зависимости от длины волны.

В слоистых решетках кратчайшие линии связи располагаются в плоскости слоев. Обе волны, колеблющиеся в этой плоскости, имеют меньшие скорости, чем волна, колебания которой происходят в перпендикулярном к данной плоскости направлении. В тетрагональных слоистых решетках с двумя взаимноперпендикулярными средними направлениями цепочек главных валентностей, колебания в плоскости слоев, понятно, обладают одинаковою (наименьшую) скоростью, и направление наибольшей скорости $a \parallel$ оси c (отрицательные одноосные двупреломляющие слоистые решетки, например, ряда мелилита). То же самое однако имеет место и в гексагональных (псевдогексагональных) слоистых решетках — в частности, в слюдах, в которых острыя отрицательная биссектриса (a) почти перпендикулярна к плоскости слоя.

В биотитах и флогопитах оба компонента, колебания которых параллельны (001), обладают почти одинаковыми скоростями² ($n_b \sim n_t$), вследствие чего эти кристаллы кажутся отрицательными и оптически одноосными. В частности отрицательной острою биссектрисою, перпендикулярно к плоскости слоев характеризуется также листоватый серпентин (антигорит) (Вустер, 227).

Гексагональные (псевдогексагональные) и тетрагональные (псевдотетрагональные) островные решетки не характеризуются какими-либо заметными особенностями, поскольку группы SiO_4 в них пространственно распределены более или менее равномерно. В ортосиликатах, в которых все ионы O связаны с Si

¹ Аномалии у железо- и титаносодержащих членов особенно значительны и зависят не от структуры, но от высокого значения ионной рефракции у Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др. (ср. большой показатель преломления и значительное двупреломление TiO_2 по сравнению с SnO_2 , и Fe_2O_3 по сравнению с Al_2O_3 при одном и том же структурном типе обеих пар) (Вустер, 227).

² Повидимому вследствие того, что главные связи в псевдогексагональных сетках мало отличаются от связей в тех промежуточных направлениях, которые составляют с главными $\angle 30^\circ$.

почти в правильные тетраэдры, — высокая степень симметрии этих групп SiO_4 у бедных железом членов приводит к относительно низкому и даже очень слабому двупреломлению. В структурах внедрения с ионами O, OH и F, не связанными непосредственно с Si, вследствие несимметрического характера связи этих анионов наблюдается значительное повышение двупреломления (в частности, в ряде юмита, в ставролите и др.). В результате относительно плотной упаковки и высокого значения среднего показателя преломления в подобных структурах уже незначительные анизотропные эффекты заметны всегда особенно сильно.

Трехмерные некубические связи из почти правильных тетраэдров SiO_4 или AlO_4 (а также BeO_4), в которые упакованы все ионы O^{2-} из данной решетки, также характеризуются незначительной величиной двупреломления (ср. Вустер). При вступлении в полости остовов на место одновалентных ионов Na^+ , K^+ соответственных двувалентных Ca^{2+} , Ba^{2+} и др. происходит сокращение размеров решетки, которое сопровождается значительной деформацией ионов O, что в свою очередь влечет за собою возрастание как показателя преломления, так и двупреломления (например, богатые Ca плагиоклазы и скаполиты). Когда в полости тетраэдрических остовов на место изотропных анионов (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) попадают ориентированные анизотропные группы, как например, CO_3^{2-} , то это приводит к скачкообразному значительному повышению двупреломления у карбонатмейонита и канкринита.

В связи с распределением главных валентных связей в трех измерениях в вязанных структурах, понятно, не может быть столь однозначной связи между индикатрисой и главными направлениями структуры, как то имеет место в цепочечных и слоистых решетках.

Во всяком случае однако в тех гексагональных (псевдо-гексагональных) и тетрагональных (псевдотетрагональных) остовах, которые представляются построенными из плоских сеток, направления наименьших скоростей световых колебаний располагаются или в самой плоскости этих сеток или приблизительно в ней. Первая (—) биссектриса параллельна или приблизительно параллельна (часто со значительным рассеянием) оси гексагональной (псевдогексагональной) или тетрагональной (псевдотетрагональной) призмы. Это имеет место в тридимите, нефелине, канкрините, берилле, ортоклазе и санидине, альбите и скаполите. Наоборот, в натролите, в котором более резко выделяются цепочки из тетраэдров, оси этих цепочек становятся направлением наименьшей скорости, совершенно аналогично тому, что имеет место в типичных цепочечных решетках.

Плеохроизм. Точно так же имеет место и зависимость светопоглощения от основных направлений в структуре кри-

сталла. Так, например, в биотитах лучи, колебания которых параллельны плоскости слоев, поглощаются значительно сильнее, чем лучи с колебаниями в перпендикулярном направлении. В роговых обманках точно так же поглощение лучей идет значительно сильнее в направлении параллельном осям поясов, чем в перпендикулярном ($c > b > a$).

Ромбические пироксены (в особенности содержащие большие количества Fe) характеризуются значительным поглощением лучей с колебаниями, параллельными оси ($c \parallel c$), тогда как колебания, перпендикулярные к цепочке, почти не поглощаются. Из моноклинных пироксенов заметный плеохроизм обнаруживают только базальтовые авгиты, в которых оба колебания, наклоненные к оси c (цепочки) почти под равными углами, поглощаются одинаково, но значительно слабее, чем колебания $\parallel b$. Имеющийся материал однако еще слишком незначителен, чтобы можно было сделать дальнейшие выводы.

Заключительные замечания

Описанием структур силикатов с трехмерным сочленением тетраэдров в пространственные связи систематика по структурным признакам доведена до конца.

Автор еще раз подчеркивает, что эта систематика не может претендовать на полноту, поскольку значительное число важных природных (породообразующих) силикатов все еще не имеет установленной структуры; однако во всяком случае созданы рамки, которые достаточно эластичны, чтобы в них можно было поместить и все до сих пор неизвестные структуры. Если взаимоотношения между собою различных структур разобраны не столь подробно, то это зависит не только от значительно большей сложности и неоднозначности механизма взаимных превращений у связанных структур, освещение которого зашло бы слишком далеко за рамки этой статьи, но также объясняется тем, что значительное число промежуточных членов в этих рядах превращений до сих пор недостаточно хорошо известно не только в отношении микроструктуры, но также и просто химического состава.

Чрезвычайно важными являются вопросы образования и химических изменений силикатных решеток в зависимости от естественных условий температуры и давления и других физико-химических факторов. В связи с парагенезом, нахождением силикатов в природе и их взаимопревращением в естественных условиях возникает весьма большое число проблем, которые глубже всего смогут быть разрешены на основании изучения строения решеток, что дополнит и разовьет уже давший столько результатов физикохимический метод исследования. Принципи-

ально уже сейчас возможно на основании электростатической теории решеток вычислять энергию последних и далее с помощью кругового процесса Габера-Борна (ср. 219) и данных атомной физики выводить также соответствующие теплоты образования и превращения (ср. Шибольд, 43). Однако помимо больших математических трудностей при структурах со значительным числом параметров мы и до сих пор еще не имеем систематических данных в отношении многих основных физикохимических величин (например, удельных теплоемкостей), в частности, их зависимости от температуры и давления как при низких, так и при высоких температурах, что не позволяет дать количественного решения, так как число возможных реакций весьма велико (ср. 228, 229).

Для дальнейшего выяснения генетических зависимостей минералообразования, а также для многих петрографических вопросов является чрезвычайно важным установить молекулярный состав магм и стекол. В этом вопросе опять-таки наиболее важным методом явится рентгенография (177, 230).

Лейпциг, август 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

Справочники, курсы, а также обзорные статьи

1. Hintze, Carl. Handbuch der Mineralogie. II. Silikate und Titanate. Leipzig, 1897.
2. Dana. The system of mineralogy. 6 изд. 1892.
3. Rosenbusch - Wülfing. Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien I 2 ч., спец. Stuttgart, 1927.
4. Doelter. Handbuch der Mineralchemie, II, 2 отд. Dresden u. Leipzig, 1917.
5. Niggli, P. Lehrbuch der Mineralogie, I, 2 изд. Berlin, 1924; II, 2 изд. Berlin, 1926.
6. Clarke, F. W. The Data of Geochemistry. Washington U. S. Geol. Survey Bull., 5 изд., 770, 1925.
7. Asch, W. и Asch, D. Die Silikate. Berlin, Julius Springer, 1911. Сводный обзор прежних представлений о строении силикатов с исчерпывающими литературными данными.
8. Jakob. Helv. Chim. Acta 3, 669 (1920).
9. Eitel, W. Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig, Leop. Voss (1929). Русский перевод под ред. Д. С. Белянкина. Химтеорет. Лнгр. 1936.
10. Grossner, B. Der chemische Bau der Silikate. Tübinger naturwiss. Abh. 1923, в. 5. Zbl. Min. usw. 1921/1922.
11. Wahl, W. Alumosilikaternas Konstitution. Finska Kemistamfundets Meddelanden 1927. № 1/2, 1—40. Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 399 (1927). Z. Krist. 66, 32, 173 (1927).
12. Herlinger, E. Neue Theorien über die Konstitution der Silikate. I. Z. angew. Chem. 1928, № 20, 489.
13. Niggli, P. Stereochemie der Kristallverbindungen. I—V. Z. Krist. 74, 75, 76, 77 (1930/31).
- 14a. — и Brandenberger, E. Stereochemie der Kristallverbindungen. VI. Z. Krist. 79, 379 (1931).
- 14b. — VII. Die SiO_3 -Structuren und das Bauprinzip der bevorzugten gesteinbildenden Silikate. Там же 82, 210 (1932).

- 15a. Goldschmidt, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze. VII/VIII. *Skrift Utgitt av Det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem.-Naturvid. Klasse* 1926, Nr 7/8.
- 15b. — Crystal Structure and chemical constitution. *Trans. Farad. Soc.* 25, 252, (1929).
- 15c. — Krystal-Kemi. *Svenska Fysikersamfundets publikation. Kosmos* 7, 91 (1929).
- 15d. — Kristallchemie und Röntgenforschung. *Erg. techn. Röntgenkde* 3, 153—182. Leipzig, Academ. Verlagsges., 1931.
- 15e. — Kristallchemie. *Fortschr. d. Min.* 15, 7—144 (1931).
16. Johnson, A. Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur. *Erg. exakt. Naturwiss.* I. Berlin, Julius Springer, 1922.
- 17a. Bragg, W. L. a. West, J. The Structure of certain Silicates. *Proc. Roy. Soc. Lond.* 114, 450 (1927).
- 17b. Bragg, W. L. Atomic arrangements in the silicates. *Trans. Farad. Soc.* 25, 291—314, № 6 (1929).
- 17c. — The structure of Silicates. *Z. Krist.* 74, 237—305, (1930), также отдельным изданием, 2 изд. Leipzig, Akad. Verlagsges. 1930.
- 17d. — Bau der Silikate. *Clastechn. Ber.* 8, № 8, 449.
18. Ewald, P. P. u. Hermann, C. *Strukturbericht 1913—1928. Z. Krist. Ergänzungsband*, 818 ср. Leipzig, Akad. Verlagsges. 1931.
19. Gottfried, C. *Röntgenographische Strukturanalyse*. Рефераты группы С в рефератном отделе *Z. Krist.* 1/2 (1928—30) и дальнейшие.
20. Steinmetz, H. Allgemeine Kristallchemie. Рефераты группы Н в рефератном отделе *Z. Krist.* 3, 149—161 (1931).
21. Bernal, J. D. a. Worcester, W. A. *Crystallography* (1930—1931). *Ann. Rep. chemic. Soc.* за 1931, 28 (изд. 1932).
22. Cr. Meyer, K. H. u. Mark, H. *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*. Leipzig, 1930. Русский перевод. Химтеорет, 1936.
23. Сводный обзор по методике рентгенографического структурного анализа см. Schiebold, E. *Methoden der Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen. Erg. techn. Röntgenkde I.* Leipzig, Akadem. Verlagsges., 1931. — Neuzeitliche Methoden der Kristallstrukturforschung, там же 2 (1932).

Оригинальные статьи

24. Jacob, J. Z. *Krist.* 56, 295 (1921).
25. — VIII. Mitt. Bisherige Resultate der Muskowitforschung. *Z. Krist.* 72, 327 (1929).
26. Taylor. *Trans. Farad. Soc.* 25, 314, 856 (1929).
27. Bragg, W. L. a. West, J. A technique for the X-Ray examination of crystal structures with many parameters. *Z. Krist.* 69, 118 (1929). Подробный обзор с многочисленными литературными ссылками.
28. Schiebold, E. *Drehkristallmethode. Fortschr. Min. II. Jena*, 1927; также 23.
29. Polanyi, M. Z. *Physik* 7, 149 (1921). — Polanyi, M. u. Weissenberg, K., *ibidem* 9, 123 (1922); 10, 44 (1922).
30. Weissenberg, K., там же 22, 234 (1924).
31. Kunitz, W. N. *Jb. Min.* 60, разд. A, 171—250 (1929).
32. Machatschki, F. *Zbl. Min.* 97 (1928). Дальнейшие работы см. в литературной сводке у V. M. Goldschmidt (15e).
33. Magnus, ср. 15.
34. Hund, F. Z. *Physik* 34, 833 (1925).
35. Pauling, L. The Coordination Theory of the Structure of Ionic Crystals. *Probl. d. mod. Phys. (Sommerfeld-Festschrift)*, 11 ср. Leipzig, 1928.
36. — The Principles determining the Structure of complex ionic Crystals. *J. amer. chem. Soc.* 51, 1010 (1929); 53, 1367 (1931).
37. Werner, A. *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Braunschweig, 1909.
38. Jakob, J. *Schweiz. Min. Mitt.* 7, 314 (1927).
39. Niggli. *Lehrbuch der Mineralogie*, 2 изд., I. Berlin, 1924.
40. Machatschki, F. *Zbl. Min.* 1928, 97.

41. Goldschmidt, V. M. Zur Kristallchemie des Germaniums. *Nachr. Ges Wiss. Göttingen. Math.-Phys. Kl.* 1931, 184.
42. — u. Peters, C. Zur Geochemie des Galliums, там же 1931, 235; *Norske, geol. Tidskr.* 12, 247—264 (1930).
43. Schiebold, E. N. Jb. Min. 64, разд. A. (Brauns Festband), 251 (1931).
43a. Eitel, W. u. Trömel, G. *Fortschr. Min.* 14, 28 (1929); *Naturw.* 18, 469 (1930); также Schiebold, E., *Naturw.* 18, 607 (1930).
43b. Schiebold, E. *Fortschr. Min.* 14, 62 (1929).
44. Barth, Th. T. Jb. Min. (A) 64, 217 (1931).
44b. Pauling, L. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 16, 453 (1930); также Schiebold, E. u. Seume, G.; *Z. Krist.* 81, 110 (1932).
45. Náray-Szabó u. Taylor, W. H. Z. *Krist.* 77, 146 (1931).
46. Laves, F., Z. *Krist.* 82, I. (1932).
47. Bragg, W. H. a. Gibbs, R. E. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A) 109, 405 (1925).
48. Wyckoff, R. W. G. Amer. J. Sci. 9, 448 (1925).
49. Gibbs, R. F. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A) 113, 351 (1926).
49a. Dunbar, C. u. Machatschki, F. Z. *Krist.* 76, 133 (1930).
50. Barth, F. W. u. Posnjak, E. Z. *Krist.* 81, 135 (1932); 81, 376 (1932).
50a. Pauling, L. Z. *Krist.* 74, 213 (1930).
50b. Jaeger, F. M. *Trans. Farad. Soc.* 25, 320 (1929).
51. Náray-Szabó, St. Z. *Phys. Chem.* разд. B. 9, 356 (1930).
52. Hörner, ep. Niggli, P. *Lehrbuch* (5).
53. Groth, P. u. Mieleitner, K. *Mineralogische Tabellen*, 81 стр., München 1922.
53a. Taylor, W. H. Z. *Krist.* 74, I (1930); далее Hartwig, H., там же 78, 173 (1931), также Kästner, F. там же 77, 353 (1931).
54. Náray-Szabó, St. Z. *Krist.* 71, 103 (1929).
54a. Pauling, L. *Proc. Nat. Acad. Wash.* 16, 453 (1930); далее Halla, F. u. Mehl, E. Z. *Krist.* 75, 421 (1930); там же 83, 140 (1932).
55. Zachariasen, W. H. *Norske geol. Tidskr.* 9, 65 (1926).
56. Gottfried, C. N. Jb. Min. 55, A. 393 (1927).
57. Gossner, B. *Zbl. Min.* 2, A, 39 (1927).
58. Bragg, W. L. *Proc. Roy. Soc. Lond.* 113, A, 642, 765 (1927).
59. — R. Zachariasen, W. H. Z. *Krist.* 72, 518 (1930).
60. — R. Brown, G. B. Z. *Krist.* 63, 538 (1926).
61. Taylor, N. W. Z. *phys. Chem.*, разд. B, 9, 241 (1930).
62. Brown, G. u. West, J. Z. *Krist.* 66, 154 (1927).
63. Taylor, W. H. a. West, J. *Proc. Roy. Soc.* (A) 117, 517 (1928). Z. *Krist.* 70 461 (1929).
64. Taylor, W. H. a. Jackson, W. W., *Proc. Roy. Soc.* 119, 132 (1928).
65. Náray-Szabó, St. Z. *Krist.* 71, 117 (1929).
66. Schiebold, E. u. Cardoso, G. M. (неопубликовано).
67. Zachariasen, W. H. Z. *Krist.* 73, 7 (1930).
68. Menzer, G. *Zbl. Min.* (A) 1926, 313; Z. *Krist.* 63, 157 (1926); 69, 300 (1928).
69. Cp. Bragg, W. L. (17c).
70. Vegard, L. *Norske Vid. Akad. Skrift.* 1925, *Philosophic. Mag.* 1926, 1151. Z. *Krist.* 67, 482 (1928).
71. Binks, W. *Min. Mag.* 31, 176 (1926).
72. Hassel, O. Z. *Krist.* 63, 247—254 (1926).
73. Wyckoff, R. W. u. G. R. Hendricks, S. B. Z. *Krist.* 66, 73 (1927).
74. Cp. Strukturbericht Ewald-Hermann (18).
75. Menzer, G. *Zbl. Min.* (A) 1828, 420. Z. *Krist.* 78, 136 (1931).
76. Cardoso, G. M. *Ber. sächs. Akad. Wiss., Math.-phys. Kl.* 80, 165 (1928). Schiebold, E. u. Cardoso, G. M. *Fortschr. Min.* 13, 1929.
77. Náray-Szabó, St. Z. *Krist.* 71, 103 (1929).
78. Alston, N. A. a. West, J. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A) 121, 358 (1928). Z. *Krist.* 69, 149 (1928).
79. Pauling, L. *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* 14, 603 (1918).
80. Taylor, W. H. Z. *Krist.* 68, 503 (1928). — Hey, J. S. a. Taylor, W. H., там же 80, 428 (1931).

81. Wyckoff, R. W. G. Amer. J. Sci. **11**, 459 (1926).
82. Taylor, W. H. Z. Krist. **68**, 503 (1928).
83. — там же **71**, 205 (1929). — Hey, J. S. a. Taylor, W. H. (80).
84. Machatschki, F. Zbl. Min. (A) 284 (1930).
85. Warren, B. E. u. Modell, D. J. Z. Krist. **78**, 422 (1931); также Gottfried, C. Chemie der Erde **5**, 1 (1930).
86. Machatschki, F., там же **81**, 148 (1932).
87. Zachariasen, W., там же **73**, I (1930); Cp. Gossner, B. u. Mussgnug, F. Zbl. Min. (A) I (1929).
88. Ito, T. a. West, J., там же **83** (1932). — Cp. Bragg, W. L. (17c).
89. Rinne, F. Zbl. Min. **1919**, 193. — Ber. sächs. Akad. Wiss., Math.-phys. Kl. **71**, 225 (1918).
90. Gossner, B. u. Mussgnug, F. Zbl. Min. (A) **1**, I (1929).
91. Valeton, J. J. P., там же **1927**, 387. Z. Krist. **66**, 496 (1927).
92. Zachariasen, W. H. Z. Krist. **74**, 139 (1930).
93. Bragg, W. L. a. West, J. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **111**, 691 (1926).
94. Wyckoff, R. W. G. a. Mervin a. Washington, W. Amer. J. Sci. **10**, 382 (1925).
95. Aminoff, cp. Niggli P., Lehrbuch der Mineralogie. 2 изд. 2, 275. Berlin 1926.
96. Gossner, B. a. Mussgnug F. Zbl. (A) **1928**, 274; (A) **1928**, 382.
97. Bragg, W. L. a. Warren, B. Z. Krist. **69**, 168 (1928).
98. Warren B. E. a. Biscoe J., там же **80**, 391 (1931).
99. Machatschki, F. там же **71**, 219 (1929).
100. Warren, B. E. a. Modell D. J., там же **75**, 1 (1930).
101. Gossner, B. u. Mussgnug F., там же **70**, 234 (1929).
102. — N. Jb. Min. **58**. (A), 213 (1928).
103. — Zbl. Min. (A) **1928**, 277, 316.
104. — там же (A) **1928**, 340.
105. Warren, B. Z. Krist. **72**, 4? (1929).
106. Johansson, K., там же **73**, 31 (1930).
107. Gossner, B., Mussgnug F. u. Spielberger F. Zbl. Min. (A), **1930**, 1352; Z. Krist. **72**, 111 (1929); N. Jb. Min. (A) **58**, 213 (1928).
108. Penfield-Stanley. Z. Krist. **43**, 233 (1907). Amer. J. Sci. **1908**, 31.
109. Kunitz, W. N. Jb. Min. (A) **60**, 171 (1929); приведена подробная литература из 70 названий.
110. Warren, B. E. Z. Krist. **72**, 493 (1930).
111. Winchell. Amer. J. Sci. **7**, 287 (1924). Amer. Min. **1925**, 335.
112. Schiebold, E. N. Jb. Min. (43).
113. Jackson, W. W. a. West J. Z. Krist. **76**, 211 (1930).
114. Gossner, B. Zbl. Min. **1927**, 150. — Schiebold, E. Naturwiss. **18**, 706 (1930).
115. Warren, B. E. u. Modell D. J., Z. Krist. **75**, 161 (1930).
116. Maugin, Ch. C. r. Acad. Sci. Paris **185**, 288 (1927); **186**, 879, 1131 (1928).
117. Pauling, L. Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **16**, 12; (1930).
118. Jackson, W. W. u. West J. Z. Krist. **76**, 211 (1930).
119. Mauguin, Ch. C. r. Acad. Sci. Paris, **186**, 1852 (1928).
120. Pauling, L. Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **16**, 578 (1930).
121. Ross, C. S. a. Kerr P. F. Kaol. min. U. S. Geol Survey Prof. Pap. **165**, E. 151 (1931). — Kerr, P. F. Amer. Min. **15**, 153 (1930).
122. Hendricks, S. B. Z. Krist. **71**, 273 (1929).
123. Gruner, J. W., там же **83**, 75 (1932).
124. Anderson, H. V. a. Clark, G. R. Ind. Chem. **21**, 924 (1929).
126. Warren, C. E. a. Bragg W. L. Z. Krist. **76**, 201 (1930).
127. Angel, F. Krist. **69**, 455–475 (1929).
128. Wooster, W. A. Z. Krist. **80**, 495 (1931).
129. Gossner u. Kraus, там же **68**, 595 (1928).
130. Taylor u. Náray-Szabó, St., там же **77**, 146 (1931).
131. West, J., там же **74**, 306 (1930).
132. Mehmel, M. Z. physik. Chem.

133. Gossner, B. u. Mussgnug. F. Zbl. Min. (A) 1928.
134. Warren, B. E. Z. Krist. 74, 131 (1930).
135. — u. Trautz, O. R., там же 75, 525 (1930).
136. Raaz, F. Sitzgsber. Acad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., разд. I, 139, 645 (1930).
137. Berman, H. Amer. Min. 14 (1929).
138. Machatschki, F. Zbl. Min. (A), 1930, № 7.
139. Zachariasen, W. A. Z. Krist. 74, 226 (1930).
140. Machatschki, P., там же 73, 123 (1930).
141. Hees, E. u. Laves. Z. Krist. 85, 443 (1933).
142. Gottfried, C. Z. Krist. 65, 100 (1927).
143. Jaeger, F. M. G. a. van Melle, F. A. Proc. Acad. Amsterdam 30, 479, 885 (1927). Jaeger, F. M. The Constitution and Structure of Ultramarines. New-York. Mc. Graw Hill, 1930.
144. Gossner, B. Zbl. Min. (A) 1927, № 5, 150.
145. Baumhauer, H. Die Resultate der Ätzmetode. Leipzig, 1894.
146. Elings, S. B. u. Terpstra, P. Z. Krist. 67, 282 (1928).
147. Bannister, F. A. u. Hey, M. H. Min. Mag. 22, 569 (1931).
147b. Schiebold, E. u. Powell. Неопубликованная работа.
148. Holmes, A. Z. Krist. Proc. Roy. Soc. Lond. 85, (A) 248 (1911).
149. Gossner, B. u. Mussgnug, F. Z. Krist. 73, 187 (1930).
150. Trömel, G. Veröff. Kals.-Wihl.-Inst. Silikatforschg. 3, 103 (1930). Cp. Eitel, W. u. Trömel, Zbl. Min. (A) 1929, № 12, 415.
151. Kunitz, W. Z. Krist. 73, 68 (1930).
152. Bowen, N. L. Z. Krist. Amer. J. Sci. 43, 115 (1917).
153. Ginsberg, A. Peß. Z. Krist. 53, 618 (1914); 54, 609 (1915).
154. Gossner, B. u. Mussgnug, F. Z. Krist. 73, 52 (1930).
155. Schiebold, E. Naturwiss. 18, 705 (1930).
155b. — Atlas der 230 Raumgruppenprojektionen. Abh. Sächs. Akad. Wiss. Kl. 40, Nr. 5. Leipzig, S. Hirzel, 1929.
156. Zambonini, F. u. Ferrari. A. Rend. Lincei (6) 1930, 782.
157. Pauling, L. Proc. Nat. Acad. Sci. 16, Nr. 7, 453 (1930).
158. Thögutt, St. J. N. Jb. Min. 1911, I, 25—47.
159. Borgström, L. H. Z. Krist. 75, 119 (1930).
160. Gossner, B. u. Mussgnug, F. Zbl. Min. (A) 204 (1928); N. Jb. Min. (A) 58, 213 (1928).
161. Rinne, F. Ber. Sächs. Akad. Wiss., Math.-phys. Kl. 71, 225 (1918).
162. Bragg, W. L. Z. Krist. 74, 237 (1930) (17 c).
163. Rankine, G. A. a. Merwin, H. E. Amer. J. Sci. (4) 45, 301 (1918).
164. Gossner, B. Zbl. Min. (A) 329 (1927).
165. Gibbs, R. E. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 110, 443 (1926).
166. Bergquist, O. Z. Physik. 66, 494 (1930).
167. Gossner, B. Zbl. Min. (A) 10, 338 (1927).
168. — u. K. Brückl, N. Jb. Min. (A) 58, 349 (1928).
169. Tschermak, G. Ber. Wiss. Akad. Wiss. (I) 88, 1883 (1931).
170. Borgström, L. H. Z. Krist. 74, 113, (1930); 76, 481 (1931).
171. Brauns, R. N. Jb. Min. 39, 79 (1914).
172. Menzer. Z. Krist. 69, 390 (1919).
173. Barth, T. W. F. Norske Geol. Tidskr. 9, 40 (1926); cp. (198), Amer. Min. 17 (1932); Widensk. Akad. Skr. Oslo 1927 № 8.
174. Gottfried, C. Z. Krist. 65, 425 (1927).
175. Schiebold, E. Preisschr. Fürstl. Jablonowskischen Ges. Leipzig, Akad. Verlagsges. 1933.
176. Cp. Schiebold, E. Kristallstruktur der Silikate I [Erg.-Bd. 11 418/419 (1932)].
177. Clark, G. L. a. Amberg, C. R. J. Soc. Glass Technol. 13, 290 (1929).
178. Taylor, W. H. Z. Krist. 85, 425 (1933).
179. Vernadsky, W. Z. Krist. 84, 337 (1933).
180. Mallard, F. Ann. Min. 10, 60 (1876); Michel-Lévy. A. Bull. Soc. Min. Franc. 2, 135 (1879).

181. Machatschki, F. Kristallchemie der Silikate. Geol. För. i. Stockholm Förh. 54, 447, № 4 (1932).
182. Ср. сводку у Doelter (4), 1000.
183. Ср. Zachariasen, Z. Krist. 76, 289 (1931).
184. Meissel, M. Дисс. Leipzig, 1933.
185. Schiebold, E. u. Seumel, G. Z. Krist. 81, 110 (1932).
186. Słonim, Ch. Z. Elektrochem. 36, 439 (1930).
187. Brögger, Z. Krist. 16, 600 (1890).
188. Wyart, J. A. C. R. Acad. Sci., Paris 193, 666 (1931).
189. Halla, F. u. Mehl, E. Z. Krist. 75, 421 (1930).
190. Parsons, A. L. Univ. of Toronto Stud. Geolog. Ser. № 29.
191. Bannister, F. A. a. Hey, M. H. Min. Mag. 23, 51, 243 (1932).
- 191b. Dittler, E. Zbl. Min. (A) 37, (1929).
192. Taylor, W. H., Meek, C. A. a. Jackson, W. W. Z. Krist. 84, 373 (1933).
193. О свойствах цеолитной воды и характерной для цеолитов способности обмена основаниями см. подробное изложение в книге Eitel, W. Physikalische Chemie der Silikate (9); также (192).
194. Rinne, F. N. Jb. Min. 1894, II, 51; там же 48, 240 (1923).
195. Cp. Tschermark, G. Der chemische Bestand und das Verhalten der Zeolith. I. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. 126, 54 (1917, II), там же 127, 177 (1918).
196. Görgy, R. Tschermarks Min. u. petrogr. Mitt. 27, 255 (1908); 28, 79 (1909); Bowman, H. L. Min. Mag. 15, 216 (1908).
197. Wahl, W. Ueber die Konstitution der Silikate. Z. Krist. 66, 32—72 (1928).
198. См. сравнительный обзор Niggli, P. u. Faes, K. Z. Krist. 56, 626; 57, 98, 207, 310, 409, 589, 647 (1922).
199. Lemberg, Z. dtsch. geol. Ges. 28, 551 (1876), 39, 579.
200. Martin, A. J. P. Min. Mag. 22, 519 (1930).
201. Brauns, R. N. Jb. Min. 46, 1—116 (1921).
202. Gossner, B. Zbl. Min. 1921, 513.
203. Brögger, W. C. a. Backström, H. Z. Krist. 18, 231 (1891).
204. Barth, T. F. W. Z. Krist. 83, 405 (1932).
205. Cp. Pauling, L. Phys Rev. 36, 473 (1930).
206. Bowen, N. L. и Greig, J. W. Amer. J. Sci. 19, 204 (1925).
207. Gruner, J. W. Amer. Min. 13, 112 (1928); там же 174; Z. Krist.
208. Schiebold, E. Naturwiss. 18, 706 (1930); ср. (179) стр. 132.
- 208b. — Trans. Faraday Soc. 25, 316 (1929).
209. Menzer, G. Z. Krist. 68, 390 (1929).
210. Rinne, F. Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin, Phys.-mat. Kl. 46, 1—45 (1890).
211. Schiebold, E. Vortrag Physikal. Kolloquium. Leipzig, 1931.
212. Seifert, H. Z. Krist. 81, 396 (1932); 82, 15 (1932).
213. Nowacki, W. Z. Krist. 82, 355 (1932); 83, 97 (1932).
214. Cp. (17—21); рефераты Gottried, C. Z. Krist. 1928—1931.
215. Cp. Gossner u. Spielberger, Z. Krist. 72, 111 (1930).
216. Tertsch, H. Krist. 81, 275 (1932).
217. Niggli, P. Baugesetze kristalliner Materie. Z. Krist. 63, 295 (1926); также Lehrbuch der Mineralogie (Lit. 5), II.
218. Ewald, P. P. Дисс. München, 1912; Ann. Phys. 49, 1, 197 (1916).
219. Born M. Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter). Leipzig и Berlin. B. G. Teubner 1915 и. 1923.
220. Hermann, C. Z. Phys. 16, 103 (1923).
221. Mark, H. u. Steinbach, J. Z. Krist. 64, 79 (1926).
222. Hylleraas, E. Physik. Z. 26, 811 (1925).
223. Bragg, W. L. Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 105, 370; 106, 346 (1924).
224. Wasastjerna, J. A. Soc. Fenn. Comm. I, 7 (1913); 38 (1923).
225. Fajans, L. u. Joos, G. Z. Phys. 23, 1—46 (1924); ср. Вогн, М., там же 388 (1924).

226. Heckmann, G. Die Gittertheorie der festen Körper. Erg. exakt. Naturwiss. 4, 100—153 (1925).
227. Wooster, W. A. Z. Krist. 80, 495 (1931).
228. Cp. Eitel, W. (9); Niggli, P. (5), Boeke, H. E. u. Eitel, W. Grundlagen der physikal.-chem. Petrographie. 2 изд. Berlin, 1923.
229. Erdmannsdörffer, Grundlagen der Petrographie. Stuttgart, 1924. Scheumann, K. H. Ber. Sächs. Ges. Wiss. math.-physikal. Kl. 84, 63 (1932).
230. Jakob, J. Z. anorg. allg. Chem. 106, 229 (1920); Helv. chim. Acta 3, 669 (1920).
231. Náray-Szabó, St. Z. Krist. 75, 387 (1930).
232. Mehmel, M. Z. Krist. 75, 323 (1930).
-

Природа алюмосиликатных остоянных („вязанных“) структур и их свойства¹

(Proceedings of the Royal Society, A, Vol. 145, 80—103, 1934)

I. Введение

За последние годы с помощью рентгеноскопических методов было показано, что основу строения большого числа кристаллов составляет „вязь“ (frameworks) из сочлененных между собою тетраэдрических групп атомов кислорода. Индивидуальные тетраэдры содержат атомы кремния или алюминия; прочие же атомы (подобные натрию или калию) и молекулы воды или другие молекулярные группы (например CO_3 и SO_4) размещаются вне этих тетраэдров в промежутках общей упаковки из атомов кислорода. Многие из предложенных структур до сих пор обоснованы недостаточно полно и нуждаются в дальнейших экспериментальных доказательствах; для значительного числа структур однако мы уже сейчас имеем весьма подробные детали расположения атомов. Автор был связан с рядом подобных детализированных исследований и в настоящей статье пытается сделать некоторые общие выводы из имеющихся данных, не останавливаясь на экспериментальных деталях и доказательствах индивидуальных структур, которые были опубликованы ранее.

В настоящем обзоре вязанными называются такие структуры, в которых каждый из тетраэдров SiO_4 или AlO_4 имеет все свои вершины общими („разделяет“ их) с другими тетраэдрами. В возникающую таким образом вязаную ткань входят все имеющиеся в структуре кремниевые, алюминиевые и кислородные атомы; подобный вязанный кристалл имеет химическую формулу с отношением ($\text{Si} + \text{Al}$) к О равным 1:2. Вязанные структуры включают все формы кремнезема, полевые шпаты, цеолиты, ультрамарини, нефелин и калиофилит, а также ряд других родственных соединений, которые будут рассмотрены позже; сюда можно добавить данбурит, если предположить, что бор замещает место алюминия в нашем определении, и, наконец, возможно также лейцит.

¹ Перевод Н. В. Белова и И. Б. Боровского.

В следующих разделах этого обзора рассматриваются различные типы вязанных структур, природа окружения в них катионов, проблема воды в цеолитах и наконец ряд предположений по вопросам двойникования и вообще псевдосимметрии вязанных структур.

II. Типы вязанных структур

Тетраэдры из атомов кислорода с атомами кремния или алюминия в центрах связываются друг с другом путем разделения всех вершин, а именно таким образом, что в каждой вершине сходится по два тетраэдра, в результате чего строится прочная „вязь“, которая образует остов структуры. Вязь может или простираться в бесконечность по всем направлениям пространства, или же, будучи бесконечною в двух направлениях, — иметь конечную толщину. Далее вязь может быть либо жесткою и самоопорною, либо деформирующейся. В последнем случае окончательная равновесная конфигурация вязаной структуры определяется катионами и молекулами воды (или другими молекулярными группами), размещающимися в промежутках остова. Примеры различных типов вязанных структур приведены в настоящем разделе далее.

Во всех вязанных структурах, как и вообще в силикатах, основою единицею является тетраэдр SiO_4 или AlO_4 , но кроме того в вязанных структурах мы всегда имеем также единицы высшего порядка, а именно: кольца из четырех тетраэдров, одна из форм которых иллюстрируется рис. 2. В кольце тетраэдры наклонены в различных направлениях в соответствии со способом связи их с соседними тетраэдрами, но все кольцо само по себе является отдельной стабильной единицей. Кольцо из 6 тетраэдров, представленное на рис. 3, встречается также довольно часто, но такие кольца почти всегда деформированы по сравнению с приведенной на иллюстрации идеальною формою; повидимому эти шестерные кольца лучше рассматривать, как более случайное следствие сочленения между собою четверных тетраэдрических колец, а не как самостоятельные единицы структуры. (В слюде (1) основою структуры является слой из сочлененных шестерных колец, почти неизмененных по сравнению с идеальным расположением. Эта структура однако не принадлежит к числу вязанных структур в соответствии с данным нами определением).

A. Трехмерные вязанные структуры

Мы переходим к рассмотрению вязанных структур, которые имеют бесконечное простижение во всех направлениях и таким образом образуют трехмерные бесконечные анионы. К этому классу относятся все до сих пор описанные вязанные структуры. Различные их типы могут быть расклассифицированы по жесткости остова.

1. Жесткие и „самоопорные“ оставы. С достоверностью нельзя сказать, что известна какая-либо вязаная структура с совершенно жестким оставом, но по некоторым признакам хабазит и анальцим могут быть отнесены к этой группе.

Цеолит анальцим (2) имеет кубическую или псевдокубическую симметрию; единичная ячейка с ребром $a = 13,68 \pm 0,04 \text{ \AA}$ содержит 16 молекул состава $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Никаких отклонений от кубической симметрии в рентгенограммах обнаружить нельзя, и в соответствии с этим 16 групп AlO_4 , входящих в остав, не могут быть различены от 32 групп SiO_4 . Кроме того для интерпретации рентгеновских интенсивностей необходимо также допустить, что 16 атомов натрия занимают (в среднем со значительной равномерностью) 24 эквивалентных положения в кубической единичной ячейке (см. также раздел V).

Для проверки этого предположения был приготовлен серебряный анальцим ($\text{AgAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и его дебаевская диаграмма (порошковая рентгенограмма) сравнивалась с диаграммой обычного анальцима. Изменение относительных интенсивностей доказало правильность указанного способа размещения в структуре атомов натрия и соответствует довольно полному (на 70%) замещению их серебром. Размеры единичной ячейки, однако, в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0,04 \text{ \AA}$) не изменяются, хотя ион серебра (радиус 1,26 \AA по Паулингу) (3) значительно крупнее иона натрия (0,98 \AA), который он замещает. Если полученные результаты будут дополнительно подтверждены химико-аналитическим материалом, то это будет указывать, что отдельные тетраэдры допускают местную небольшую переориентацию, чтобы освободить место для больших ионов, без изменения общего вида и размеров остава. В этом смысле и является жестким оставом анальцима.

Хабазит является одним из наиболее высоко гидратизированных цеолитов. Единичная ячейка и пространственная группа были определены Виартом (4); его структура в настоящее время исследуется в лаборатории В. Л. Брэгга. Работа еще не закончена, но уже ясно, что остав не может быть сколько-нибудь значительно искажен без того, чтобы не обнаружились отклонения от наблюданной симметрии кристалла, тем более, что катионы повидимому занимают в структуре положения, смежные с теми большими полостями, в которых расположены молекулы воды. Если эти структурные выводы будут окончательно подтверждены, то тем самым будет доказано, что действительно замещение в хабазите ионов кальция на более крупные возможно без сколько-либо значительного изменения размеров ячейки. К сожалению, соответствующего экспериментального материала до сих пор не имеется (5).

2. Остовы не жесткие, но составленные из жестких единиц. Структуры волокнистых цеолитов — эдингтонита (6), томсонита, натролита, сколецита, мезолита (7) тесно связаны между собою. Общею чертою всех этих структур является нитка или цепочка тетраэдров, представленная на рис. 1 (d'); различие же сводится к различию способов, которыми может быть осуществлено сцепление подобных цепочек между собою.

Цепочка сама по себе является жесткою структурой, она образуется путем сочленения четверных тетраэдрических колец с кислородными вершинами, наклоненными таким образом, что между нижним кольцевым соединением из четырех тетраэдров и другим, расположенным над ним, образуется еще один промежуточный тетраэдр. Период повторяемости цепочки — $6,6 \text{ \AA}$, он включает пять атомов кремния и алюминия, и, следовательно, все кристаллы, построенные из подобных цепочек, должны иметь единичную ячейку с одним из ребер $6,6 \text{ \AA}$ и содержащую 10 либо 20, либо 40 тетраэдров.

В законченной структуре эти цепочки из тетраэдров располагаются параллельными пучками, при чем смежные цепочки соединяются между собою путем разделения тех атомов кислорода, которые в отдельной цепочке принадлежат только одному тетраэдру и расположены по бокам цепочки. Связующие атомы кислорода могут лежать либо на зеркальной плоскости, либо на оси вращения; если все связующие атомы лежат в зеркальной плоскости, возникает остов эдингтонита, если половина находится в зеркальных плоскостях, а половина на осях вращения, получается остов томсонита, и наконец, если все они лежат на осях вращения, мы будем иметь остов натролита, сколецита и мезолита (пренебрегая небольшими отклонениями от тетрагональной симметрии у последних). На рис. 1 (a), (b) и (c) — схематически показаны соответственные единичные ячейки, а в табл. 1 приведены размеры их. Непосредственным следствием подобного строения остова является волокнистость всех кристаллов в направлении оси c , т. е. параллельно длине цепочки; все они также показывают хорошую спайность по прямоугольной призме [в эдингтоните и натролите $\{110\}$, в томсоните (010) и (100)], плоскости которой разрезают лишь связи между цепочками без разрыва самих цепочек.

Катионы и молекулы воды занимают положения в каналах между тетраэдрическими цепочками (см. также раздел IV и рис. 4), и взаимная ориентация этих цепочек (угол между двумя соседними квадратами рис. 1) определяется размерами катиона. Если катион велик, то цепочки раздвигаются им на большее расстояние друг от друга, и таким образом оси a и b становятся относительно большой длины; если катион мал, то цепочки теснее сходятся друг с другом, и оси a и b укорачива-

ваются. Табл. 1 содержит данные, подтверждающие такое объяснение равновесной формы остова. Следует обратить внимание на следующие характерные черты.

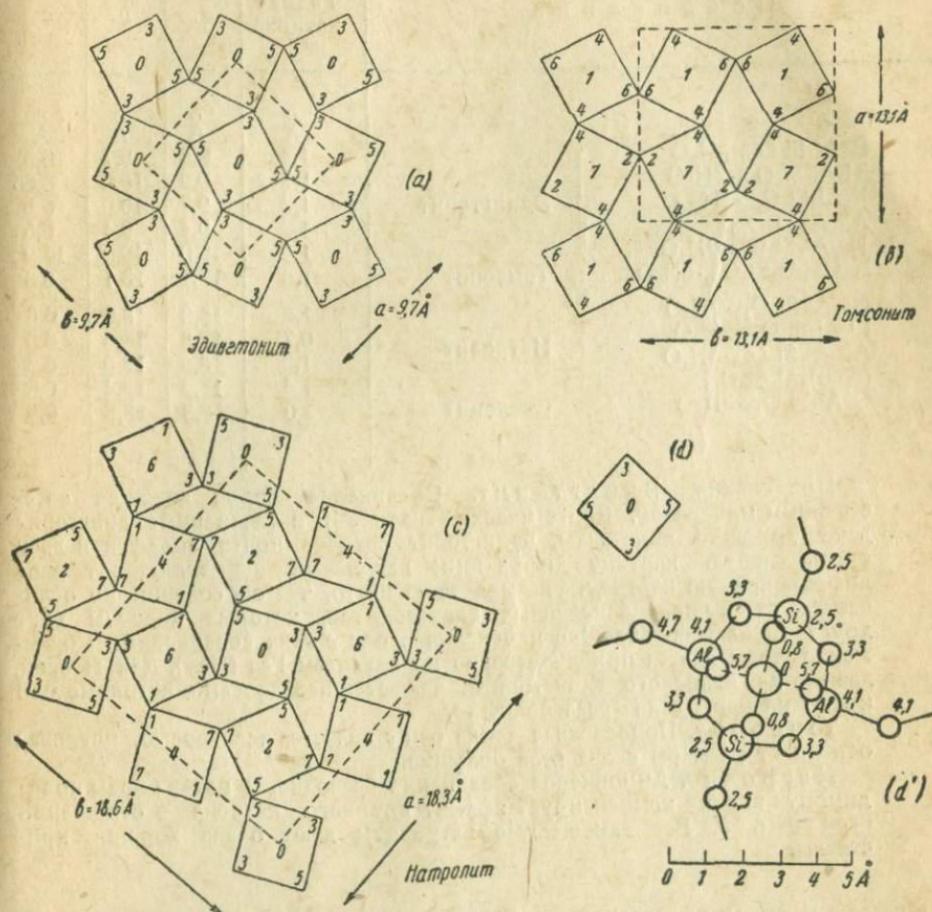


Рис. 1. Различные способы взаимного сцепления параллельных цепочек из $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров в волокнистых цеолитах. Строение одного звена цепочки приведено в (d'), при чем крупными кружками отмечены атомы Si и Al, меньшими — атомы O; цифрами отмечены высоты соответствующих атомов в Å. В (d) то же звено изображено схематически, при чем в этом случае цифры обозначают высоты атомов Si и Al в виде кратных от $c/8$ (длина оси $c = 6,6 \text{ \AA}$, и таким образом $\frac{3}{8}c = 2,5 \text{ \AA}$, $\frac{5}{8}c = 4,1 \text{ \AA}$). (a), (b) и (c) иллюстрируют способы соединения цепочек между собою в эдингтоните, томсоните и в группе натролита. Пунктиром на каждом из этих рисунков помечена соответствующая элементарная ячейка.

Прежде всего ось c (т. е. длина цепочки) почти одинакова для всех кристаллов, за единственным исключением натриевого эдингтонита, который Гей и Банистер (устное сообщение)

ТАБЛИЦА 1

Размеры псевдотетрагональных ячеек волокнистых цеолитов

Соединения	Радиус катиона	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
BaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ ·4H ₂ O	Эдингтонит	1,4	9,6	9,7
Tl ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O		1,7	?	10,0
K ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O		1,3	9,7	10,0
Ag ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀		1,2	9,4	9,4
Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	Томсонит	1,0	19,0	19,0
NaCa ₂ Al ₅ Si ₅ O ₂₀ ·6H ₂ O		1,0	13,1	13,1
Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	Натролит	1,0	18,3	18,6
Li ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O		0,7	17,8	18,6
Ag ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O		1,2	18,6	18,9
(NH ₄) ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀	Сколецит	1,4	17,9	18,4
CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ ·3H ₂ O		1,0	18,3	18,6

Примечание. Эдингтонит. Соединение бария является естественным минералом. Синтетические калиевый и таллиевый эдингтонит дают хорошие кристаллы, эдингтонит серебра почти аморфен и дает очень слабую картину дифракции; натриевый же эдингтонит дает дифракционную картину, указывающую на то, что он совершенно отличается от вышеперечисленных эдингтонитов, которые подобны друг другу (исключая большие изменения в оси *c* этих соединений). Содержание водыдается приблизительно по анализам Гея (Hey). Длины осей, данные для калиевого эдингтонита, являются псевдоосами, истинные оси имеют размеры в два раза большие.

Томсонит. Приведенная длина оси *c* является псевдоосью, истинная ось имеет размеры в два раза большие.

Натролит. Аммониевое соединение безводно, и потеря воды повидимому вполне компенсирует эффект крупного катиона в отношении осей *a* и *b*. Все замещенные натролиты дают очень хорошие кристаллы.

считывают в структурном отношении от других эдингтонитов совершенно отличным.

Во-вторых, табл. 1 и рис. 1 (*a*), (*b*), (*c*) указывают, что в природных кристаллах барийового эдингтонита, томсонита, натриевого натролита и сколецита размеры ячейки (в плоскости 001), подлежащие сравнению, будут: для эдингтонита 2*a*, 2*b*, т. е. 19,2; 19,4 Å; для томсонита [110], [110], т. е. 18,5; 18,5 Å; для натролита *a*, *b*, т. е. 18,3; 18,6 Å; для сколецита *a*, *b*, т. е. 18,3, 18,6 Å. Таким образом, хотя катионы в этих трех типах структур не занимают точно соответствующих положений, но соответствующие направления решетки отражают различные размеры катионов бария (в эдингтоните) и натрия или кальция (в томсоните, натролите и сколеците).

В позднейшей работе было показано (8), что ионы серебра и, весьма вероятно, ионы лития занимают положения ионов натрия, который они замещают в натролите. Эти

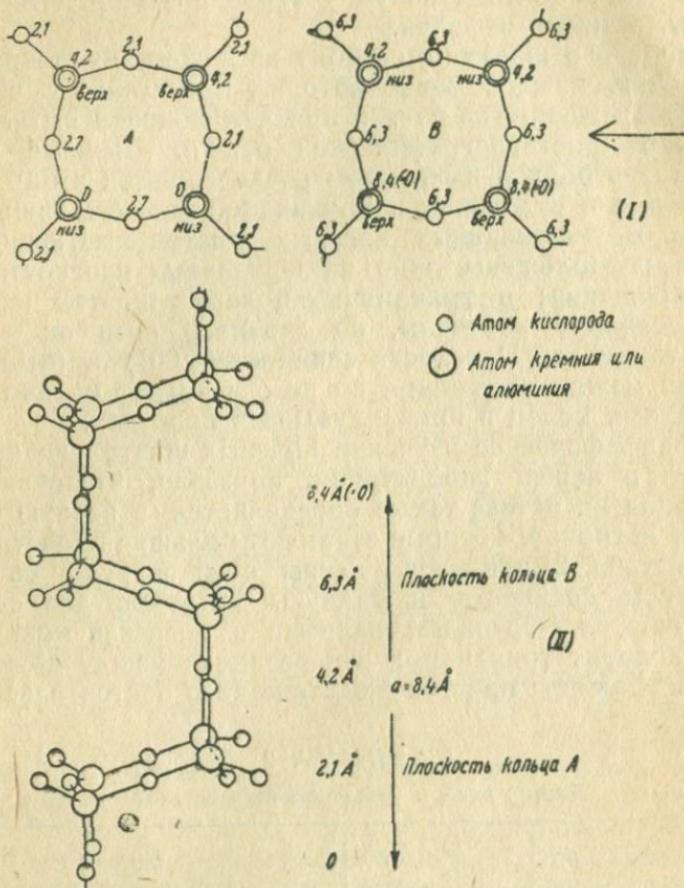


Рис. 2. Идеальная диаграмма полевошпатовых цепочек из тетраэдров $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$. В (I) четверные кольца рассматриваются вдоль кристаллографической оси a , цифры на рис. дают высоты атомов в \AA над плоскостью базиса. Кольцо B располагается над кольцом A таким образом, что атом O на высоте 4.2\AA оказывается общим для обоих колец, при чем соединяющиеся в результате этого две пары тетраэдров (пара из A , пара из B) образуют новое кольцо. В (II) сочлененные кольца рассматриваются вдоль направления, показанного на верхней части стрелкою.

соединения действительно дают ожидаемое изменение длин осей a и b . Замещенные эдингтониты интересны тем, что в то время как ионы бария в естественном эдингтоните занимают

половину общего числа существующих полостей, в них ионы таллия и калия занимают уже все эти полости.

3. Нежесткие остовы. Большинство вязанных структур входит именно в эту группу, при чем самыми важными примерами являются полевые шпаты, ультрамарины и родственные им кристаллы, а также нефелин.

Вязь полевого шпата (9) состоит из нежестких тетраэдрических цепочек, каждое звено которых представляет четверное кольцо, изображенное на рис. 2, при чем цепочки вытягиваются параллельно кристаллографической оси a . Смежные цепочки соединяются в общую вязь путем разделения тех атомов кислорода, которые в отдельных цепочках принадлежат лишь одному тетраэдру. В моноклинных полевых шпатах связующие атомы кислорода расположены либо на зеркальных плоскостях, либо на осях вращения; в триклинических полевых шпатах положения атомов несколько изменены, но характер вязи остается по существу таким же. Плоскости спайности (001) и (010) разрывают связи между цепочками, но не разрушают крепко связанных четверных колец в индивидуальных цепочках.

Рентгенографическое изучение полевых шпатов, недавно произведенное в нашей лаборатории, показало, что равновесная конфигурация их остова также определяется в первую очередь размерами катионов, которые занимают большие полости внутри остова. В табл. 2 приведены длины осей и углы единичной ячейки, углы спайности и радиусы катионов для основных полевых шпатов. Ортоклаз, гиалофан и цельзиан моноклинны, альбит и анортит триклины; это различие между двумя группами симметрий есть простое следствие того обстоятельства, что

ТАБЛИЦА 2
Длины осей и углы полевых шпатов

Полевой шпат	a	b	c	α	β	γ	C	R
	Å	Å	Å	° ,	° ,	° ,	° ,	Å
Ортоклаз :	8,4	12,9	7,1	90 0'	116 3	90 0	90 0	1,3
Гиалофан .	8,5	13,0	7,1	90 0	115 35	90 0	90 0	1,3–1,4
Цельзиан .	8,6	13,1	7,3	(90 0)	(116 0)	(90 0)	(90 0)	1,4
Альбит .	8,1	12,9	7,1	94 3	116 29	88 9)	86 24	1,0
Анортит .	8,2	12,95	14,2	93 13	115 55	91 12	85 50	1,0

a , b , c — длины осей, α , β , γ — углы осей, C — угол спайности, R — радиус катиона.

Угол спайности для цельзиана почти точно 90° , и рентгенограмма соответствует вышеприведенным приближенным величинам α , β , γ .

В анортите период $7,1 \text{ \AA}$ соответствует псевдооси, истинная ось c — $14,2 \text{ \AA}$.

ионы калия и бария велики по сравнению с ионами натрия и кальция. Сравнением рентгеновских интенсивностей было показано (10), что положения ионов бария в цельзиане ($BaAl_2Si_2O_8$) в точности совпадают с положениями калия в ортоклазе ($KAlSi_3O_8$), и что в гиалофане имеет место статистическое, случайное замещение ионов калия ионами бария, в соответствии с относительными количествами присутствующих калия и бария. Остов у всех трех кристаллов одинаков, и наблюдаются лишь небольшие различия в размерах. В этих кристаллах ориентация цепочек такова, что приводит к спайности под углом 90° ; отдельные звенья нежестких цепочек "раскрыты" довольно широко, так что ось a имеет длину около $8,5 \text{ \AA}$. С другой стороны, в плагиоклазах катионами являются небольшие ионы натрия или кальция, и это меняет как ориентацию цепочек, так и степень раскрытости отдельных звеньев цепочек. Изменение ориентации приводит к тому, что угол спайности получается равным приблизительно 86° вместо 90° , "коробление" же отдельных цепочек укорачивает ось a (длину цепочки) с $8,5 \text{ \AA}$ до $8,2 \text{ \AA}$.

Здесь следует отметить, что плагиоклазовые полевые шпаты не образуют единого изоморфного ряда от альбита ($NaAlSi_3O_8$) до анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) путем простого замещения (Na, Si) на (Ca, Al), что отвечало бы замещению (K, Si) на (Ba, Al) в моноклинных полевых шпатах. Это обстоятельство рассматривается в разделе III; оно не умаляет значения только что предложенной точки зрения на причины, определяющие равновесную форму остова.

Ультрамарины были первыми описанными представителями вязанных структур. Егер (11) показал в 1929 г., что единичная кубическая ячейка ультрамарина имеет в основе вязь состава $Al_8Si_6O_{24}$ с тетраэдрами, расположенными таким образом, что они образуют большие полости в центре и в вершинах единичной ячейки. В этих полостях расположены катионы и молекулярные группы, часть в постоянных положениях, другие, согласно Егеру, являются "блуждающими". Впоследствии Паулинг показал, что структура содалита ($NaCl \cdot Na_8Al_3Si_3O_{12}$) (12) имеет такой же остов из сочлененных тетраэдров. Остов не является жестким, и равновесная конфигурация определяется размерами размещающихся в полостях катионов и молекулярных групп. Таким образом ребро кубической единичной ячейки имеет максимальное значение $a = 9,4 \text{ \AA}$ в том случае, когда вводятся крупные щелочные ионы K, Rb, Cs (13), и значение $a = 9,15 \text{ \AA}$ в гаюине ($CaSO_4 \cdot Na_8Al_3Si_3O_{12}$) и нозеане ($Na_2SO_4 \cdot Na_8Al_3Si_3O_{12}$), которые содержат большие по размерам группы SO_4 . Но в содалите ребро $a = 8,87 \text{ \AA}$, в гельвине же ($MnS \cdot Mn_8Be_3Si_3O_{12}$) $a = 8,25 \text{ \AA}$, из чего следует, что остов весьма сильно сжался по сравнению со своей наиболее открытой формой, так как ионы натрия,

марганца, хлора и серы имеют относительно небольшие размеры. Эта способность значительно изменять конфигурацию остова без существенных нарушений в структуре является весьма характерною чертою данной группы кристаллов.

Структуры нефелина и калиофилита недостаточно хорошо определены, но измерения Банистера (14) указывают, что ячейка калиофилита ($KAlSiO_4$) будет связана простым образом с ячейкой нефелина, если предположить, аналогично только что сказанному для ультрамаринов, для вязи последней увеличение размеров от нормальных $a = 9,96\text{\AA}$, $c = 8,35\text{\AA}$ для состава $NaAlSiO_4$ до $a = 10,4\text{\AA}$, $c = 8,5\text{\AA}$, когда натрий замещается почти полностью большим ионом калия.

В. Структуры с вязью конечной толщины

До сих пор еще не было описано структуры, в которой были бы разделены все вершины всех тетраэдров с образованием вязи бесконечной протяженности в двух направлениях, но конечной толщины. Давно установлено, что такие остовы геометрически возможны, и есть основания полагать, что цеолиты гейланит и стильбит относятся к этому типу.

Идеально простой пример такой вязи из тетраэдров изображен на рис. 3. Чтобы его построить, исходим из бесконечного слюдоподобного слоя из шестерых колец, в котором так же, как в структуре слюды, будем считать вершины всех тетраэдров направленными вверх; если далее через эти вершины провести зеркальную плоскость симметрии, то последняя свяжет первый бесконечный слой со вторым аналогичным, лежащим над зеркальной плоскостью, и при этом действительно образуется бесконечный двойной слой конечной толщины, в котором каждый тетраэдр разделяет все свои вершины с другими тетраэдрами.

Структура гейланита изучается в настоящее время в манчестерской лаборатории. Исходя из размеров единичной ячейки и пространственной группы, впервые данных Виартом (15), мы не могли найти возможности соединить тетраэдры каким-либо образом в обычную для цеолитов трехмерную вязь. Однако возможно построить плоскую вязь конечной толщины (более сложную, чем та, которая изображена на рис. 3) в соответствии с симметрией пространственной группы и размерами единичной ячейки. Плоскость слоев параллельна (010), и последовательные слои должны быть связаны друг с другом молекулами воды и катионами, которые не могут вмещаться внутри слоя. Исследование еще не закончено, но уже теперь ясно, что подобная структура из прочных слоев, связанных друг с другом относительно слабыми силами, объяснила бы как существование единственной плоскости совершенной спайности (010),

так и интересные особенности дегидратации, установленные Виартом (16). Последний производил постепенную дегидратацию гейландита нагреванием в сухом воздухе, при чем делал рентгеновские снимки различных стадий дегидратации и получил результаты, которые можно суммировать следующим образом. Нагревание от комнатной температуры до 210° удаляло 10% воды и вызывало уменьшение длины оси b от $17,8\text{ \AA}$ до

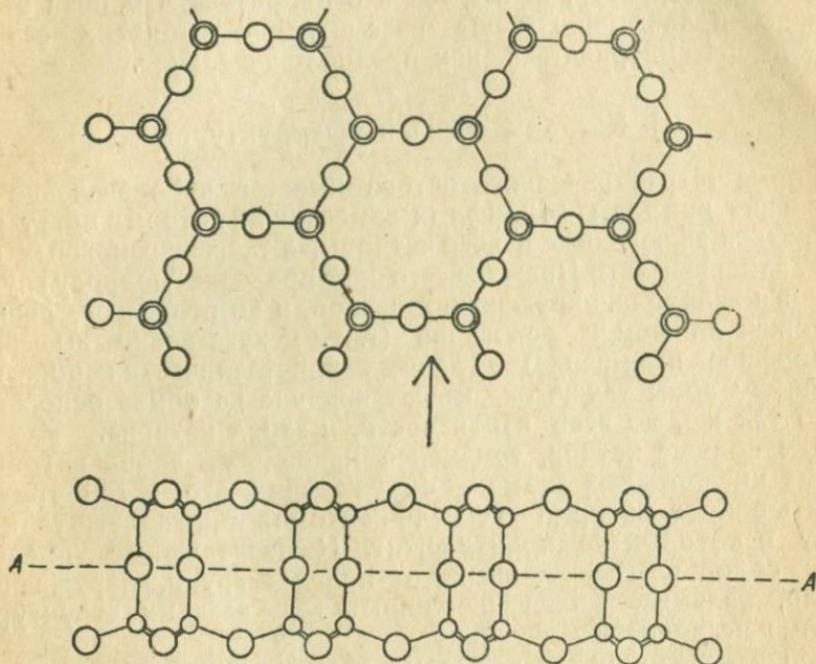


Рис. 3. Вязь из тетраэдров конечной толщины. Крупные кружки — атомы O, мелкие — атомы Si или Al. В верхней части рисунка дана часть бесконечного слоя, в котором все тетраэдры „смотрят“ вверх. Если через соответствующие вершины провести зеркальную плоскость, то она свяжет с данным слоем второй, у которого уже все вершины будут „смотреть“ вниз. Нижняя часть рисунка дает разрез через два таких связанных слоя, образующих „вязь“ конечной толщины, при рассматривании ее в направлении, указанном в верхней половине чертежа стрелкою.

$17,1\text{ \AA}$. Дальнейшее нагревание приводило к существенному изменению относительных интенсивностей отражения; и картина астериизма показывала, что кристалл распался на субпараллельный агрегат, при чем длины осей уменьшились от $7,45$; $17,8$; $15,8\text{ \AA}$ (при комнатной температуре) до $7,26$; $16,6$; $15,2\text{ \AA}$ соответственно. При полной дегидратации длина оси b уменьшилась до $16,0\text{ \AA}$. Ось b [010] перпендикулярна к плоскости слоев остова, и удаление молекул воды, которые связывают последовательные

слои, приводит к большим изменениям длины, как это можно было ожидать и как в действительности наблюдалось Виартом.

Единичная ячейка и пространственная группа стильбита — другого цеолита, обладающего единственную плоскостью весьма совершенной спайности по (010) — были определены в нашей лаборатории, и предварительные данные приводят к подобной же плоской вязи. Мы надеемся скоро закончить изучение этих интересных структур, но я должен оговориться, что, пока это не сделано, приведенное выше рассмотрение слоистых остовов должно рассматриваться как предположительное.

III. Катионы в вязанных структурах

Форма тетраэдрического остова имеет важное значение для выяснения природы изоморфных замещений, которым могут подвергнуться включенные в него катионы, а также возможных пределов замещаемости. Прежде всего она определяет природу группы атомов кислорода, окружающих катион, и во вторых она решает, возможен ли обмен оснований (т. е. искусственно вызванное изоморфное замещение) в данных кристаллических образцах. Молекулы воды также оказывают влияние на обмен оснований, точно так же, по всей вероятности, и заряд катиона.

Чем больше катион, тем менее правильна, вообще говоря, группа кислородных атомов, окружающих его, и тем труднее решить вопрос, который из соседних атомов „принадлежит“ к катиону и который не принадлежит. Нижеследующее представляет собой резюме данных о природе групп, окружающих натрий, кальций, калий и барий в тех вязанных структурах, которые исследованы детально.

Ион натрия окружен четырьмя атомами кислорода и двумя молекулами воды, находящимися на (среднем) расстоянии $2,4\text{\AA}$ в анальциме (17) и на $2,5\text{\AA}$ в натролите (18), и шестью кислородными атомами на расстоянии $2,6\text{\AA}$ в альбите (19). Каждый атом натрия в содалите (20) окружен группой из четырех анионов — одного иона хлора и трех ионов кислорода.

Тип окружения иона кальция менее определенный. В сколеците (21) он, вероятно, окружен четырьмя атомами кислорода и тремя молекулами воды, находящимися приблизительно на расстоянии $2,5\text{\AA}$. В томсоните (21) половина ионов кальция, вероятно, окружена подобными же семерными группами, остальные ионы кальция окружены восьмерными группами, состоящими из двух атомов кислорода и двух молекул воды на расстоянии $2,3\text{\AA}$ и четырех атомов кислорода на расстоянии $3,0\text{\AA}$. Окружение кальциевого иона в аортите должно отличаться от окружения натрия в альбите; можно думать, что в первом случае группа семерная; форма группы

не может быть определена точно прямым расчетом из-за сложности всей структуры.

Ионы калия и бария в ортоклазе, гиалофане и цельзиане (22) окружены шестью кислородными атомами в расстояниях 2,85 Å и четырьмя в расстоянии 3,1 Å (приближенно). В эдингтоните (23) ион бария окружен подобною же десятерною группою из атомов кислорода и молекул воды.

В минералах с вязаною структурою наблюдаются два типа изоморфного замещения. По первому способу замещение характеризуется уравнениями $K\text{Si} \rightleftharpoons Ba\text{Al}$ или $Na\text{Si} \rightleftharpoons Ca\text{Al}$, при чем общее число катионов остается неизменным, баланс же валентности достигается соответствующим изменением отношения алюминия к кремнию. По второму способу мы имеем замещение $Ba \rightleftharpoons K_2$ и $Ca \rightleftharpoons Na_2$, и при этом способе количество атомов алюминия не меняется, но зато изменяется общее число катионов.

Полевые шпаты дают примеры изоморфных замещений только по первому способу. Сравнение интенсивностей на рентгенограммах показывает, что ионы бария в цельзиане занимают те же положения, что и ионы калия в ортоклазе, в гиалофанах же с их переменным химическим составом ионы бария замещают ионы калия случайным образом, статистически. Эти моноклинные полевые шпаты таким образом дают изоморфный ряд наиболее простого типа. В плагиоклазах мы повидимому имеем пример двойного изоморфного ряда, при чем одна ветвь исходит из структуры альбита, другая же из анортита. Различие этих двух структур иллюстрируется фактом, что в альбите истинная ось с равна 7,1 Å, тогда как в анортите это лишь псевдоось, истинная же ось в два раза длиннее. Поскольку это можно вывести из имеющегося экспериментального материала (24), альбитовая структура сохраняется вплоть до замещения половины всех катионов на ионы кальция, при большем же количестве последних мы имеем структуру анортита, однако это утверждение нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

Цеолиты дают примеры обоих типов изоморфного замещения. Гей и Банистер на основании своих анализов как химических, так и оптических показали, что в томсоните (25) необходимо принять возможность обоих замещений $Na\text{Si} \rightleftharpoons Ca\text{Al}$ и $Na_2 \rightleftharpoons Ca$. Поскольку атомы натрия и кальция обладают тождественными размерами, их взаимное изоморфное замещение по первому способу естественно, так как при этом они замещают одни и те же полости. Замещение же второго типа в данном случае возможно постольку, поскольку на восемь имеющихся в структуре полостей (на элементарную псевдоячейку) в нормальном томсоните, содержащем Na_2Ca_4 , приходится всего лишь шесть катионов; таким образом максимальное возможное замещение по второму способу соответствует тому расположению, когда будут заняты все

полости псевдоячейки томсонита, т. е. составу Na_8Ca_2 . Наиболее богатые натрием образцы, исследованные Гемем, содержали около $\text{Na}_{5,4}\text{Ca}_2$.

Как было указано в предыдущем разделе, натролит, сколецит и мезолит характеризуются тождественными оставами, и таким образом все три совместно могут рассматриваться, как примеры изоморфного замещения по способу $\text{Na}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}$. Единичная ячейка натролита содержит $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, при чем 16 ионов натрия занимают все имеющиеся полости; ячейка сколецита при тех же размерах имеет $\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, при чем ионами кальция занята всего лишь половина полостей; ячейка мезолита имеет размеры в три раза большие (26) и заключает $\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240} \cdot 64\text{H}_2\text{O}$, и таким образом в ней заполнены две трети имеющихся полостей.

Природные кристаллы ультрамаринового типа (содалит, но-зан и т. д.) также являются примерами изоморфных замещений по обоим способам, однако структура, предложенная Паулингом для содалита, не дает однозначного объяснения для второго типа замещений.

При опытах по замещению оснований в цеолитах, пермутатах и ультрамаринах ионы, занимающие определенные положения в кристаллической решетке, удаляются из последней и замещаются другими, при чем для весьма многих цеолитов эта операция обмена совершенно не сказывается на внешнем виде отдельных кристаллов. Для того чтобы это было возможно, тетраэдрический остов кристалла очевидно должен быть пронизан каналами или туннелями, достаточно широкими для возможности передвижения этих ионов, и действительно, в тех цеолитах, структура которых определена, были обнаружены подобные тунNELи. В анальциме они располагаются параллельно диагоналям элементарного куба и не пересекаются друг с другом, в ультрамаринах каналы обладают теми же попечерными сечениями, но пересекаются и тем самым образуют внутри остава обширные полости; наконец, в волокнистых цеолитах все каналы проходят в одном направлении, параллельном оси *c*.

Молекулы воды в цеолитах входят в группы кислородоподобных атомов, окружающих катионы, и повидимому играют весьма важную роль для возможности, а также относительной легкости этого обмена основаниями. Молекулы воды закреплены в структуре весьма легко (как о том можно судить по способности цеолитов к дегидратации и обратной регидратации), и для возможности обмена основаниями повидимому необходимо, чтобы группа вокруг катиона заключала одну или несколько молекул воды. Необходимость последнего хорошо иллюстрируется строением группы вокруг атома натрия в анальциме. Группа вокруг натрия здесь состоит из четырех атомов кислорода и двух молекул воды, лежащих в двух непересв-

кающихся каналах, по которым и могут продвигаться как ионы, так и молекулы воды, при чем сам ион натрия располагается как раз посередине между двумя каналами в точке, соответствующей наибольшему взаимному их приближению.

Представляют интерес рентгенограммы, полученные для некоторых замещенных цеолитов. Так, уже было отмечено (раздел II), что рентгенограммы полученного автором серебряного анальцима (27) показывают, что в нем ионы серебра занимают совершенно те же места, которые в обыкновенном анальциме замещены ионами натрия. Аналогичные расчеты были сделаны для серебряного натролита (28) с таким же результатом. Расчеты, сделанные для литиевого натролита, говорят в пользу подобного замещения, хотя и не являются строгим его доказательством. Результаты Банистера (29) в отношении замещенных эдингтонитов, полученных Геем, приведены в табл. 1. Во втором и в третьем случаях двувалентный ион бария замещался двумя одновалентными ионами. Такое замещение вполне возможно, поскольку в обыкновенном эдингтоните ионы бария занимают только половину имеющихся полостей, в продуктах же замещения одновалентные ионы, вероятно, занимают уже все эти полости. Если, однако, в эдингтоните барий заместить серебром, то кристаллические иглы дают чрезвычайно слабые рентгенограммы, указывающие на присутствие значительных количеств аморфного вещества, натриевые же производные дают совершенно изменившуюся рентгенограмму, указывающую на то, что в данном случае перед нами не истинный эдингтонит. Разрушение структуры в этих обоих продуктах очевидно является следствием замещения крупных ионов на слишком маленькие.

Чрезвычайно интересными должны оказаться измерения продуктов замещения слоистых цеолитов — гейландита и стильбита, в которых слои связаны друг с другом, главным образом за счет этих вставленных катионов. Дальнейший свет на эти реакции обмена основаниями и на роль при этом молекул воды должны пролить исследования замещенных хабазитов, в которых полости столь же велики, как и в ультрамаринах, и в которых этот обмен основаниями происходит с весьма большой быстротою. Хабазиты в данном отношении особенно интересны, поскольку это наиболее обильные водою минералы.

IV. Вода в цеолитах

Характерные свойства цеолитов в отношении обезвоживания и обратного обводнения, а также та легкость, с которой в них молекулы воды замещаются другими молекулами, например, спирта, ртути и аммиака, — всегда считались указанием, что цеолитная вода в структурном отношении отличается от обычной кристаллизационной воды. Рентгенографическое исследование

структуре цеолитов, описанных в настоящем обзоре, показывает, что устойчивость их тетраэдрической связи (а следовательно, и всего кристалла) не зависит от присутствия или отсутствия молекул воды, тогда как последние в солях, подобных $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30) или $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (31), являются столь же существенными компонентами структуры, как и сульфатные группы. Пластинчатые цеолиты — гейландит и стильбит, повидимому по своим дегидратационным свойствам являются исключением в том отношении, что хотя почти $\frac{3}{5}$ их нормального содержания воды может быть удалено без всяких затруднений, но остальная часть воды удерживается значительно болееочно. Это последнее количество вероятно составляют те молекулы, которые необходимы для стабильности этой слоистой структуры в соответствии с теми предположениями о природе последней, которые были развиты в разделе II.

Нижеследующие строки посвящены природе сил, действующих между молекулами воды и соседними атомами, вопросам прочности этой связи, а также возможности замещения воды другими молекулами.

В цеолитах молекулы воды всегда тесно связаны с катионами и при этом обнаруживают определенные полярные свойства. Так, например, молекула воды никогда не располагается между двумя катионами, а всегда связана либо только с одним катионом, либо же с двумя, но находящимися по одну и ту же сторону от данной молекулы воды. Рассматривая относительные положения ближайших катионов и кислородных ионов, можно притти к выводу, что эти связывающие силы должны быть весьма сходны с теми силами, которые действуют в ионных растворах в жидкой воде, а также в кристаллических структурах, подобных сульфатам берилля и никеля, которые только что упоминались.

Согласно чрезвычайно интересной теории, предложенной недавно Берналом и Фаулером (32), распределение электронной плотности в молекуле воды весьма близко к тетраэдру, при чем две вершины последнего являются заряженными положительно и две несут отрицательный заряд, т. е. таким образом молекуле воды возможно приписать как бы четыре валентные связи: две положительные и две отрицательные, которые направлены от центра к четырем вершинам правильного тетраэдра. По теории Бернала и Фаулера в ионном растворе заряд аниона должен притягивать к себе симметрически оба водородных ядра (положительные связи) молекулы H_2O , тогда как катион симметрически притягивает обе пустующие вершины (отрицательные связи) тетраэдра H_2O , и с точки зрения координации может также насытить их одним катионом обе одновременно.

Рис. 4 показывает, что в изученных до сих пор цеолитах положительные связи молекулы воды насыщаются ионами кис-

города, отрицательные же либо одним двувалентным катионом, либо двумя одновалентными. Так, в натролите две отрицательные связи насыщаются двумя ионами натрия на расстоянии 2,5 Å, две же положительные связи двумя ионами кислорода в расстоянии 2,8 Å, при чем все четыре связи направлены к четырем вершинам несколько сплюснутого тетраэдра. В эдингтоните каждая молекула воды Aq₁ касается двух ионов кислорода

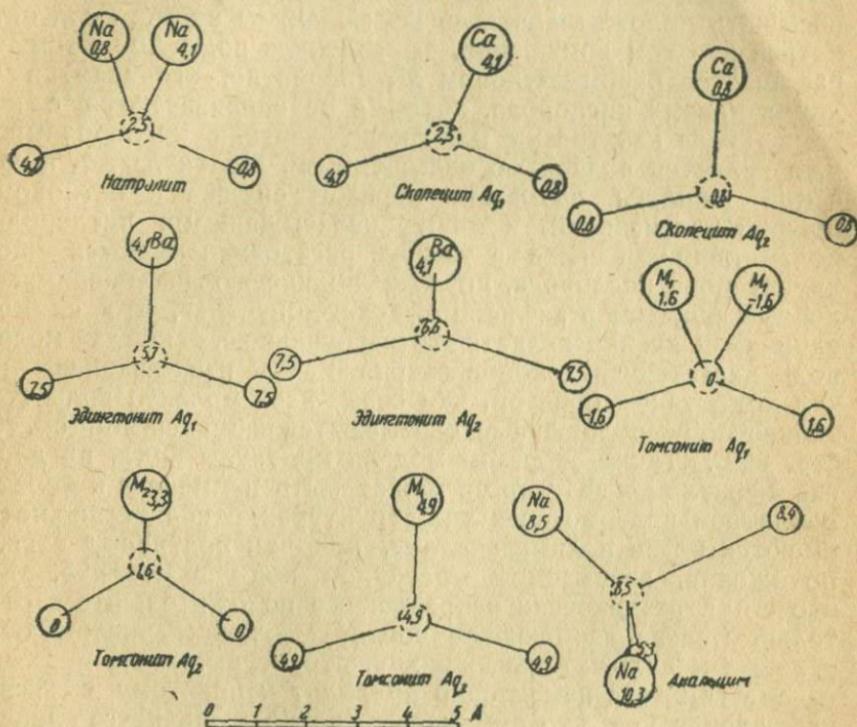


Рис. 4. Атомное окружение молекул воды в цеолитах. Молекулы H₂O изображены пунктирными кружками, катионы же более крупными, цифры дают высоты соответствующих атомов в Å.

в расстоянии 2,8 Å и одного иона бария в 2,8 Å; каждая молекула Aq₂ касается двух ионов кислорода в 3,1 Å и одного иона бария в 2,8 Å, при чем в обоих случаях связи располагаются тетраэдрически, если допустить, что крупные катионы насыщают симметрическим образом обе отрицательные связи. В сколеците распределение связей почти тождественно, но отрицательные связи насыщаются ионом кальция, в томсоните же молекулы Aq₁ связываются с двумя катионами (вероятно одним кальцием и одним натрием) и с двумя ионами кислорода, при чем снова все связи расположены тетраэдрически, подобно

тому, как это имеет место в натролите. Во всех этих системах тот кислородный ион, который насыщает одну из положительных связей молекулы воды, не касается какого-либо катиона (K, Na, Ca), но лишь разделен между двумя тетраэдрическими группами SiO_4 или AlO_4 . Это наводит на мысль, что любой кислородный ион, который разделяется между двумя тетраэдрами, и вместе с тем касается одного или двух катионов-наполнителей, уже использует свою валентность полностью и потому не может насыщать положительную связь молекулы воды. Если остановиться на этом допущении, то молекула воды Aq_2 в томсоните насыщается одним катионом M_2 (вероятно, кальцием) и теми двумя ионами кислорода, которые не соприкасаются с катионами (тогда как третий одинаково близкий кислородный ион уже является полностью насыщенным). Молекула Aq_3 в той же самой решетке подобным образом связана с катионом M_1 (натрий или кальций) и двумя ненасыщенными кислородными ионами, при чем снова на том же расстоянии имеются еще два других иона кислорода, но уже полностью насыщенных. Подобным образом в анальциме, если допустить, что симметрия единичной ячейки является тетрагональной, — каждая молекула воды касается двух ионов натрия и двух ненасыщенных молекул воды таким образом, что связи всех молекул воды (тетраэдрически расположенные) оказываются насыщенными (см. также стр. 329). Таким образом модель молекулы воды, предложенная Берналом и Фаулером, может быть применена к молекулам цеолитной воды во всех тех структурах, относительно которых имеются более полные анализы, при чем подтверждается, что положение, занимаемое молекулой воды в цеолите, таково, что ее тетраэдрически направленные положительные и отрицательные связи насыщаются соответствующим числом отрицательных и положительных ионов структуры.

Эта гипотеза немедленно приводит к простому объяснению наблюдения Гея, что аммониевый натролит является единственным безводным из замещенных натролитов (см. табл. 1), тогда как обыкновенный натролит после обезвоживания быстро вновь оводняется в влажном воздухе, и столь же полно оводнены прочие замещенные натролиты. Если же ион аммония (NH_4) обладает четырьмя положительными связями, распределенными тетраэдрически, то они насыщаются уже четырьмя ближайшими ионами кислорода, которые образуют вокруг него сплюснутую тетраэдрическую группу; в результате этот катион уже не может насытить отрицательные связи какой-либо молекулы воды, и все соединение оказывается безводным просто потому, что не имеется свободных ионных связей, с которыми могли бы связаться полярные молекулы воды.

Следует отметить еще одну особенность связей молекул воды, хотя повидимому реальное значение ее более сомнительно. Во всех волокнистых цеолитах те атомы кислорода, кото-

рые связывают расположенные рядом цепочки, образуют вместе с молекулами воды двойные колонки, параллельные оси с кристалла с расстоянием 3,3 \AA между атомом кислорода и молекулою воды из той же колонки. Наши весьма еще неполные определения структуры гейландита и стильбита также установили, что молекулы воды занимают в них такие положения между тетраэдрическими слоями, что каждая молекула оказывается посредине между двумя атомами кислорода (по одному из двух расположенных друг над другом слоев) с расстоянием между последними 6,6 \AA . Смысл этой величины 3,3 \AA неясен, и весьма вероятно, что мы имеем дело лишь со случным следствием образования координационной группы вокруг катионов без какого-либо особенного значения.

Прочность связи молекул воды в цеолитах измеряется молекулярно теплотою гидратации, при чем большие цифры указывают на особо прочную связь. Темпера гидратации была измерена Геем для томсонита (33) и натролита (34). В натролите при уменьшении количества воды от 16 (полностью гидратизированный материал) до 14 молекул на единичную ячейку теплота гидратации быстро возрастает приблизительно до 25 000 кал/грамм-моль и далее остается почти постоянно вплоть до полной дегидратации. В томсоните кривая зависимости теплоты гидратации от содержания воды указывает на три определенные области, соответствующие содержанию воды от 12 до 8, от 8 до 4 и менее 4 молекул воды на псевдоячейку. Для материала с 4 молекулами на псевдоячейку теплота гидратации около 30 000 кал/грамм-моль. Естественно считать, что простая кривая натролита есть следствие структурной эквивалентности всех молекул воды, тогда как три участка кривой для томсонита связаны с фактом, что в структуре последнего имеется три сорта молекул воды. Дальнейших выводов сделать пока не представляется возможным без нового экспериментального материала.

Гораздо более затруднительно свести к структурным особенностям цеолитов многие интересные факты, установленные при опытах поглощения различных газов обезвоженными цеолитами. В большинстве случаев при этих опытах материалом служит хабазит, и как раз для него до сих пор еще не имеется окончательно установленной структуры (35). Гей однако сделал несколько интересных наблюдений по поглощению спиртов частично обезвоженным томсонитом (36). Он находит, что при этом поглощаются молекулы спирта длиною около 6—6,5 \AA , поскольку только таким образом группы OH могут насытить остаточные валентности, которые в томсоните как раз расположены на таких интервалах в соответствии с длиною псевдооси $c = 6,6\text{\AA}$. Более длинные спиртовые молекулы этого сделать не в состоянии, т. е. можно думать, что молекулы

спиртов располагаются параллельно оси с кристалла. Дальнейшие опыты над тщательно проанализированным материалом с определенною структурой (и несколько более простою, чем сложная структура томсонита) вероятно прольют больше света на истинную природу связывания этих добавочных молекул. Во всяком случае при условии достаточно широких каналов, чтобы обеспечить прохождение молекул через весь остов, представляется вероятным, что возможность абсорбции или невозможность ее для данной молекулы действительно будет определяться геометрическим характером расположения ее свободных связей, подобно тому как это выше было установлено для молекул воды в нормальных и полностью гидратизированных структурах.

V. Псевдосимметрия и двойникование в вязанных структурах

Среди кристаллов с вязанными структурами имеется много таких, которые представляют особый интерес по их весьма характерным особенностям двойникования, а также по свойству приближать свою внешнюю форму к типам, соответствующим более высокому классу симметрии, чем тот, которым такой кристалл обладает в действительности. Эти особенности отражают очевидно какие-то геометрические свойства тетраэдрической вязи и должны объясняться из природы остова последней, если только соответствующая структура будет установлена до конца.

Очень часто наблюдаются двойники у полевых шпатов. Эти двойники могут быть разбиты на классы весьма различными способами, однако удобно различать две главные группы законов двойникования, которые легко свести к определенным свойствам тетраэдрической вязи. В первой группе повторяющееся двойникование триклинических плагиоклазов по альбитовому или периклиновому законам приводит к псевдомоноклинным комплексам. Двойникование по этому типу основывается на том, что симметрия вязаной структуры плагиоклазов, будучи строго триклиникою, отступает однако от моноклинной лишь весьма незначительно; поэтому небольшое нарушение правильности роста кристалла может привести к появлению в каком-либо месте сложного кристалла элемента симметрии (плоскости отражения или поворотной оси), характерного для весьма близкой аналогичной моноклинной структуры. Повторное двойникование до некоторой степени как бы характеризует стремление кристалла достигнуть более высокой симметрии. Двойникование второго типа (по законам манебахскому, карлсбадскому и Бавено) наблюдается как в моноклинных, так и в триклинических полевых шпатах и является следствием характерных геометрических свойств вязи (одинаковых у всех полевых шпатов). Полевошпатовая вязь была описана в разделе II, и те тетраэдриче-

ские цепочки, из которых она строится, показаны на рис. 2. Три закона двойникования (манебахский, карлсбадский и Бавено) соответствуют трем различным способам сохранения неизменности формы этих тетраэдрических цепочек в местах сочленения двух индивидуумов в общую вязь комплексного кристалла (37). Частота, с которой происходит такое двойникование, очевидно зависит от того обстоятельства, что уже незначительного нарушения достаточно, чтобы вывести атомы из тех положений, которые являются исходными для монокристаллического роста, и перевести в положение, определяющее двойникование.

Истинная симметрия ортоклазовых полевых шпатов всегда вызывала сомнения. Плагиоклазы триклины как по геометрическим и оптическим свойствам, так и по структуре; многие разновидности ортоклаза по геометрическим и оптическим свойствам моноклины, но микроклин, как в отношении размеров, так и по оптическим свойствам определенно принадлежит к триклиническим полевым шпатам; и, наконец, гиалофан по размерам и по оптическим свойствам моноклинен, тогда как цельзиан вероятно как в отношении геометрических размеров, так и по оптическим свойствам является триклинным. Рентгенографический анализ санидина, гиалофана и цельзиана показал, что принятие для них структуры с моноклиникою симметрией объясняет наблюдающиеся интенсивности рентгеновских отражений вполне удовлетворительно. Это должно соответствовать тому, что если симметрия индивидуальных единичных ячеек и не является строго моноклиникою, то во всяком случае отклонения от этой симметрии лишь весьма незначительны по сравнению, например, с тем, что мы имеем в альбите. Оптические доказательства того, что симметрия в этом случае скорее триклинная, чем моноклинная, не обозначают еще необходимости значительного отклонения атомного расположения от такого с более высокою симметрией, поскольку оптические методы исследования, по сравнению с рентгеновскими, являются во много раз более чувствительными. Таким образом можно сделать вывод, что ортоклаз и гиалофан действительно моноклины, тогда как цельзиан, будучи структурно моноклины в отношении геометрических размеров, а также по оптическим свойствам, оказывается только псевдомоноклины и на самом деле триклинным (ср. далее натролит).

Волокнистые цеолиты также характеризуются чертою, являющейся общую для вязанных структур, а именно стремлением остова иметь более высокую структурную симметрию при более низкой геометрической. Так, эдингтонит в отношении структуры является почти строго тетрагональным (38), как то показывают измерения рентгеновских интенсивностей, но образцы из Белета и оптически и геометрически оказываются ромбическими ($a = 9,56\text{\AA}$, $b = 9,68\text{\AA}$, $c = 6,53\text{\AA}$), в то время как образцы из Олдкильпатрика как оптически, так и геометрически тетраго-

нальны ($a = b = 9,59 \text{ \AA}$, $c = 6,53 \text{ \AA}$) (39). Подобным образом на-
тролит (40) в структурном отношении тетрагонален с весьма
большим приближением, по геометрическим же размерам, а
также оптически он ромбичен и вероятно в действительности
даже моноклинен (на что указывают некоторые весьма слабые
рентгеновские отражения). В сколеците отклонения структуры
от тетрагональной симметрии еще менее значительны, однако
оптические свойства и геометрические размеры кристалла опре-
деленно помещают его в число моноклиновых.

Томсонит является примером более редкого обратного случая.
Структура его совершенно определено ромбическая без
всякого приближения к тетрагональной, по размерам же кри-
сталл тетрагонален и оси a и b совпадают по длине до 0,1% (41).

Двойникование у сколецита весьма часто, а у мезолита
является постоянной характерной чертой. Остовы этих кристал-
лов почти строго тетрагональны, и стремление к образованию
двойников соответствует стремлению приблизиться к более вы-
сокой симметрии, чем та, которая имеется в индивидуальной
единичной ячейке (ср. полевошпатовые двойники).

С точки зрения симметрии особенно интересным является
анальцим (42). Его структура приведена в разделе II, где было
показано, что рентгенограмма соответствует кубической сим-
метрии. Однако оптически анальцим обычно тетрагонален или
ромбичен, и отдельные кубические кристаллы при рассмотрении
в микроскоп разбиваются на секторы. При попытке моей
выделить из отдельного кристалла подобные секторы оказа-
лось, что все они дают идентичные диаграммы вращения, соот-
ветствующие кубической симметрии, т. е. таким образом, если
наблюдающаяся кубическая симметрия есть на самом деле лишь
результат сложного двойникования, то масштаб этого двойни-
кования должен быть еще более мелок, чем то дает микро-
скопическое расщепление на секторы.

Чтобы притти к структуре, основывающейся на единичной
ячейке также с кубической симметрией, необходимо принять,
во-первых, что все тетраэдры между собою идентичны и, во-
вторых, что 16 натриевых ионов равномерно располагаются по
24 полостям. Принять, что группы AlO_4 неразличимы от групп
 SiO_4 , не представляет особого затруднения, однако второе до-
пущение требует распределения 16 ионов по 24 полостям ста-
тистически, либо в отношении объема, либо в отношении време-
ни. Если это статистически среднее в отношении объема, то
некоторые полости всегда оказываются пустыми; если это ста-
тистически среднее в отношении времени, то каждая полость
заполняется ионом в течение некоторого промежутка времени,
и таким образом ион натрия должен обладать возможностью
передвигаться из одной полости в другую.

Рентгенографические методы не позволяют определить, имеем
ли мы статистическое распределение в пространстве или во вре-

мени, однако теория связи молекулы воды, которая изложена на стр. 322, позволяет предположить, чем может определяться подобное статистическое распределение. Остов структуры кубический, и полости для ионов натрия располагаются группами по три вокруг тригональной оси, на которой находятся молекулы воды. Если бы все полости были заняты ионами натрия, то каждая молекула воды соприкасалась бы с тремя ионами натрия, а каждый атом кислорода во всей структуре был бы связан с двумя ионами кремния или алюминия и с одним ионом натрия и таким образом не смог бы насытить положительные связи молекулы воды (в соответствии с теорией, изложенной на стр. 323—324). Если в каждой группе из трех полостей заняты ионами натрия только две, то каждая молекула воды соприкасается с двумя ионами натрия, насыщающими ее отрицательные связи, и с двумя такими ионами кислорода, которые в этом случае связаны только с двумя атомами кремния или алюминия и следовательно имеют возможность насытить положительные связи молекулы воды. Необходимость статистического распределения ионов натрия по всем имеющимся полостям может быть сведена к факту, что тетраэдрические связи молекулы воды насыщаются двумя ионами натрия и двумя (ненасыщенными) ионами кислорода лишь тогда, когда заполнены любые две из трех полостей одной и той же группы вокруг тригональной оси. Тетраэдрический характер валентности молекулы воды далее требует, чтобы только две полости из трех были заняты ионами натрия и третья оставалась пустой. Это приводит, таким образом, к общему числу ионов натрия — 16 на единичную ячейку, для сбалансирования которых число атомов алюминия, заместивших кремний в тетраэдрическом остове, также должно стать 16 на элементарную ячейку.

Оставляя неразрешенным вопрос о том, имеем ли мы дело со статистическим распределением в пространстве или во времени, эта теория повидимому дает удовлетворительное объяснение как постоянства состава анальцима, так и его псевдосимметрии.

Вполне уместно в разделе, посвященном псевдосимметрии двойникования, коснуться также параллельных срастаний и прорастаний, столь часто наблюдающихся в кристаллах с вязаною структурою. Параллельные срастания полевых шпатов альбита и ортоклаза приводят к образованию перититов и микроперититов (пластинчатые кристаллы с весьма различными степенями тонкости двойникования) и вероятно являются причиной блеска („schiller“) лунного камня. Среди волокнистых цеолитов прорастание является весьма обыденным явлением. Геем (43) описаны параллельные срастания натролита с томсонитом, сколецитом и мезолитом. Весьма часты также прорастания томсонита с мезолитом и с эдингтонитом. Эти формы ассоциации минералов оче-

видно являются простыми следствиями построения их из тождественных тетраэдрических цепочек.

VI. Заключение

В этой статье особое внимание было посвящено тем общим свойствам, которые, как показал подробный рентгенографический анализ, являются характерными для структур, имеющих в основе связь из сочлененных тетраэдрических групп SiO_4 и AlO_4 .

Основной единицей всех этих структур является тетраэдр из атомов кислорода, но кроме того во всех известных связях имеются еще единицы более высокого порядка в виде колец из четырех сочлененных между собою тетраэдров, при чем в этих кольцах обычно невозможно различить весьма схожие группы SiO_4 и AlO_4 . Все описанные до сих пор типы связи представляют собой трехмерные образования, бесконечные во всех трех измерениях. Повидимому, однако, в цеолитах, гейландите и стильбите мы имеем связи конечной толщины и бесконечные только в двух измерениях.

В вязанных структурах мы встречаемся с двумя типами изоморфного замещения катионов. При одном из них остается неизменным общее число катионов, при втором один двувалентный катион замещается (или замещает) двумя одновалентными катионами. Замещение второго типа возможно только в том случае, если внутри вязаной структуры имеются такие полости, которые могут быть заняты или, наоборот, освобождены в соответствии с тем, велико или мало общее число катионов. Подобные соображения оказалось возможным применить к явлениям взаимного обмена основаниями у цеолитов.

Характер связи молекул воды в цеолитных структурах в частности таков, каким он должен быть, если прописать молекулам воды тетраэдрическое распределение положительных и отрицательных связей, предложенное Берналом и Фаулером для молекул жидкой воды.

Кристаллы с вязанными структурами характеризуются ярко выраженным стремлением образовывать двойниковые срастания с симметрией выше, чем у соответствующих индивидуальных единичных ячеек. Это стремление частично определяется тем, что форма остова обычно приближается весьма тесно к формам с более высокой симметрией. Автором приведены доказательства в пользу предположения, что характерные псевдосимметрические свойства цеолита анальцима тесно связаны с природой связи молекул воды внутри остова.

Мне остается выразить свою признательность проф. В. Л. Брэггу за его постоянный интерес к вопросам настоящей работы, а также за неизменную помощь и критические замечания во всех стадиях этой работы. Я также чрезвычайно обязан своим

товарищам по лаборатории — авторам ранее опубликованных работ по анализу отдельных структур, и, наконец, М. Х. Гею и Ф. А. Банистери за то исключительно ценное содействие, которое ими было оказано во всех стадиях этой работы.

Резюме

Основу вязанных структур полевых шпатов и цеолитов составляют прочные остовы из сочлененных тетраэдрических групп (SiO_4) и (AlO_4) , с катионами и молекулами воды в пустых промежутках таких остовов. Во всех структурах, которые были описаны до сих пор, эти остовы представляют собою трехмерные бесконечные анионы, но в пластинчатых цеолитах, гейландите и стильбите весьма вероятно (однако установлено еще не окончательно) существование остовов конечной толщины в виде раздельных слоев.

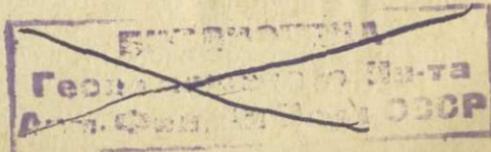
При изоморфном замещении в полевых шпатах двувалентные катионы замещают одновалентные одинакового размера, попадая при этом в одни и те же полости, при чем баланс валентности достигается уменьшением или увеличением пропорции алюминиевых тетраэдров по сравнению с кремневыми в основном остове структуры. Таким образом замещения в группе ортоклаза и плагиоклазов могут быть изображены следующими уравнениями: $\text{KSi} \rightleftharpoons \text{BaAl}$ и $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$. Подобные же замещения имеют место и в цеолитах, но кроме того в последних происходят замещения также и по другому способу, а именно $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}_2$. Этот второй тип замещения возможен однако только в том случае, если в остове имеются еще незанятые полости, в которых и располагаются добавочные ионы натрия. В реакциях обмена оснований в цеолитах оба типа замещения происходят без нарушения цельности кристаллической структуры. Это есть результат того, что соответствующие связи пронизаны каналами, достаточно широкими, чтобы не препятствовать передвижениям катионов и молекул воды.

Столь характерные дегидратационные свойства цеолитов определяются существованием этих каналов, а не каким-либо особым образом связи молекул воды. Последние в цеолитах занимают такие положения, при которых их распределенные тетраэдрически положительные и отрицательные ~~связи~~ находятся соответственно расположеными ионами кислорода и катионами примерно таким же образом, как это имеет место в обычных гидратах солей.

Как в полевых шпатах, так и в цеолитах взаимное прорастание кристаллов особенно часто бывает в значительной простоте остовов и, в частности, в различия более высокой структурной симметрии, к которой свидетельственная геометрическая симметрия лишь приближается.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jackson a. West. Z. Krist. 76, 211 (1930).
2. Taylor. Z. Krist. 74, 1 (1930).
3. Pauling. Z. Krist. 67, 377 (1928).
4. Wyart, C. R. Acad. Sci. Paris, 192, 1244 (1931).
5. Новая работа Виарта: Bull. Soc. Franc. Minér. 56, 81 (1933), с результатами, подтвердившими предположения автора.
6. Taylor a. Jackson. Z. Krist. 86, 53 (1933).
7. Taylor, Meek a. Jackson. Z. Krist. 84, 373 (1933).
8. Taylor, Meek a. Jackson. Z. Krist. 84, 373 (1933).
9. Taylor. Z. Krist. 85, 425 (1933).
10. Taylor, Derbyshire a. Strunz. Z. Krist.
11. Jaeger. Trans. Faraday Soc. 25, 320 (1929).
12. Pauling. Z. Krist. 74, 213 (1930).
13. Jaeger a. v. Melle. Proc. Acad. Sci. Amst. 30, 479, 885 (1927).
14. Bannister. Min. Mag. 22, 569 (1931).
15. Wyart. C. R. Acad. Sci. Paris, 190, 1564 (1930).
16. Wyart. C. R. Acad. Sci. Paris, 191, 1343 (1930).
17. Taylor. Z. Krist. 74, 1 (1930).
18. Taylor, Meek a. Jackson. Z. Krist. 84, 373 (1933).
19. Taylor, Derbyshire a. Strunz, там же.
20. Pauling. Z. Krist. 74, 213 (1930).
21. Taylor, Meek a. Jackson. Z. Krist. 84, 373 (1933).
22. Taylor, Derbyshire a. Strunz, там же.
23. Taylor a. Jackson. Z. Krist. 86, 53 (1933).
24. Taylor, Derbyshire a. Strunz. Z. Krist.
25. Hey a. Bennisi dr. Min. Mag. 23, 51 (1932).
26. Hey a. Bannister. Min. Mag. 23, 421 (1933).
27. Taylor. Z. Krist. 74, 1 (1930).
28. Taylor, Meek a. Jackson, I. c.
29. Hey a. Bannister, частное сообщение.
30. Beever a. Lipson. Z. Krist. 82, 297 (1932).
31. Ibid., 83, 123 (1932).
32. Bernal a. Fowler. J. Phys. Chem. 1, 515 (1933). Русский перевод. Успехи Физ. Наук XIV, 586 (1934).
33. Hey a. Bannister. Min. Mag. 23, 51 (1932).
34. Ibid., 243.
35. Wyart. Bull. Soc. Franc. Miner. 56, 81 (1933).
36. Hey a. Bannister. Min. Mag. 23, 243 (1932).
37. Taylor, Derbyshire a. Strunz, loc. cit.
38. Taylor a. Jackson. Z. Krist., 86, 53 (1933).
39. Hey a. Bannister, частное сообщение.
40. Taylor, Meek a. Jackson. Z. Krist. 84, 373 (1933).
41. Hey a. Bannister. Min. Mag. 23, 51 (1932).
42. Taylor. Z. Krist. 74, 1 (1930).
43. Hey a. Bannister. Min. Mag. 23, 243 (1932).



СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие	3
Ф. Махачки. Структура кристаллов. Перевод Н. В. Белова	6
В. Л. Брэгг. Структура силикатов. Перевод А. В. Пэка и И. Б. Боровского	47
Э. Шиболльд. Структура силикатов. Перевод Н. В. Белова	132
В. Тейлор. Природа алюмосиликатных остовных ("вязанных") структур и их свойства. Перевод Н. В. Белова и И. Б. Боровского	307

Редактор *Н. С. Троповская*. Техред. *Б. П. Спиро*
Корректор *К. А. Адрианова*

Сдано в набор 14/XII 1936 г. Печатн. знаков в 1 бум. л. 80000
Подписано в печать 15/IV 27 г. Лейгорлит № 2039
Уч. автор. л. 21 Тираж 2000
Бумажн. листов 101/2 Зак. № 7968

Тип. арт. „Советский печатник“
Ленинград, Моховая, 40.

afh2

105