

Ассоциация гипергенных минералов довольно устойчива по числу минералов, и другие минералы, кроме ликазита, герхардтита и спертиниита, практически отсутствуют, за исключением редких дендритов самородной меди и примазок черного сажистого минерала (возможно, джарлеита). В единичных образцах ликазит представлен призматическими кристаллами, по всей видимости, представляющими собой псевдоморфозы по лазуриту.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на образцах ликазита и герхардтита. К сожалению, чистый материал спертиниита выделить не удалось из-за тесного его сростания с ликазитом и герхардтитом. В ИК-спектре ликазита (рис. 4) вода проявляет свои колебания, характерные для двух видов: молекулярная вода (валентные колебания —  $3330$  и  $3260 \text{ см}^{-1}$  деформационные колебания —  $1640 \text{ см}^{-1}$ ) и ОН-группы (дублет  $3510\text{--}3505 \text{ см}^{-1}$ ). На спектре однозначно фиксируется группа  $[\text{NO}_3]$  (колебания —  $1375 \text{ см}^{-1}$ ). В продуктах прокаливания ликазита (см. рис. 4, 2–4) характерные полосы поглощения на ИК-спектрах для  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН, а также  $[\text{NO}_3]$  проявляются только до  $250^\circ\text{C}$ , после чего минерал переходит в оксиды меди.

В ИК-спектре герхардтита для группы  $[\text{NO}_3]$  свойственны две полосы поглощения ( $1435$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$ ), а группы ОН проявляются в колебаниях  $3540$  и  $3440 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения на уровне фоновых интенсивностей поглощения  $1770$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ , по всей видимости, обусловлены механической примесью и не имеют отношения к герхардтиту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM, card. 14-687. США, 1980.
2. Bovi B., Locchi S. Crystal structure of the orthorhombic basic copper nitrate  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  // J. Cryst. Spectr. Res. 1982. Vol. 12. P. 507–517.
3. Declercq J.P., Germain G., Piret P. Composition et structure de la likasite  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 1422–1427.
4. Deliens M. La likasite de Likasi (Republique du Zaïre) // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1973. Vol. 96, N 2. P. 143–145.
5. Effenberger H. Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dicufer(II)–Trihydroxi–Nitrates  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  // Ztschr. Kristallogr. 1983. Bd. 165. S. 127–135.
6. Effenberger H. Likasite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : revision of the chemical formule and redetermination of the crystal structure // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1986. H. 3. S. 101–110.
7. Grice J.D., Gasparrini E., Spertiniite,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a new mineral from the Jeffrey mine, Quebec // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 337–340.
8. Schoep A., Borchert W., Kohler K. La likasite  $\text{Cu}_{1.2}(\text{OH})_{1.4}(\text{NO}_3)_4(\text{PO}_3)_2$  // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1955. Vol. 78. P. 84–88.

УДК 548.3:549:550.4:546

А.А. ГОДОВИКОВ

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ; КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА АМФОТЕРНОСТИ

В химии, как известно, катионы принято делить на основные, кислотные и амфотерные, причем чаще всего эта систематика ограничивается кислородными соединениями. Наиболее показательны в этом отношении определения, даваемые А.И. Бусевым и И.П. Ефимовым [3] и в Химическом энциклопедическом словаре [17]. Так, в первой из книг обнаруживаем:

”Основания — вещества, молекулы которых состоят из ионов металла и одной (или нескольких) гидроксогруппы. В водном растворе диссоциируют с образованием ионов гидроксогруппы (гидроксила  $\text{OH}^-$ ). Основания образуются при взаимодействии некоторых металлов с водой:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ , при взаимодействии некоторых

основных оксидов с водой:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  и др.<sup>1</sup> Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. Согласно другому определению, основание — акцептор протонов” (с. 129).

“Кислоты — электролиты, образующие при диссоциации катионы водорода. Кислоты бывают кислородные ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и др.) и бескислородные ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Кислородные кислоты образуются при взаимодействии некоторых кислотных оксидов с водой, бескислородные кислоты получаются при взаимодействии некоторых элементов с водородом<sup>2</sup> ... Кислоты взаимодействуют с металлами, с основными оксидами, основаниями, солями” (с. 88).

Определения понятия “амфотерный гидроксид (оксид)”, или “амфотерное соединение” в этой книге нет. Вместо этого находим: “Амфотерность (от греческого *amphotes* — оба) — способность некоторых соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства. Напр., вода образует при диссоциации ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ). Амфотерны ряд оксидов и гидроксиды  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и др. При растворении они диссоциируют, в зависимости от условий, с образованием  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , напр.:  $\text{Cr}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$  (проявление основных свойств),  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  (проявление кислотных свойств)” (с. 20).

“Соли — класс (что такое класс, не определено, и в данном случае этот термин не несет строгой таксономической нагрузки. — А.Г.) химических соединений, кристаллических соединений, кристаллические вещества, имеющие ионную структуру (не всегда! — А.Г.). При диссоциации в водных растворах соли дают положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков (иногда также ионы водорода или гидроксогруппы)” (с. 167).

Во втором справочнике находим:

“Основания неорганические. К соединениям этого типа относят гидроксиды, группы  $\text{OH}$  которых могут быть замещены на кислотные остатки” (с. 419).

“Ангидриды<sup>3</sup>. Неорганические ангидриды — оксиды кислотообразующих элементов, напр.,  $\text{SO}_3$  — серный ангидрид,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — фосфорный ангидрид” (с. 46).

“Кислоты неорганические, подразделяются<sup>4</sup> на кислородсодержащие (оксокислоты)  $\text{H}_n\text{XO}_m$  и бескислородные  $\text{H}_n\text{Y}$ , где  $\text{XO}_m^n-$  и  $\text{Y}^{n-}$  — кислотные остатки (лучше радикалы. — А.Г.),  $\text{X}$  — т.н. кислотообразующий элемент (ниже анионообразователь. — А.Г.),  $\text{Y}$  — обычно галоген или халькоген... В водном растворе кислоты способны к диссоциации с отщеплением протона, образующего гидроксоний — катион, напр.:  $\text{H}_n\text{XO}_m + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_{n-1}\text{XO}_m + \text{H}_3\text{O}^+$ . Характеристикой силы кислот может служить степень их диссоциации: сильные кислоты диссоциируют в разбавленном ( $\sim 0,1$  н.) растворе практически нацело, слабые — лишь незначительно... Большинство кислот хорошо растворимо в воде<sup>5</sup>... При взаимодействии кислот с основными и амфотерными оксидами или гидроксидами образуются соли. Замещение атомов  $\text{O}$  в молекулах оксокислот... на атомы  $\text{S}$  [приводит] к тиокислотам” (с. 258).

“Амфотерные гидроксиды (амфолиты), гидроксиды, способные проявлять свойства как кислот, так и основания. Атом  $\text{H}$  в амфотерных гидроксидах может быть замещен

<sup>1</sup> Основания могут получаться также при обменных реакциях типа  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$  и другими путями.

<sup>2</sup> Представления об условиях образования кислот в этих определениях упрощены, так как кислоты могут получаться при обменных реакциях, например  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] + 2\text{H}_2[\text{SO}_4] \rightarrow 2\text{Mg}[\text{SO}_4] + \text{H}_4[\text{SiO}_4]$ ,  $2\text{NaCl} + \text{H}_2[\text{SO}_4] \rightarrow \text{Na}_2[\text{SO}_4] + 2\text{HCl}$  и некоторыми другими путями.

<sup>3</sup> В книге А.И. Бусева, И.П. Ефимова [3] определение неорганических ангидридов не дается.

<sup>4</sup> Примечательно, что определение понятия кислоты не дано и оно подменяется рассмотрением систематики кислот и их свойств; нет этого определения и в разделе “Кислоты и основания”, в котором кратко анализируется развитие представлений о природе кислотно-основных свойств веществ.

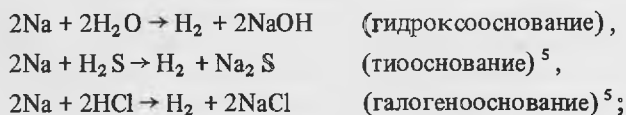
<sup>5</sup> Эти представления не верны, поскольку базируются на ограниченном материале в основном сильных кислот. Слабые кислоты, напротив отличаются обычно низкой растворимостью. Их примерами являются кремниевые кислоты, значение солей которых особенно велико среди минералов, борная, вольфрамовая, молибденовая и тому подобные кислоты.

на металл, а группа OH — на кислотный остаток... При взаимодействии амфотерных гидроксидов с сильными кислотами или со щелочами образуются соли, напр.:  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Амфотерные гидроксиды практически нерастворимы в воде..." (с. 45).

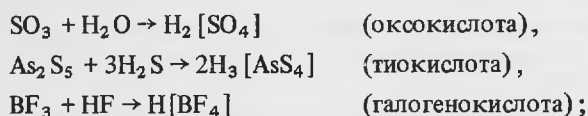
"Соли, продукты замещения атомов H кислоты на металл или групп OH основания на кислотный остаток. При полном замещении образуются средние, или нормальные, соли [напр.,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Al}$ ]. Неполное замещение атомов H приводит к кислым солям (напр., гидросульфат аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), неполное замещение групп OH — к основным солям [напр., дегидроксостеарат алюминия  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})\text{Al}(\text{OH})_2$ ]. ... Соли имеют обычно ионную кристаллическую структуру<sup>1</sup> и характеризуются относительно высокими значениями температур плавления и кипения. Многие соли хорошо растворимы в воде<sup>2</sup>, полностью или частично диссоциируя на ионы" (с. 533).

Наиболее существенным недостатком всех этих определений является то, что они ограничиваются кислородными, а часто и водорастворимыми соединениями. Лишь в определении кислот, данном в Химическом энциклопедическом словаре, отмечается, что замещение атомов O в оксоосолях на S приводит к образованию тиокислот, соли которых — тиосоли<sup>3</sup> — весьма многочисленны среди минералов [10] и рассматриваются еще со времен В.И. Вернадского [4–6] как продукты взаимодействия тиооснований (типа  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и т.п.) с тиоангидридами ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и т.п.). Полностью они игнорируют и факт существования галогеноангидридов (галогенокислот)<sup>4</sup>, галогенооснований и продуктов их взаимодействия — галогеноослей, также многочисленных в природе [11]. Таким образом, необходимо различать не просто основания и кислоты (ангидриды), но гидроксооснования, халькооснования, галогенооснования, с одной стороны, и оксокислоты (оксоангидриды), халькокислоты (халькоангидриды) и галогенокислоты (галогеноангидриды) — с другой. В соответствии с этим следует выделять оксосоли, халькосоли и галогеносоли. Образование перечисленных веществ можно пояснить следующими реакциями:

а) для оснований:



б) для кислот:



<sup>1</sup> В солях халькофильных элементов слабых кислот связь катиона с кислотным остатком обычно ковалентная.

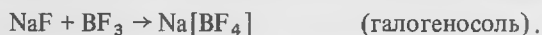
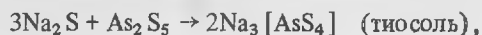
<sup>2</sup> Соли кремниевых кислот — силикаты, наиболее многочисленные среди минералов, в основной массе плохо растворимы в воде.

<sup>3</sup> Тиосоли относятся к халькоосолям, включающим тιο-, селено- и теллуросоли; здесь и далее приставка "халько" используется нами не как объединяющий термин, охватывающий соединения всех VIa-элементов — O, S, Se и Te, что неудачно рекомендовано правилами ИЮПАК [12], а лишь как относящийся к соединениям S, Se и Te, так как это принято практически во всей отечественной литературе [8].

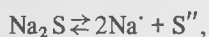
<sup>4</sup> В Химическом энциклопедическом словаре галогенокислоты относятся к так называемым сверхкислотам (суперкислотам, магическим кислотам), определяемым как "комплексные неводные (правильнее: бескислородные. — А.Г.) минеральные кислоты, кислотность которых выше, чем у 100%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ " (с. 517); среди их примеров отмечаются продукты взаимодействия галогеноангидридов ( $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ) с протонсодержащими бескислородными кислотами ( $\text{HF}$  и др.).

<sup>5</sup> Следует иметь в виду, что тиооснования (как и халькооснования в целом) и галогенооснования являются в то же время солями бескислородных кислот типа сероводорода, хлористого водорода и т.п. и как таковые отличаются всеми характерными для солей бескислородных кислот свойствами, в частности указанные соединения легко растворимы в воде, диссоциируя на катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{S}^-$  (в случае  $\text{Na}_2\text{S}$ ) и  $\text{Cl}^-$  (в случае  $\text{NaCl}$ ).

в) для солей:



Каждая из перечисленных групп веществ обладает рядом особенностей. Так, типичным основанием свойственна ионная связь катион—лиганд, ионная структура, в пределах наиболее типичных случаях хорошая растворимость в воде и диссоциация в растворах, например, по реакциям типа



Основания отличаются низкой валентностью ( $W$ ) катионов ( $W \leq 2$ ), относительно высокими температурами плавления (табл. 1), низкой упругостью пара. Для них характерны координационные структуры (табл. 2).

Типичные ангидриды, например  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ;  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , характеризуются молекулярной ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ) или квазимолекулярной<sup>1</sup> ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) структурой (см. табл. 2) с ковалентной связью в пределах молекул (и квазимолекул) и остаточной связью между ними. Из-за этого такие вещества не растворяются в воде, хотя иногда и интенсивно с нею реагируют, имеют низкие температуры плавления (см. табл. 2), высокие упругости пара. Для них типичны высоковалентные катионы ( $W$  обычно  $\geq 4$ , редко 3, как у В).

Амфотерные вещества отличаются катионами с  $2 \leq W \leq 4$ ; их структуры и физические свойства, в частности температуры плавления, занимают промежуточное положение между таковыми типичных оснований и ангидридов (см. табл. 1, 2).

Следует особо подчеркнуть, что нельзя говорить о кислотно-основных свойствах элементов (катионов) или соединений вообще. Дело в том, что их проявление определяется целым рядом условий, на которых необходимо остановиться подробнее.

Так, кислотно-основные свойства катионов зависят прежде всего от типа элемента, к которому относится данный катион, от лиганда, с которым он связан в соединении. Сказанное можно почувствовать уже из сопоставления сведений, приведенных в табл. 1 и 2 для простейших бинарных соединений. Еще четче это выявляется на графиках распределения веществ со структурой разного типа — координационной, промежуточной и молекулярной — в зависимости от атомного номера —  $Z$  и  $\text{CX} - \gamma_{\text{крб}}^{n+}$ -катиона [9] (рис. 1).

Из приведенных графиков видно, что поле  $I$  (веществ с координационной структурой, являющихся соединениями основных (щелочных) катионов и обладающих свойствами оснований) при переходе от соединений  $s$ - и  $p$ -элементов к соединениям  $d$ -элементов заметно расширяется у фторидов и хлоридов, тогда как у оксидов и сульфидов оно, напротив, сокращается, особенно резко в случае сульфидов. У фторидов  $d$ -элементов исчезает поле  $II$  (соединений с промежуточной структурой), и в этом случае поле

<sup>1</sup> Термины "квазимолекулярная структура", "квазимолекулярный кристалл" введены для твердых веществ, промежуточных между низкомолекулярными или просто молекулярными, например  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ , в структурах которых содержатся небольшие дискретные молекулы, связанные остаточной связью и полимерными высокомолекулярными соединениями. В структуре квазимолекулярных соединений выделяются полимерные бесконечные в одном (цепочки и ленты), двух (слои) или даже трех измерениях (каркасы). Такие квазимолекулы связаны в структуре остаточными связями. От молекул полимеров они отличаются простым строением, сохранением своей формы в кристаллическом теле (в твердых полимерах макромолекулы укладываются пачками или глобулами) и не только ближним, но и дальним порядком в кристаллических телах, тогда как в твердых полимерах дальний порядок отсутствует, из-за чего они, в частности, оказываются рентгеноаморфными.

Таблица 1

Температуры плавления (в К) бинарных соединений

Катион	$\gamma_{орб}^{n+}$	Z	Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства	
<i>s-Элементы</i>								
Э <sup>+</sup>	Cs	4,2	55	976	918	768	(н.д.)	Щелочные
	Rb	5,7	37	1068	996	778	(н.д.)	
	K	7,3	19	1131	1044	1013	1221	
	Na	18,5	11	1268	1074	1405	1441	
	Li	28,5	3	1143	887	1726	1643	
Э <sup>2+</sup>	Ba	11,6	56	1641	1234 (-P)	2290	- (в)	Основные
	Sr	16,1	38	1750 (-P)	1147 (-P)	2923	- (в)	
	Ca	22,1	20	1691 (-P)	1045 (-P)	2900	2723	
	Mg	61,1	12	1536 (-P)	987 (-P)	3098	2500±200	
	Be	131,1	4	1073	683	2851 (-P)	(н.д.)	Амфотерные
<i>d-Элементы</i>								
Э <sup>2+</sup>	Mn	40,0	25	1133	923	2115	1803	Основные
	Fe	44,4	26	1373(-P)	950(-P)	1647	1400	
Э <sup>3+</sup>	Ti	61,1	22	- (в)	- (в)	2103	(н.д.)	Амфотерные
	V	69,1	23	1679 (-P)	-	2240	-	
	Cr	77,3	24	1677	362	2607	-	
	Fe	86,3	26	-(I-I')	580(-P)	1868	-	
Э <sup>4+</sup>	Zr	56,3	40	1183	710(+P)	2973	1823	
	Ti	94,8	22	- (в)	150(+P)	2143	-(II-I)	
	Mn	135,9	25	- (в)	-	1867	-	
Э <sup>5+</sup>	Ta	76,4	73	369(-P)	489,6(-P)	2145	-	
	Nb	90,9	41	352,6(-P)	478,2(-P)	1763	-	
	V	153,8	23	292,6(-P)	536	953	-	
Э <sup>6+</sup>	W	107,0	74	275,2(-P)	556(-P)	1746	-	
	Mo	123,6	42	290,7(-P)	(н.д.)	1074	-	
	Cr	217,8	24	-	-	(н.д.)		
Э <sup>+</sup>	Ag	14,3	47	708 (-P)	728	1088	1111	Основные
	Cu	24,8	29	- (в)	697 (-P)	1515	1402	

Катион	$\gamma_{орб}^{n+}$	Z	Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства
--------	---------------------	---	---------	---------	--------	----------	----------

*d-Элементы*

$\text{Э}^{2+}$	Hg	31,0	80	918	533(-P)	(н.д.)	1098	Основные
	Cd	33,3	48	1345	841,6(-P)	(н.д.)	1748	
	Zn	58,1	30	1148(-P)	590(-P)	2248	2048	Амфотерные
	Cu	65,9	29	1043	869	(н.д.)	(н.д.)	

*p-Элементы*

$\text{Э}^{3+}$	Al	128,7	13	—	465,8(+P)	2326	1373	Амфотерные
	Ga	111,2	31	—	351(-P)	1998	1383	
	In	58,2	49	1445	856(+P)	2183	1363	
	Tl	51,4	81	823	—	1107	—	
	Bi	27,4	83	1000	506,6(-P)	1098	1050	
	Sb	26,6	51	563	346,4(-P)	929(-P)	857,6(-P)	
	As	34,3	33	267,2	257	551(-P)	583	
$\text{Э}^{4+}$	Sn	101,3	50	— (в)	240 (-P)	2773	1143 (+P)	
$\text{Э}^{3+}$	B	344,5	5	146 (-P)	166(-P)	723(-P)	583	Кислотные
$\text{Э}^{4+}$	Ge	175,1	32	258,2(+P)	223,6	1359	1113(-P)	
	Si	225,6	14	186,4(+P)	205(-P)	2000	139	
	C	716,4	6	89,4(-P)	250,3	216,6(+P)	161,2	
$\text{Э}^{5+}$	Bi	103,3	83	424,6(-P)	—	—	—	
	Sb	145,7	51	281,4(-P)	276(-P)	(н.д.)	—	
	As	254,7	33	193(-P)	233	309,3	—	
	P	353,3	15	173,4	—	693(+P)	561	
	N	1254,0	7	—	—	314(+P)	284	
$\text{Э}^{6+}$	Se	349,4	34	238,6(+P)	—	394(-P)	—	
	S	520,7	16	222,5(+P)	—	304,6(-P)	—	
$\text{Э}^{7+}$	Cl	727,4	17	—	—	183	—	

Примечание.  $\gamma_{орб}^{n+}$  — силовая характеристика катиона с валентностью  $n+$ , определяемая по формуле  $\gamma_{орб}^{n+} = I_n/r_{орб}^{n+}$ , где  $I_n$  —  $n$ -ный потенциал ионизации;  $r_{орб}^{n+}$  — орбитальный радиус катиона с валентностью  $n+$ ; ниже, кроме того, используется  $\gamma_i = I_n/r_i$ , где  $r_i$  — ионный радиус; подробнее о силовых характеристиках см. [9]; —P, +P — данные, полученные в вакууме или под давлением соответственно; в — возгоняется, не плавясь; н.д. — нет данных, хотя термодинамические функции для соответствующего соединения приводятся; прочерк — сведений о подобном соединении нет; все данные приведены по [16].

Таблица 2

## Структурные типы бинарных соединений [20, 21]

Катионы		Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства	
<i>s-Элементы</i>							
Э <sup>+</sup>	Cs	NaCl	CsCl	Cs <sub>2</sub> O (анти-[CdCl <sub>2</sub> ] <sup>002</sup> )	-	Щелочные ↑ Основные	
	Rb		CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> [CdCl <sub>2</sub> ] <sup>002</sup>	ZnO		ZnS
	K						
	Na						
	Li						
Э <sup>2+</sup>	Ba	SnO <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> [CdCl <sub>2</sub> ] <sup>002</sup>	NaCl	FeS	Основные	
	Sr						
	Ca						
	Mg						
	Be	[BeF <sub>2</sub> ] <sup>003</sup>	BeCl <sub>2</sub>			Амфотерные	
<i>d-Элементы</i>							
Э <sup>2+</sup>	Mn	SnO <sub>2</sub>	[CdCl <sub>2</sub> ] <sup>002</sup>	NaCl	FeS	Основные	
	Fe						
Э <sup>3+</sup>	Ti	FeF <sub>3</sub>	[FeCl <sub>3</sub> ] <sup>007</sup>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Амфотерные	
	V				-		
	Cr				Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
	Fe				-		
Э <sup>4+</sup>	Zr		[SnF <sub>4</sub> ] <sup>00</sup>	CaF <sub>2</sub>	[Mg(OH) <sub>2</sub> ] <sup>002</sup>	Амфотерные	
	Ti	-	[Mg(OH) <sub>2</sub> ] <sup>002</sup>	SnO <sub>2</sub>	-		
	Mn	-	-				
Э <sup>5+</sup>	Ta	[Ta <sub>4</sub> F <sub>20</sub> ]	[Ta <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ]	[ <sup>(7)</sup> Ta( <sup>(6)</sup> TaO <sub>2</sub> )] <sup>002</sup>	-	Амфотерные	
	Nb			[Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>002</sup>	-		
	V			[(VO) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>002</sup>	-		
Э <sup>6+</sup>	Mo	[MoF <sub>6</sub> ]		[MoO <sub>3</sub> ] <sup>002</sup>	-	Амфотерные	
	W						
	Cr	-	-	FeF <sub>3</sub>		Кислотные	

Таблица 2 (окончание)

$3^+$	Ag Cu	NaCl ZnS		$(2)Cu_2(4)O$	$(4)Cu_2S$	Основные
$3^{2+}$	Hg Cd Zn Cu	$CaF_2$   $SnO_2$	$[HgCl_2]$  $[CdCl_2]^{oo2}$  $(4)CuCl_2$	HgO  ZnO  CuO	  ZnS  $\{(4)Cu_2(3)Cu^{2+}S[S_2]\}^\infty$	Амфотерные
<i>p-Элементы</i>						
$3^{2+}$	Al Ga In Tl Bi Sb As	$[AlF_3]^{oo2}$  $FeF_3$  $LaF_3$   $[SbCl_3]$	$[FeCl_3]^{oo2}$  $Ga_2Cl_6$  $[FeCl_3]^{oo2}$   $[SnCl_4]$	$\gamma-Al_2O_3$  YF <sub>3</sub>  $\alpha-Bi_2O_3$   $[Sb_2O_3]$	  $Ga_2S_3$  $In_2S_3$   $[S_4S_6]$ $[As_2S_3]^{oo2}$ $[Mg(OH)_2]^{oo2}$	Амфотерные
$3^{4+}$	Sn	$[(6)SnF_6]^{oo2}$	$[SnCl_4]$	$SnO_2$		
$3^{2+}$	B	$[B_2F_6]$	$[B_2Cl_4]$	$[B_2O_3]^{oo2}$  $SnO_2$	$[B_2S_3]^{oo2}$ $[GeS_2]^{oo3}$	
$3^{4+}$	Ge Si C	- $[SiF_4]$ $[CF_4]; [C_2F_6]; [C_3F_8]$	$[ZnCl_4]$	$[SiO_2]^{oo2}$  $[CO_2]$	$[SiS_4]^\infty$  $[CS_2]$	
$3^{2+}$	Bi Sb As P N	- $[SbF_5]$   -	- $[SbCl_5]$  $[PCl_5]$ -	- $[Sb_2O_5]^{oo3}$ $(6)As(4)AsO_5^{oo3}$ $[P_2O_5]$ или $[P_4O_{10}]$ $NO_2^- \cdot NO_3^-$ (ТжНе)	-   $[P_4S_{10}]$ н.д.	Кислотные
$3^{4+}$	Se S	$[S_2F_6]$	-	$[S_2O_7]$	-	
$3^{7+}$	Cl	-	-	$[Cl_2O_7]$	-	



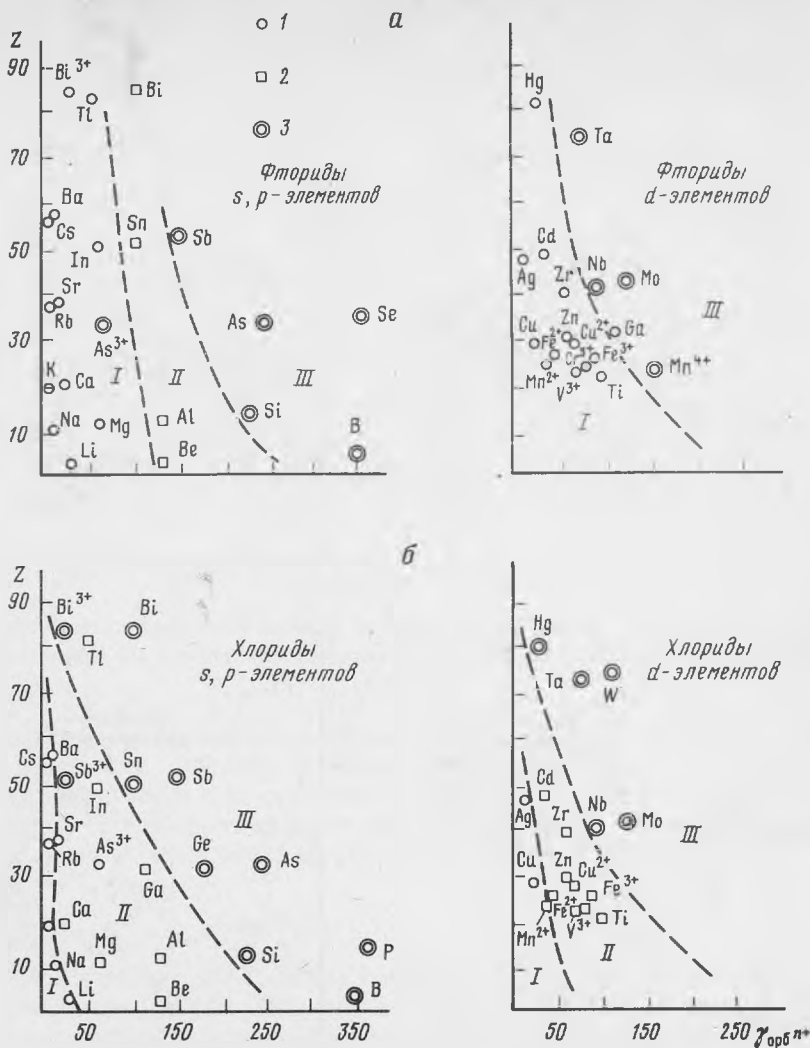


Рис. 1. Изменение границ между бинарными соединениями с координационной (поле I), промежуточной (поле II) и молекулярной структурами (поле III) в зависимости от лиганда (аниона)

Тип структуры: 1 - координационная, 2 - квазимолекулярная, 3 - молекулярная. а - фториды; б - хлориды; в - оксиды; г - сульфиды

I непосредственно граничит с полем III; сокращение поля II отмечается и при переходе от хлоридов s- и p-элементов к хлоридам d-элементов. В то же время в случае оксидов и сульфидов d-элементов исчезает поле III (молекулярных кристаллов).

Влияние лиганда на кислотно-основные свойства катионов (соединений) проявляется в том, что при переходе фториды  $\rightarrow$  хлориды  $\rightarrow$  оксиды  $\rightarrow$  сульфиды s- и p-элементов поле I сначала резко сокращается у хлоридов и затем еще более резко увеличивается при переходе к оксидам и сульфидам. Поле II в этом же ряду соединений сначала заметно увеличивается (у хлоридов), а затем несколько сокращается, будучи примерно одинаковым у оксидов и сульфидов. Поле III достаточно большое у фторидов, заметно увеличивается при переходе к хлоридам, тогда как у оксидов и сульфидов граница его существенно смещается в сторону более высоких значений  $\gamma_{orb}^{n+}$ .

Не менее существенны аналогичные изменения и для соединений d-элементов. Так,

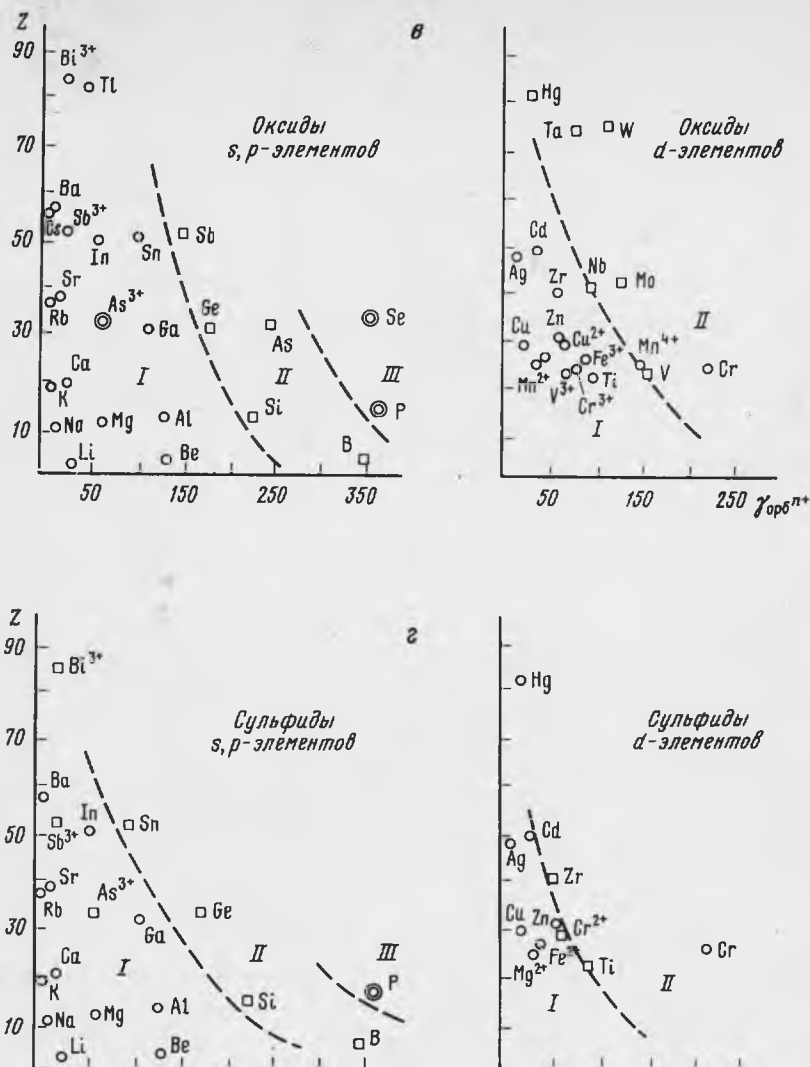


Рис. 1 (окончание)

поле *I* резко сокращается при переходе от фторидов к хлоридам, затем резко увеличивается у оксидов и вновь несколько сокращается у сульфидов. Поле *II*, отсутствующее у фторидов, появляется в виде достаточно широкой полосы у хлоридов; нижняя граница его заметно сдвигается в сторону более высоких величин  $\gamma_{орб}^{n+}$  у оксидов, а затем вновь снижается в сторону более низких  $\gamma_{орб}^{n+}$  у сульфидов. Граница между полями *II* и *III* мало изменяется при переходе от фторидов к хлоридам; это поле у оксидов и сульфидов практически отсутствует.

Таким образом, изменения типов структур бинарных соединений (их кислотно-основных свойств) при переходе от соединений *s*- и *p*-элементов к соединениям *d*-элементов, с одной стороны, достаточно существенны, чтобы с ними не считаться, с другой — имеют в каждом из рассмотренных случаев индивидуальный характер.

Различия между основаниями и кислотами с химической точки зрения лучше всего проследить на примере оксосоединений. В них легко видеть, что первые в водных раст-

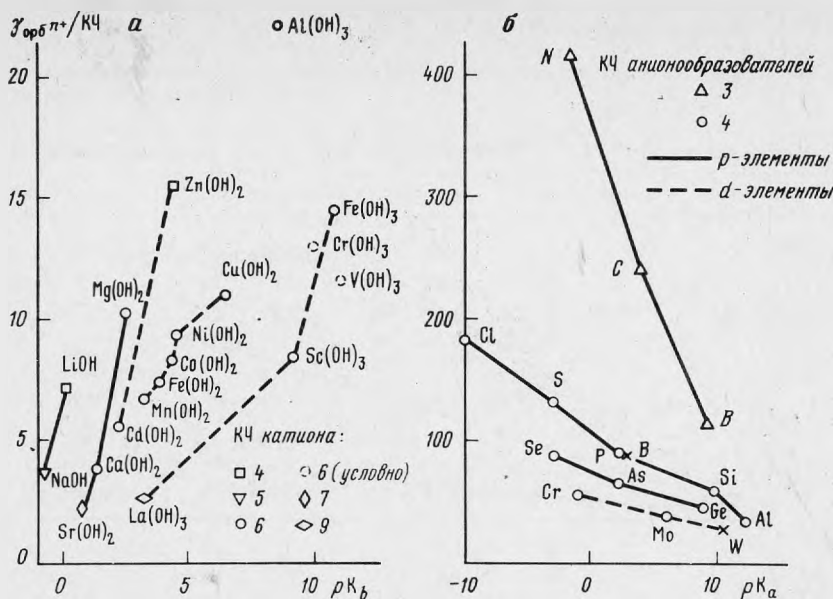


Рис. 2. Связь между приведенной силовой характеристикой ионов ( $\gamma_{орб n+}/КЧ$ ) и константой диссоциации оснований (а) и кислот (б). Приняты во внимание КЧ катионов в твердых веществах

ворах диссоциируют на катион и гидроксил-ион, а вторые — на протон и кислотный остаток (кислотный радикал). В общем виде можно принять, что различия между гидроксооснованиями и оксокислотами заключаются в том, что у первых связь  $M-O$  слабее, чем  $O-H$ , у вторых, наоборот, связь  $M-O$  сильнее, чем  $O-H$ , что и объясняет различные схемы их диссоциации в водных растворах:



Силу связи катиона с лигандами  $O^{2-}$  в кислородных, как и в любых других, соединениях можно выразить через  $SX$ , а еще лучше через приведенные величины  $SX-SX/КЧ$ , определяющие силовое усилие в каждом из направлений в координационном полиэдре, образуемом данным катионом в кристаллической решетке. Сопоставление этих величин в виде  $\gamma_{орб n+}/КЧ$  с константами диссоциации оснований и щелочей —  $pK_b$  и кислот —  $pK_a$  (рис. 2) обнаруживает близкую к прямой зависимость между ними, что полностью подтверждает сказанное и позволяет для характеристики кислотно-щелочных свойств элементов (катионов или анионообразователей) использовать  $SX$ . С другой стороны, очевидно, что чем выше  $SX$  элемента (катиона), тем сильнее его взаимодействие с лигандами и, как следствие, тем короче должны быть связи между ними, тем меньше его  $КЧ$ .

Изменение кислотно-основных свойств катионов в зависимости от величины  $\gamma_i$  четко прослеживается на графике  $I_n-r_i$  [2, 7, 9], на котором основные катионы характеризуются низкими  $I_n$  и высокими  $r_i$  (т.е. низкими  $\gamma_i$ ), а кислотные — высокими  $I_n$  и низкими  $r_i$  (т.е. высокими  $\gamma_i$ ); амфотерные катионы занимают промежуточное положение (рис. 3).

Сопоставление  $SX$  катионов в кристаллах с ионной связью  $\gamma_i$  показывает (табл. 3), что щелочные катионы имеют величины  $\gamma_i$  на порядок, а основные — в 2 раза ниже, чем катионы амфолитов, а последние — примерно на порядок ниже, чем катионы, выполняющие роль анионообразователей. Еще более резкие различия проявляются в величинах приведенных  $SX - \gamma_i/КЧ$ , в том числе и при изменении  $КЧ$  катионами,

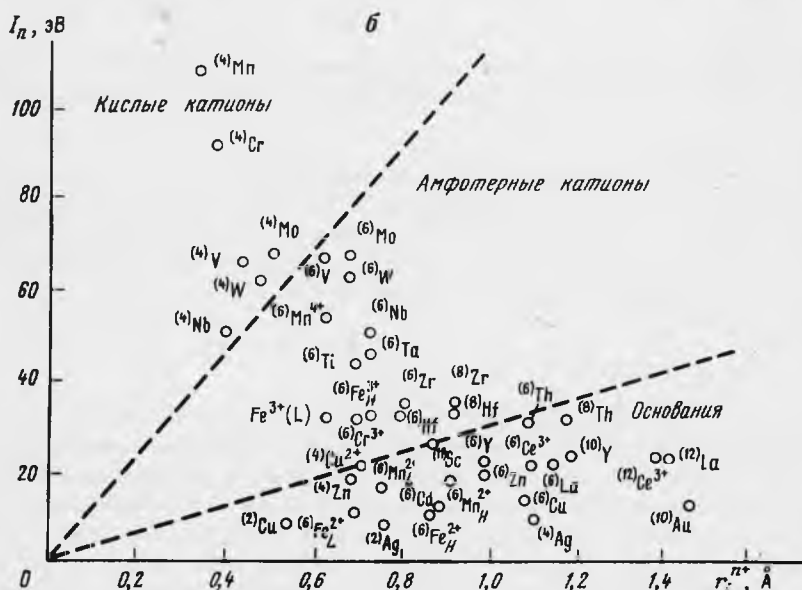
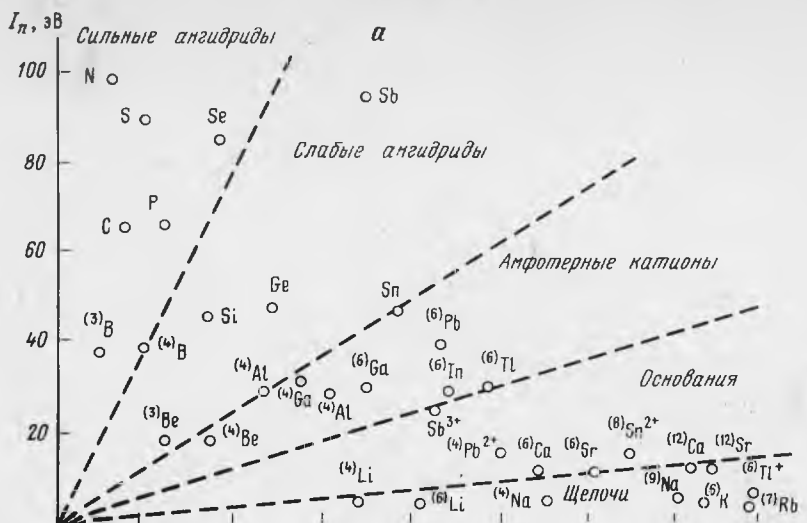


Рис. 3. Зависимость между  $n$ -м потенциалом ионизации  $I_n$  и эффективным ионным радиусом  $r_i$  для полновалентных (символы без указания валентности) и неполновалентных катионов  $a$  —  $s$ - и  $p$ -катионы;  $b$  —  $d$ - и  $f$ -катионы

причем эти изменения невелики у щелочных и щелочно-земельных катионов, заметно больше у катионов амфолитов (переход от  $KЧ = 6$  к  $KЧ = 4$  или от  $KЧ = 4$  и  $KЧ = 3$  приводит к увеличению приведенной СХ почти вдвое) и тем более у катионов-анионообразователей (изменение  $KЧ$  от 6 к 4 у  $As^{5+}$  и  $Si^{4+}$  вызывает увеличение приведенной СХ почти вдвое, а изменение  $KЧ$  от 4 к 3 у  $V$  — почти втрое).

Следует иметь в виду, что проявление кислотно-основных свойств катионами определяется не только величиной СХ, но и величиной  $Z$  или  $n$  — номером периода (главного квантового числа). Это четко проявляется на графике СХ— $n$  (рис. 4), на котором граница между основными и амфотерными катионами определяется круто наклоненной

Таблица 3

Силловые характеристики ( $\gamma_i$  и  $\gamma_i/KЧ$ ) катионов типичных оснований, амфолитов и анионообразователей оксорадикалов

Катионы щелочей и оснований				Катионы амфолитов				Катионы-анионообразователи			
катион	КЧ	$\gamma_i$	$\gamma_i/KЧ$	катион	КЧ	$\gamma_i$	$\gamma_i/KЧ$	катион	КЧ	$\gamma_i$	$\gamma_i/KЧ$
Na <sup>+</sup>	6	4,7	0,78	Be <sup>2+</sup>	3	72,8	24,27	B <sup>3+</sup>	3	379,0	126,33
	8	4,1	0,51		4	52,0	13,00		4	189,6	47,40
K <sup>+</sup>	6	3,0	0,50	Al <sup>3+</sup>	4	60,5	15,12	C <sup>4+</sup>	3	429,9	143,30
	8	2,7	0,34		6	46,6	7,77		N <sup>5+</sup>	3	815,5
Rb <sup>+</sup>	6	2,7	0,45	Cr <sup>3+</sup>	6	44,3	7,38	Si <sup>4+</sup>		4	132,7
	8	2,5	0,31		Mn <sup>3+</sup>	6	51,0 (L)		8,50	6	94,0
Mn <sup>2+</sup>	6	20,8(L)	3,47	Fe <sup>3+</sup>		4	46,2(H)	7,70	P <sup>5+</sup>	4	260,0
		17,5(H)	2,92		53,8(H)		13,45				
Fe <sup>2+</sup>	4	22,8(H)	5,70	6	48,6(L)	8,10	S <sup>6+</sup>	4	440,0	110,00	
	6	23,4(L)	3,90		42,0(H)	7,00					
Mg <sup>2+</sup>	4	22,8	5,70	Ga <sup>3+</sup>	4	55,8	13,95	As <sup>5+</sup>	4	149,8	37,45
	6	18,8	3,13		6	43,9	7,32				
Ca <sup>2+</sup>	6	11,0	1,83	Ge <sup>4+</sup>	4	95,2	23,8	Se <sup>6+</sup>	4	221,9	55,48
	8	9,9	1,24		6	73,7	12,28				
Sr <sup>2+</sup>	6	9,1	1,52	Ba <sup>2+</sup>	6	7,0	1,17				
	8	8,3	1,04		8	6,7	0,84				

кнizu прямой, показывающей, что амфотерные (кислотные) свойства катионов усиливаются при увеличении их  $Z(n)$ . Таким образом, катионы с близкими СХ могут обладать в зависимости от  $Z(n)$  как основными, так и амфотерными свойствами. В качестве примеров можно назвать Al<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> с амфотерными и Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup> со слабокислыми свойствами, обладающие близкими СХ, но разными  $Z(n)$ .

Из табл. 3 видно, что повышение валентности усиливает кислотные свойства катиона. Это и понятно, поскольку при этом растет величина  $I_n$ , тогда как  $r_i$  обычно уменьшается. При этом увеличение  $W$  на 1 приводит к увеличению  $\gamma_i$  при переходе, например, от Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> к Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> почти вдвое.

С химической точки зрения важно, что амфотерный элемент (катион) проявляет свои основные или кислотные свойства в зависимости от партнера по соединению. Так, если в соединении нет иных катионов, то амфотерный элемент (катион) выступает в роли типичного катиона. В качестве примера можно привести такие минералы, как гиббсит Al(OH)<sub>3</sub>, корунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кианит Al<sub>2</sub>O[SiO<sub>4</sub>], пурпурит (Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) [PO<sub>4</sub>], скородит Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [AsO<sub>4</sub>], циркон Zr[SiO<sub>4</sub>], фенакит Be<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] и др. Аналогичную роль амфотерные катионы играют и тогда, когда в соединении оказывается близкий по кислотно-основным свойствам партнер. В этом случае возникает, например, двойная (или сложная) соль, в которой оба элемента выступают в качестве равноправных катионов. Примером таких соединений является берилл Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] — двойной силикат Al и Be [15], а не бериллосиликат, как это было принято считать большинством до сих пор.

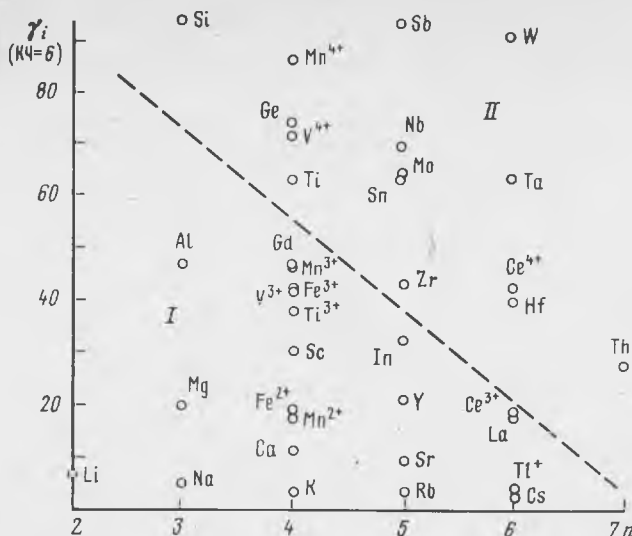


Рис. 4. Зависимость между силовой характеристикой катионов  $\gamma_i$  и их главным квантовым числом  $n_i$ , позволяющая выделить катионы с низкими (I) и средними (II) величинами  $\gamma_i$

Однако и в однометалльных солях амфотерные катионы способны менять свойства в зависимости от кислотных свойств анионного радикала — усиление их приводит к усилению основных свойств амфотерного катиона, уменьшению его СХ и, в частности, к увеличению КЧ. В качестве примера можно привести изменение КЧ у такого амфотерного катиона, как  $Zn^{2+}$  с 4, что типично для солей слабых кислот, через 5 + 6 и, наконец, до 6, что типично для солей более сильных кислот. Сказанное подтверждается изменением КЧ у  $Zn^{2+}$  в ряду виллемит  $(^{4})Zn_2[SiO_4] \cdot \infty H_2O \rightarrow$  гемиморфит  $(^{4})Zn(OH)_2 \times [Si_2O_7] \cdot \infty H_2O \rightarrow$  адамин  $(^{6})Zn(^{5})Zn(OH)[AsO_4] \rightarrow$  смитсонит  $(^{6})Zn[CO_3]$ , госларит  $(^{6})Zn(H_2O)_6(H_2O)[SO_4]$ .

Иное дело, если в качестве партнера амфотерного элемента (катиона) по соединению оказывается катион с основными или даже щелочными свойствами. В этом случае амфотерный элемент (катион) проявляет свои кислотные функции (его кислотность усиливается). Достигаться это может разными путями.

Так, появление в соединении с амфотерным элементом (катионом) партнера с более низкой СХ может потребовать увеличения валентности амфотерного элемента, сопровождающегося, как было сказано, увеличением СХ. В качестве примеров можно привести пироксены состава  $Fe_2^{2+}[Si_2O_6] \cdot \infty H_2O$ ,  $CaFe^{2+}[Si_2O_6] \cdot \infty H_2O$  и  $NaFe^{3+}[Si_2O_6] \cdot \infty H_2O$ , в которых появление наиболее основного партнера  $Na^+$  вызывает необходимость окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , без чего невозможно образование устойчивого эгирина  $NaFe[Si_2O_6] \cdot \infty H_2O$ .

Та же закономерность проявляется в амфиболах. Так,  $Fe^{2+}$  характерен для ферроантофиллита и грюнерита  $Fe_7(OH)_2[Si_4O_{11}]_2 \cdot \infty H_2O$ , ферроактинонита  $Ca_2Fe_5^{2+}(OH)_2 \times [Si_4O_{11}]_2 \cdot \infty H_2O$ , тогда как появление в амфиболах Na требует окисления части  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , как это типично, например, для рибекита  $Na_2Fe_3^{2+}Fe^{3+}(OH)[Si_4O_{11}]_2 \cdot \infty H_2O$  и арфведсонита  $Na_3Fe_4^{2+}Fe^{3+}(OH)[Si_4O_{11}]_2 \cdot \infty H_2O$ . Среди сульфатов известны сульфат  $Fe^{2+}$  — мелантерит  $Fe^{2+}(H_2O)_6(H_2O)[SO_4]$  и многочисленные двойные сульфаты  $Fe^{3+}$ , в которых наряду с последним выступают  $Na^+$  (натроярозит  $NaFe_3^{3+}(OH)_6[SO_4]_2$ ), K (ярозит  $KFe_3^{3+}(OH)_6[SO_4]_2$ ), явапайт  $KFe^3[SO_4]_2$ ),  $Ag^+$  (аргентоярозит),  $Pb^{2+}$  (плюмбоярозит).

В других случаях усиление кислотных свойств амфотерного катиона в паре с катионом с низкой СХ происходит в результате снижения его КЧ, что также приводит к повы-

шению СХ (см. табл. 2). Примеров к сказанному можно привести очень много, мы ограничимся лишь небольшим их числом. Так, переход от минералов рода вольфрамита <sup>(6)</sup>(Fe, Mn) <sup>(6)</sup>WO<sub>4</sub> к шеелиту <sup>(8)</sup>Ca [ <sup>(4)</sup>WO<sub>4</sub> ] и другим вольфраматам, содержащим катионы с более низкими СХ, чем у (Fe, Mn)<sup>2+</sup>, — Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и т.п., приводит к уменьшению КЧ у W с 6, что характерно для вольфрамитов, до 4, что типично для шеелита Ca [WO<sub>4</sub> ], штольцита Pb [WO<sub>4</sub> ] и тому подобных минералов. Среди силикатов примерами к сказанному могут служить

сподумен LiAl [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ]<sup>∞</sup>,  
 жадеит NaAl [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ]<sup>∞</sup>,  
 лейцит K [AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ]<sup>∞3</sup>,  
 поллуцит Cs [AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ]<sup>∞3</sup>.

Здесь переход от щелочных катионов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> к еще более щелочным K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> сопровождается усилением кислотных свойств Al путем изменения его КЧ с 6 (в сподумене, жадеите) на 4 (в лейците и поллуците).

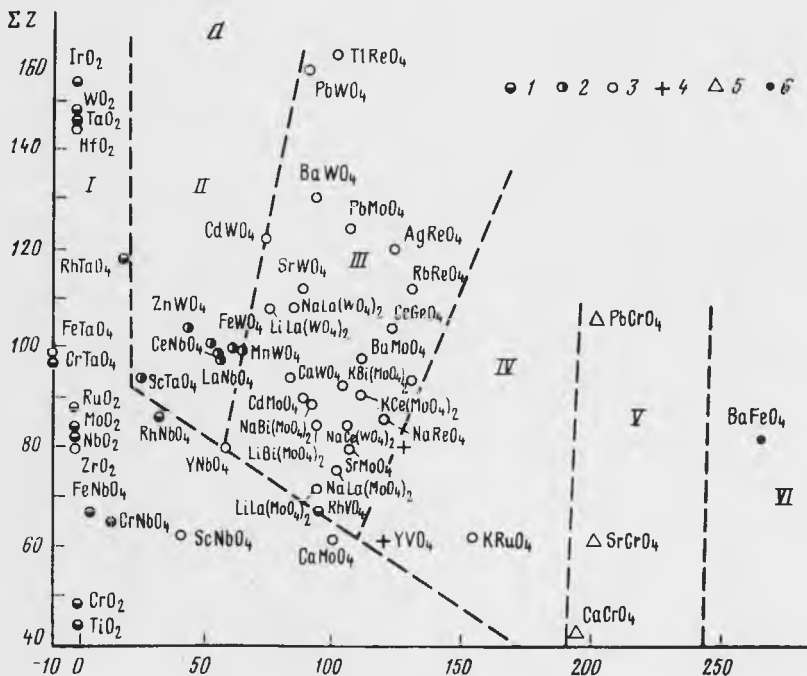
Во всех приведенных случаях легко обнаружить усиление кислотных свойств амфотерного катиона по мере уменьшения СХ катиона — партнера по соединению. Однако на самом деле только на величину СХ ориентироваться нельзя, поскольку при решении вопроса о функциях амфотерного катиона в структуре следует учитывать и атомный номер элементов, образующих данное соединение (см. рис. 4).

Поясним сказанное рядом примеров изменения КЧ амфотерного катиона в соединениях с разными лигандами. Так, в случае ряда оксидов, переходящих в оксосоли 2AO<sub>2</sub> → ABO<sub>4</sub> → M [TO<sub>4</sub> ] при B и T = d'-катионы (рис. 5,а), достаточно четко прослеживается не только смена полей веществ с различными КЧ амфотерного катиона, но и с разной структурой, определяющихся значениями не только Δ СХ катионов A и B (M и T), но и величиной их ΣZ. Сказанное выражается в том, что на рис. 5,а по мере увеличения ΔСХ и в зависимости от ΣZ катионов происходит смена поля I (веществ со структурой типа рутила — простые диоксиды AO<sub>2</sub> — TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub> и двойные оксиды с ABO<sub>4</sub> с неупорядоченным распределением катионов A и B (FeTaO<sub>4</sub>, FeNbO<sub>4</sub> и др.) полем II (сложные оксиды с упорядоченной структурой типа FeWO<sub>4</sub>) и далее полем III (оксосоли со структурой типа шеелита, имеющие оксорадикалы [TO<sub>4</sub> ]<sup>2-</sup> при КЧ M = 8, в это же поле попадают и двойные вольфраматы и молибдаты типа NaLa [MoO<sub>4</sub> ]<sub>2</sub>). Затем (в полях IV → V → VI) изменение структуры выражается в увеличении КЧ катиона M при сохранении [TO<sub>4</sub> ]<sup>2-</sup> — оксорадикала вплоть до его КЧ = 12 у Pb [CrO<sub>4</sub> ] и подобных соединений. На этом графике, таким образом, демонстрируется амфотерность не только MO<sup>6+</sup> и W<sup>6+</sup>, но также Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup> и других катионов.

Близкой к рассмотренной является и смена полей соединений с разной структурой при B, T = p-катионы (рис. 5,б), хотя на этом графике обнаруживаются определенные отличия от предыдущего. Так, вещества с минимальными величинами Σ Z и ΔСХ выделяются каркасной структурой типа кварца при КЧ у A или A и B, равном 4. Увеличение Σ Z при низких ΔСХ приводит к полю II — соединений со структурой SnO<sub>2</sub> (рутила), как простых, так и сложных (AsSbO<sub>4</sub>, RhSbO<sub>4</sub>). Дальнейшее увеличение ΔСХ приводит к переходу к структурам типа шеелита — полю III (ZrGeO<sub>4</sub>, ThGeO<sub>4</sub> и др.) → Th [SiO<sub>4</sub> ] (поле IV) → Ce [PO<sub>4</sub> ] (поле V) → Rb [IO<sub>4</sub> ] → Bi [PO<sub>4</sub> ]; Ba [SO<sub>4</sub> ].

Аналогичного типа изменения КЧ катионов с переходом от оксидов с координационной структурой типа La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к оксидам со структурой типа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeTiO<sub>3</sub>) → SrTiO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub> и, наконец, к оксосолям со структурой <sup>(5)</sup>Na [AsO<sub>3</sub> ]<sup>∞</sup> → <sup>(6)</sup>Ca [CO<sub>3</sub> ] (кальцита) → <sup>(9)</sup>Ca [CO<sub>3</sub> ] (арагонита) наблюдаются в ряду A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → ABO<sub>3</sub> → M [ЭO<sub>3</sub> ] (рис. 6), хотя границы между отдельными полями на этом графике менее четкие, чем на предыдущем.

Принципиально такого же типа изменения происходят при переходе среди фтористых соединений от сложных фторидов к фторосолям (рис. 7) и среди сульфидов в ряду



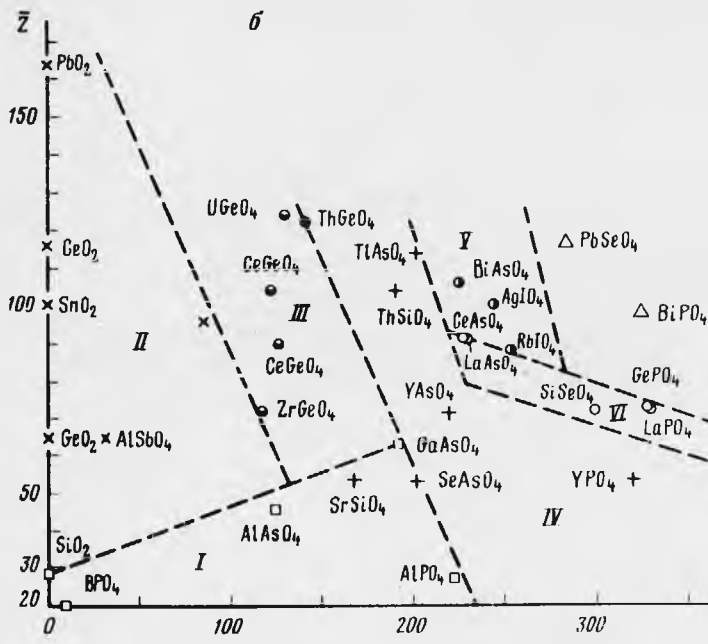


**Рис. 5.** Зависимость между суммарной величиной атомного номера ( $\Sigma Z$ ) атомов  $A$  ( $B$ ),  $M$  ( $T$ ), разностью их силовых характеристик ( $\Delta\gamma_{\text{орб}^n+}$ ) и структурой образуемых ими соединений в ряду кислородных соединений  $2AO_2 \rightarrow ABO_4 \rightarrow M[TO_4]$

$a - B(T) = d$ -катионы;  $I$  – поле кристаллов с рутиловой ( $TiO_2$  и т.п.) или дирутиловой ( $FeNbO_4$  и т.п.) структурой;  $II$  – поле кристаллов сс структурой типа ферберита  $FeWO_4$ ;  $III$  – типа шеелита  $Ca[FeO_4]$ ;  $IV$  – типа  $Y[VO_4]$ ;  $V$  – типа  $Pb[CrO_4]$ ;  $VI$  – типа  $Ba[FeO_4]$ . Тип структуры:  $1 - TiO_2$ ,  $2 - FeWO_4$ ,  $3 - CaWO_4$ ,  $4 - YVO_4$ ,  $5 - PbCrO_4$ ,  $6 - BaFeO_4$ ;  $b - B(T) = p$ -катионы;  $I$  – поле кристаллов со структурой типа кварца, в том числе двойных оксидов типа  $BPO_4$ ;  $II$  – типа касситерита (рутила);  $III$  – типа  $Zr[GeO_4]$  (шеелита);  $IV$  – типа  $Th[SiO_4]$ ;  $V$  – типа  $Rb[IO_4]$ ;  $VI$  – типа  $Ce[PO_4]$ ;  $VII$  – типа  $Ba[SO_4]$ . Тип структуры:  $1 - SiO_2$ ,  $2 - SnO_2$ ,  $3 - ZrGeO_4$  ( $CaMoO_4$ ),  $4 - ThSiO_4$ ,  $5 - RbIO_4$ ,  $6 - CePO_4$ ,  $7 - BaSO_4$

$BaMnO_4$

300  $\Delta\gamma_{\text{орб}^n+}$



□ 1

× 2

○ 3

+ 4

● 5

○ 6

△ 7

VII

△ BaSO<sub>4</sub>

TlClO<sub>4</sub> △

CsClO<sub>4</sub> △

RbClO<sub>4</sub> △

CaSO<sub>4</sub> +

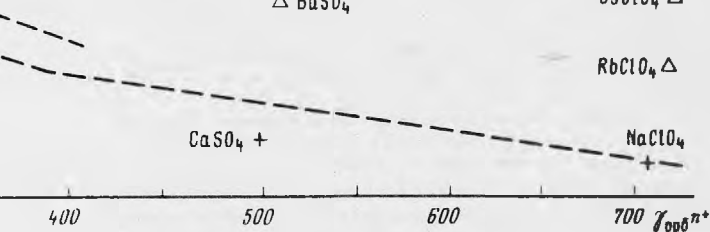
NaClO<sub>4</sub>

400

500

600

700  $\gamma_{\text{опб}}^{\text{н+}}$



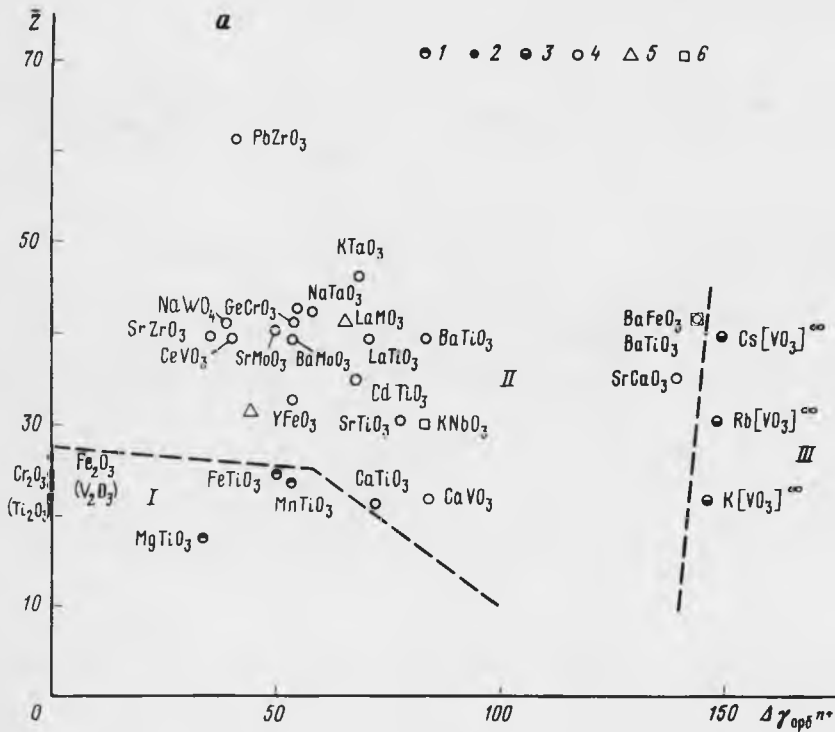
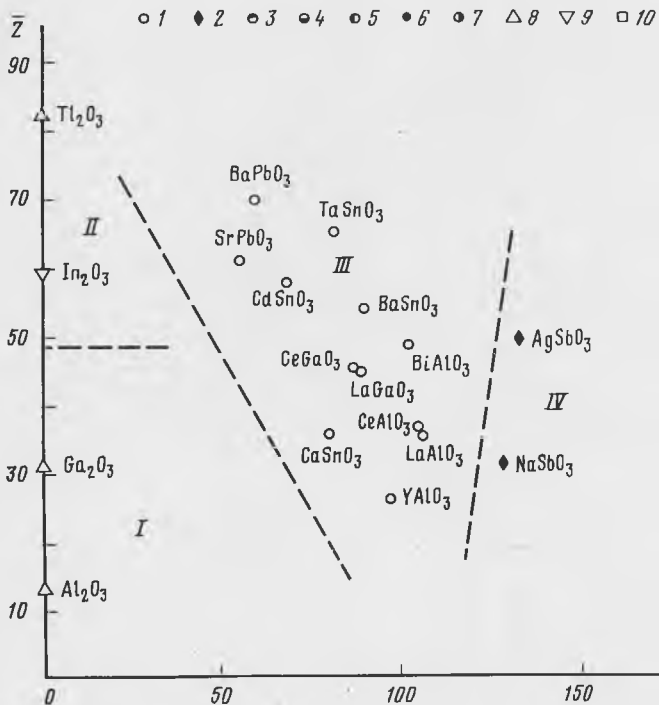
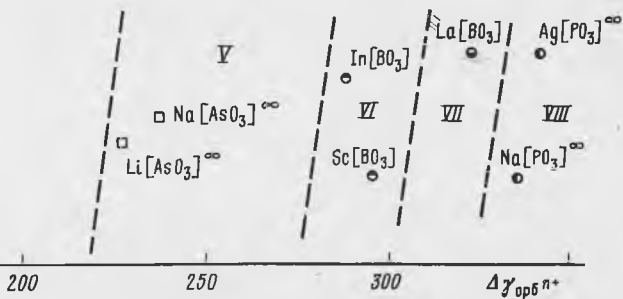
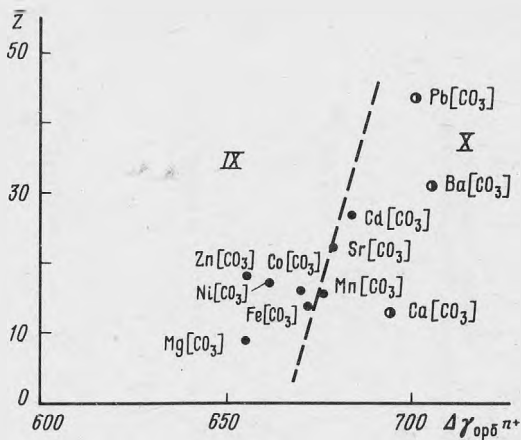


Рис. 6. Зависимость между средним атомным номером ( $\bar{Z}$ ) разностью силовых характеристик катионов ( $\Delta\gamma_{\text{орбл}+}$ ) и структурой кислородных соединений в ряду  $A_2O_3 \rightarrow ABO_3 \rightarrow M[ЭO_3]$

$a - B(\text{Э}) = d$ -катионы;  $I$  - поле кристаллов со структурой типа гематита-ильменита;  $II$  - типа перовскита;  $III$  - типа  $K[VO_4]^\infty$ -оксосолей с цепочечным полимерным оксорадикалом. Тип структуры:  $I - FeTiO_3$ ,  $2 - Fe_2O_3$ ,  $3 - K[(^{4})VO_3]^\infty$ ,  $4 -$  перовскита,  $5 - LaMO_3$ ,  $6 - BaFeO_3$ ;  $b - B(\text{Э}) = p$ -катионы;  $I$  - поле кристаллов со структурой типа корунда;  $II$  - типа  $Tl_2O_3$  ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ );  $III$  - типа перовскита;  $IV$  - типа, близкого к пирохлору;  $V$  - типа  $Li[AsO_3]^\infty$  и  $Na[AsO_3]^\infty$ ;  $VI$  - типа  $In[BO_3]$  (структура типа кальцита);  $VII$  - типа  $La[BO_3]$  (структура типа арагонита);  $VIII$  - типа  $Na[PO_3]^\infty$ ;  $IX$  - типа  $Mg[CO_3]$  (кальцита);  $X$  - типа  $Sr[CO_3]$  (арAGONита); следует обратить внимание на двойную периодичность смены структур оксосоли с цепочечными полимерными радикалами  $\rightarrow$  оксосоли со структурой типа кальцита  $\rightarrow$  оксосоли со структурой арагонита (поля  $V \rightarrow VI \rightarrow VII$ ;  $VIII \rightarrow IX \rightarrow X$ ). Тип структуры:  $1 -$  перовскита,  $2 -$  близкого к пирохлору,  $3 - InBO_3$ ,  $4 - LaBO_3$ ,  $5 - Na[PO_3]^\infty$ ,  $6 - MgCO_3$ ,  $7 - SrCO_3$ ,  $8 -$  корунда,  $9 - Tl_2O_3$  ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ ),  $10 - Li[AsO_3]^\infty$  и  $Na[AsO_3]^\infty$

6





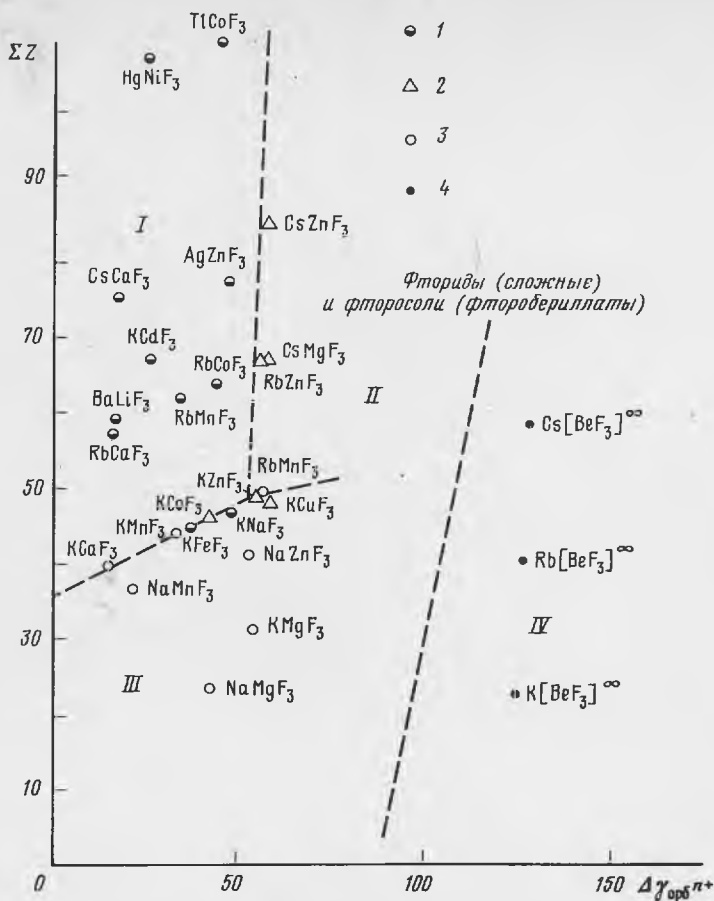


Рис. 7. Зависимость между суммарным атомным номером ( $\Sigma Z$ ) атомов  $A$  ( $B$ ) и  $M$  ( $\Theta$ ), разностью их силовых характеристик ( $\Delta\gamma_{орбn+}$ ) и структурой в ряду фтористых соединений  $ABF_3 \rightarrow M[\Theta F_3]^\infty$

$I-III$  – поля соединений со структурой типа перовскита, имеющих кубическую ( $I$ ), тетрагональную ( $II$ ) или более низкую сингонию ( $III$ );  $IV$  – поле фторобериллатов  $M[BeF_3]^\infty$ .  $1$  – кубическая,  $2$  – тетрагональная,  $3$  – ромбическая и моноклиная сингония;  $4$  –  $M[BeF_3]^\infty$

$4AS \rightarrow 2ABS_2 \rightarrow M_3[AsS_4]$  (рис. 8). Так, в случае фтористых соединений, с одной стороны, обозначается граница между соединениями со структурой типа перовскита (поля  $I, II$ ) и фторосолями (поле  $IV$ ), с другой – поле соединений со структурой перовскита делится на три – соединений с кубической сингонией (поле  $I$ ), ромбических и моноклиных (поле  $II$ )<sup>1</sup>, тетрагональных (поле  $III$ ).

В сульфидах наблюдается переход от соединений с координационной структурой типа  $NaCl, BaS, MgS$  (поле  $I$ ) к сложным сульфидам типа  $AgBiS_2, CuSbS_2$  (поле  $II$ ), далее к сульфидам со структурой сфалерита (поле  $III$ ) и, наконец, к тиосолям типа  $Na_3[AsS_4]$  (поле  $IV$ )<sup>2</sup>.

Этим же путем можно установить и более тонкие детали смены соединений с одним типом структуры соединениями с иной (иногда весьма близкой) структурой, как это

<sup>1</sup> В этом поле отмечается некоторая неопределенность структур, скорее всего, связанная с недоучетом  $P-T$  параметров, их устойчивости, которые не удалось обнаружить.

<sup>2</sup> Поскольку для рассмотренных сульфидов переменными оказываются не только катионы группы  $A(M)$ , но и  $B(\Theta)$ , график строился в координатах  $\bar{Z}-\gamma_{орбn+}$  для всех катионов, входящих в данное соединение



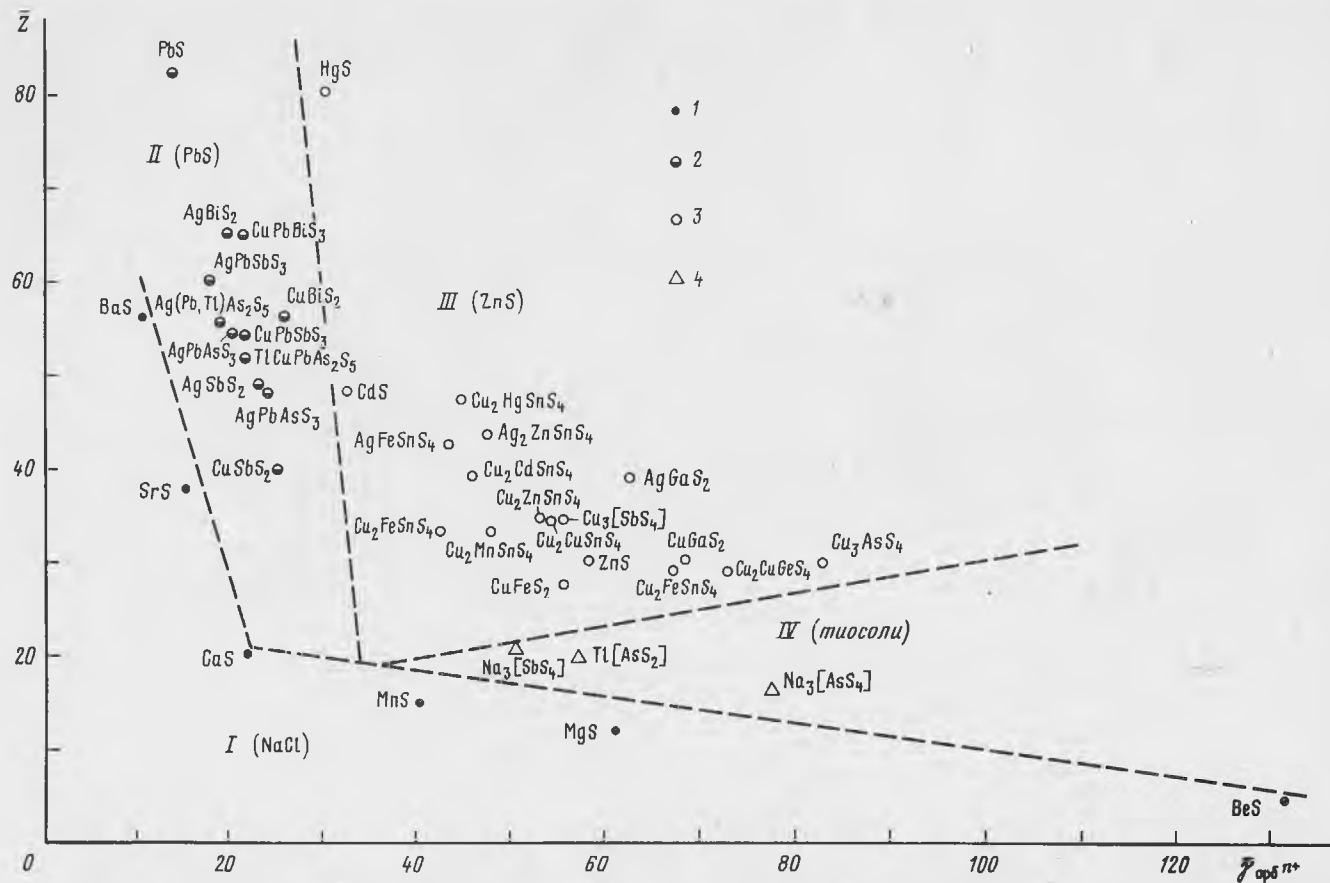


Рис. 8. Зависимость между средним атомным номером ( $\bar{Z}$ ), средней силовой характеристикой ( $\Delta\gamma_{орбn^+}$ ) и структурой сернистых соединений

I – поле ионных сульфидов со структурой типа  $CaS(NaCl)$ ; II – поле сульфидов со структурой типа  $PbS$  и близкой к  $PbS$  структурой; III – поле сульфидов со структурой  $ZnS$  и производной структурой от  $ZnS$ ; IV – поле тиосолей (водорастворимых). Тип структуры: 1 –  $NaCl$ , 2 –  $PbS$ , 3 –  $ZnS$ , 4 – тиосоли

сделано, например, для сульфидов, имеющих структуру ZnS и производную от ZnS, а также близким к ним соединениям<sup>1</sup>.

Следует отметить, что на величину КЧ катиона, т.е. проявление им амфотерных свойств, оказывает влияние не только разность СХ катионов групп  $A(M)$  и  $B(T)$ , но и их соотношение. Так, если в соединении  $Si[P_2O_7]$  катионы Si имеют  $KЧ=6$  [19], то в соединении  $AlPO_4$  катионы  $Al^{3+}$ , обладающие заметно более низкой СХ, чем  $Si^{4+}$ , имеют  $KЧ=4$ , а структура  $AlPO_4$  аналогична структуре  $(^{4})SiO_2$  [20]. Это можно объяснить тем, что в соединении  $Si[P_2O_7]$  отношении катионов с более низкой СХ к числу катионов с более высокой СХ равно 1 : 2, тогда как в  $AlPO_4$  — 1 : 1. Таким образом, в первом случае катионы с более высокой СХ получают возможность более коротких связей с O не только из-за разности СХ с партнерами по соединению, но и из-за значительного численного преимущества, тогда как во втором из рассмотренных примеров этого нет. В качестве примера минерала с катионной ролью Si можно назвать таумасит  $Ca_3(^{6})Si(OH)_6(H_2O)_{12}[CO_3] \cdot [SO_4]$ , в котором  $Si^{4+}$  ( $\gamma_i = 94$  при  $KЧ = 6$ ) оказывается "неконкурентноспособным" в "борьбе" за тетраэдрическое окружение  $O^{2-}$ -ионами с  $C^{4+}$  ( $\gamma_i = 429$ ) и  $S^{6+}$  ( $\gamma_i = 440$ ).

Другим примером изменения КЧ амфотерного катиона (структуры соединения) от отношения  $A(M) : B(T)$  могут служить такие ванадаты, как  $K[(^{6})V_3O_8]^{\infty 2}$ ,  $K_3[(^{5})V_5O_{14}]^{\infty 2}$  и  $K_2[(^{4})V_2O_6]$ , в которых увеличение отношения  $A(M) : B(T)$  (0, (3); 0,6; 1), соответствующее увеличению относительно роли катиона с низкой СХ, приводит к последовательному уменьшению КЧ у V ( $6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$ ).

С кристаллохимической точки зрения важно, что проявление амфотерным катионом своих кислотно-основных свойств определяется партнером по соединению. Если этот партнер имеет низкую СХ, т.е. его взаимодействие с лигандом слабое, амфотерный катион проявляет свойства анионообразователя, формируя вокруг себя октаэдрическое, тетраэдрическое или даже треугольное окружение из лигандов в виде комплексного иона, который не только фиксируется в кристаллической структуре твердого тела, но может в том же виде переходить в раствор (расплав). В случае, если партнером амфотерного катиона по соединению оказывается катион с близкой или даже более высокой СХ, он проявляет свои катионные свойства, выражающиеся в ослаблении связи его с лигандами, в уменьшении приведенной СХ и формировании вокруг него типичного катионного окружения (полиэдра) с  $KЧ \geq 6$ . В раствор (расплав) этого соединения амфотерный элемент переходит в виде типичного катиона. При относительно близких СХ партнеров по соединению оба они могут иметь одинаковые КЧ.

Чтобы более полно понять функцию отдельных элементов в кристаллической структуре, необходимо обратить особое внимание на мотивы, образуемые в них катионами и анионами. Так, для катионов характерны, с одной стороны,  $KЧ \geq 6$ , с другой — возможность сопряжения катионных полиэдров по ребрам и граням [1, 2, 15].

Это наблюдается очень часто в координационных соединениях, даже с КЧ катиона, равным 6. Так, в соединениях со структурой типа NaCl ( $MgO$ ,  $PbS$ ) обобщаются все ребра октаэдров (рис. 9). У соединений со структурой типа  $Al_2O_3$  катионные октаэдры попарно обобщают даже свои грани (рис. 10). В соединениях со структурой с лентами катионных октаэдров типа  $SnO_2$  (рутила) последние обобщают по два своих экваториальных ребра (рис. 11).

Важно отметить, что объединение по крайней мере ребер катионными полиэдрами наблюдается в структурных мотивах не только простых соединений, но и солей. Так, например, в силикатах известны катионные мотивы из октаэдров, объединяющих свои ребра с образованием простых лент типа касситеритовых (рутиловых), как это имеет место у эпидота (рис. 12,а), зигзагообразных лент, характерных для пироксенов (рис. 12,б), разнозенных лент типа амфиболовых (рис. 12,в), двоянных эпидотовых

<sup>1</sup> См. рис. 1 в статье А.А. Годовикова и др. "Химико-структурная систематика сложных сульфидов олова" в наст. сб.

Рис. 9. Координационная структура типа NaCl (MgO, PbS), в которой все катионные октаэдры имеют общие с другими ребра

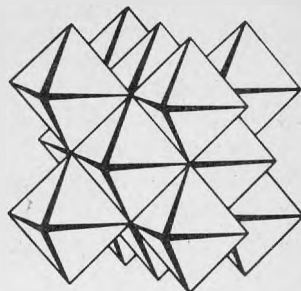
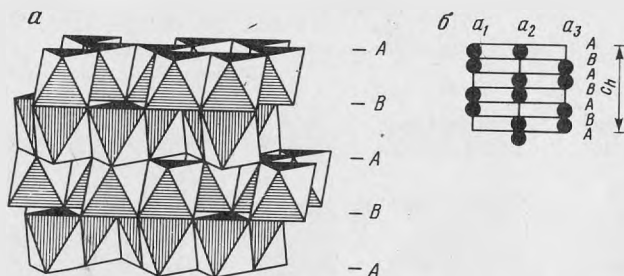


Рис. 10. Структура  $Al_2O_3$

*a* — характер стыковки перфорированных на  $1/3$  октаэдрических этажей, сдвинутых на один октаэдр с попарным обобществлением граней; *б* — схема чередования пар катионов в гранно-связанных октаэдрах (по ромбоэдрическому закону в рамках трижды двухслойной упаковки)



лент, установленных в ильваите (рис. 12,з); в некоторых структурах катионные полиэдры объединяются в сплошные или перфорированные стенки; последние типичны для структуры перьерита (рис. 12,д). В еще большей мере сказанное относится к катионным полиэдрам, в которых КЧ катиона  $> 6$ .

В то же время типичные анионные полиэдры, даже при КЧ = 6, не объединяют своих ребер и в случае поликонденсации соединяются лишь через мостиковые лиганды. Из минералогических примеров этому лучше всего отвечают структуры силикатов, в которых поликонденсация  $[SiO_4]^{4-}$ -тетраэдров происходит только через мостиковые атомы  $O^1$ .

Тенденцию к изменению структурного мотива в соединениях, содержащих наряду с амфотерными катионы с более низкими СХ, удобно проследить в рядах оксидов, отвечающих переходу от простых оксидов с координационной структурой к сложным, а в некоторых случаях и к окосолям. В качестве таковых рассмотрим ряд титанатов  $A_2O_3 \rightarrow ABO_3$  и танталолибатов  $2AO_2 \rightarrow ABO_2 \rightarrow M[TO_4]$ .

Для первого из них, отвечающего изменению структур минералов в ряду  $Al_2O_3 \times X (Fe_2O_3) \rightarrow FeTiO_3 (MgTiO_3, MnTiO_3) \rightarrow CaTiO_3$ , характерна координационная структура с катионными октаэдрами, попарно объединяющими свои грани (см. рис. 10). Структуру, производную от  $Al_2O_3 (Fe_2O_3)$ , имеют минералы рода ильменита, в которых в паре с  $Ti^{4+}$  выступают  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ( $\gamma_i = 18,8$ ) или  $Mn^{2+}$  ( $\gamma_i = 17,5$ ). В ней все

<sup>1</sup> Широко распространенное объяснение этого обычно сводится к тому, что высоковалентные анионообразователи — в силикатах катионы  $Si^{4+}$  — не позволяют элементарным анионным полиэдрам объединить свои ребра и тем более грани, поскольку в этом случае резко сокращаются расстояния между ними, чему противодействуют силы отталкивания высоковалентных (высокозарядных) и одноименно заряженных катионов (в силикатах  $Si^{4+}$ ). Это же относится к тетраэдрам с  $Al^{3+}$  или  $B^{3+}$  в качестве анионообразователей и даже  $[BeO_4]^{6-}$ -тетраэдрам, появление которых изменяет КЧ мостиковых  $O$  с двух на три (в фенаките) и даже четыре (бромеллит). В то же время некоторые из структур, соединяющих многовалентные (высокозарядные) катионы, отличаются тем, что катионные полиэдры таких катионов могут объединять даже свои грани. В качестве примера можно указать на структуру минералов рода ильменита, в которой  $M^{2+}$ - и  $Ti^{4+}$ -катионные октаэдры попарно объединяют свои грани. Этому можно дать более обоснованное объяснение в различии СХ указанных катионов, поскольку при их увеличении комплексный анион становится все более и более обособленным, а его лиганды все в большей мере теряют свою внешнюю активность, "нейтрализующуюся" возрастающей СХ анионообразователя.

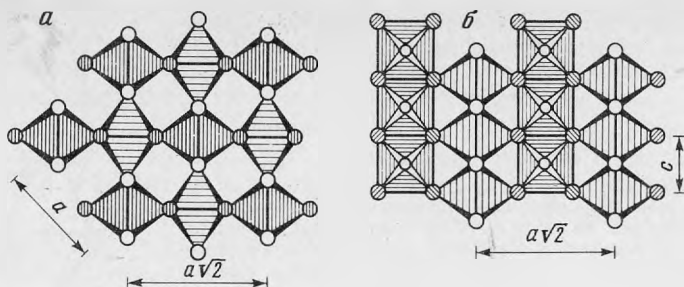


Рис. 11. Структура рутила  $TiO_2$

*a* — проекция вдоль оси *c* (план); *b* — боковая проекция вдоль  $[110]$  (по В.В. Бакаину [ 2])

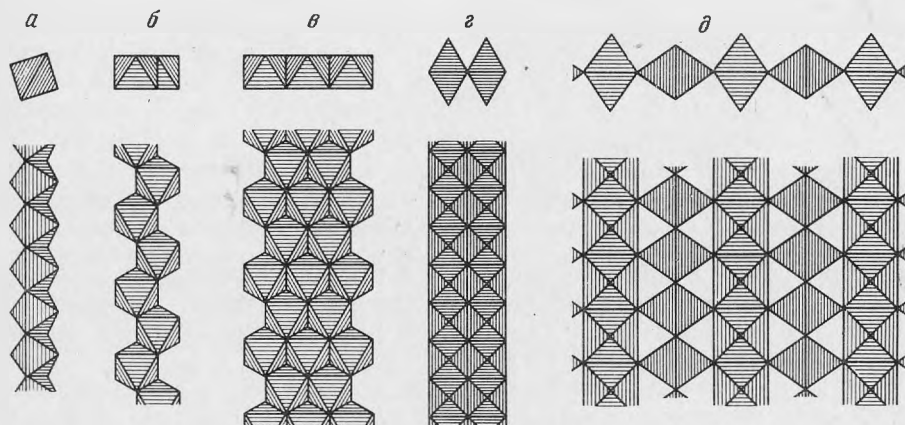


Рис. 12. Некоторые мотивы из катионных октаэдров в силикатах

*a* — эпидотовая, *b* — пироксеновая (стержневая лента из  $M(1)$ -октаэдров), *в* — амфиболовая (стержневая лента из  $M(1)$ -,  $M(2)$ - и  $M(3)$ -октаэдров), *г* — ильваитовая лента, *д* — перрьеритовая стенка

катионы имеют  $KЧ = 6$ , причем катионные октаэдры также попарно объединяют свои грани. Таким образом, все эти минералы являются типичными двойными оксидами. У них одинаковы не только  $KЧ$  катионов, но и типично катионный мотив, для которого характерно обобщение ребер и даже граней катионных полиэдров.

Структура перовскита  $CaTiO_3$ , в котором в паре с  $Ti^{4+}$  выступает щелочноземельный  $Ca$  ( $\gamma_i = 8,3$ ), существенно отличается от рассмотренной как по  $KЧ$  катионов ( $KЧ$  у  $Ca = 12$ , у  $Ti = 6$ ), так и по мотиву  $Ti$ -октаэдров. Основу структуры перовскита образует каркас из вершинносвязанных  $Ti$ -октаэдров с крупными полостями, в которых находятся катионы  $Ca^{2+}$ . Такая архитектура каркаса отвечает, согласно [15], полимерному анионному радикалу. Шарнирное соединение  $Ti$ -октаэдров дает возможность им изменять угол связи  $Ti-O-Ti$ , что позволяет каркасу приспосабливаться к различным катионам, хотя при достаточно сильных его искажениях симметрия структуры становится ниже идеальной кубической.

В качестве второго примера к сказанному можно привести ряд танталониобатов: тапиолит  $(Fe, Mn, Ta, Nb, Sn)O_2 \rightarrow$  колумбит  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6 \rightarrow$  ринурсунит  $Ca(Ta, Nb)_2O_6$ , эшинит  $(Ca, TR)(Nb, Ti)_2O_6 \rightarrow$  пирохлор  $NaCaX(Ti, Nb)_2O_6 \rightarrow$  луешит  $NaNbO_3$ . Для тапиолита установлена трирутиловая структура, основу которой составляют ленты реберносвязанных  $Fe$ - и  $(Ta, Nb)$ -октаэдров (см. рис. 11); ленты друг с другом связываются мостиковыми  $O$ . В структуре колумбита выделяются слои с зигзагообразными (брукитовыми) реберносвязанными  $(Fe, Mn)$ - и  $(Nb, Ta)$ -октаэдрами,

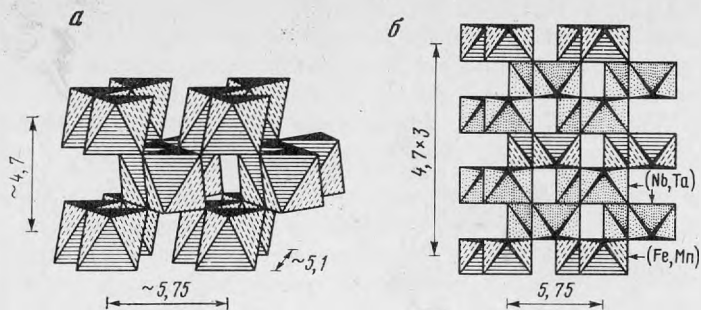


Рис. 13. Структура кieselита  $(\text{Ta, Nb, Sn, Fe, Mn})\text{O}_2$  (а) и колумбита  $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$  (б) в рамках схемы двухслойной плотнейшей упаковки

В колумбите ленты брукитового типа упорядочены в пределах утроенной кieselитовой ячейки, в сумме шестизатной (по В.В. Бакакину [2])

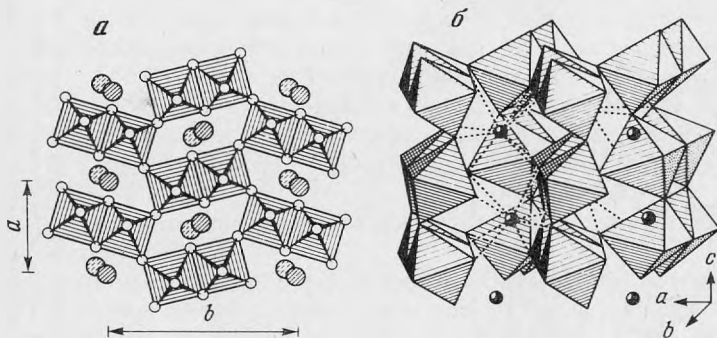


Рис. 14. Структура ринурсунита  $\text{Ca}(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  – эшинита  $(\text{Ce, TR})(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6$

а – схематический план – каркас, образованный сведенными по ребру перовскитовыми цепочками из Nb, Ta, Ti-октаэдров; большие кружки – атомы (8) (Ca, Ce, TR) на уровнях апикальных О-анионов; б – общий вид с акцентом на профильное изображение качающихся цепочек с периодом в два октаэдра [ по В.В. Бакакину, 2].

укладывающимися по закону двухслойной ПУ с обобщением вершин, т.е. с образованием мостиковых О, соединяющих ленты разных слоев (см. рис. 13). Структура ринурсунита (эшинита) еще более свободна. В ней двойные ленты из (Ta, Nb)-октаэдров (или (Nb, Ti) в эшините) с попарно обобщенными ребрами (пары друг с другом в лентах и с другими лентами связываются мостиковыми О) образуют каркас с крупными канальными полостями вдоль  $c$  (рис. 14). В последних размещаются катионы Ва (в эшините TR) с КЧ = 8.

В пирохлоре В-октаэдры ( $B = \text{Ti, Nb, Ta}$ ) образуют уже ажурный каркас, в котором имеют только общие вершины (рис. 15). Катионы с КЧ = 8, вместе с дополнительными анионными группы X, располагаются в крупных полостях этого каркаса.

Наконец, луешит  $\text{NaNbO}_3$  имеет структуру типа перовскита.

Таким образом, в рассмотренном ряду типично катионные полимерные постройки из полиэдров амфотерных катионов имеют уже не один, а два заключительных члена ряда – пирохлор и луешит. При этом оба отличаются особенно широкими возможностями замещения катионов группы А вплоть до ионного обмена их с большим числом различных катионов.

Проявление амфотерных свойств отдельными элементами особенно большое значение имеет в силикатах, в которых при проявлении амфотерными элементами кислотных свойств возникают смешанные полимерные анионные радикалы, состоящие из

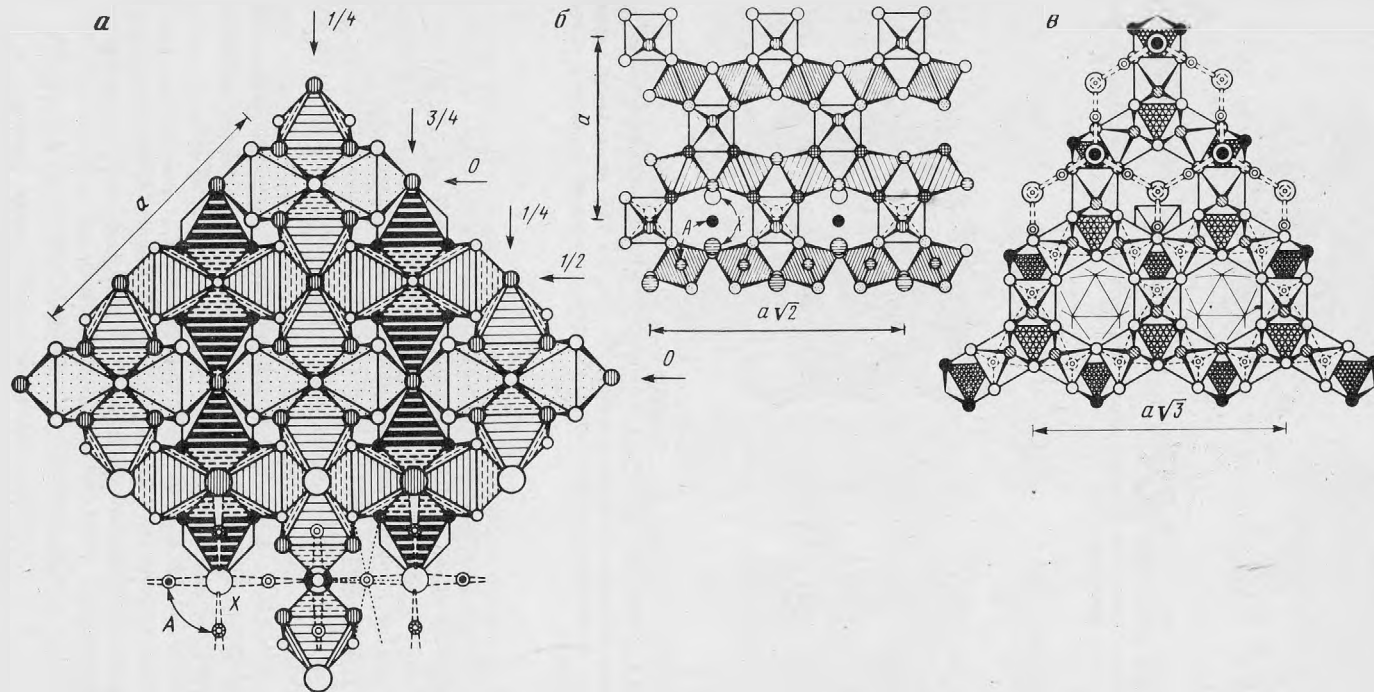


Рис. 15. Структура пирохлора  $(8)A_2X(6)B_2O_6$  (схема)

$a$  – проекция вдоль четверной оси. В каркасе выделены две системы перовскитовых цепочек из  $BO_6$ -октаэдров (помечены стрелками): по  $[110]$  на уровнях 0 и  $1/2$  и по  $[110]$  на уровнях  $1/4$  и  $3/4$ . Внизу одна цепочка опущена и нанесены  $X$ -анионы и катионы  $A$  на четырех уровнях; связи  $A-X$  показаны пунктиром; точечным пунктиром показана координация одного из катионов  $A$ ;  $b$  – проекция вдоль  $[110]$  – “поленица” из перовскитовых цепочек, уложенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях; внизу показано  $A_2X$ -содержимое полостей, образованных пересечением двух систем сквозных каналов;  $c$  – частичная проекция вдоль  $[111]$ ; в гексагонально-тригональной сетке из  $BO_6$ -октаэдров в вершинной ориентации (светлые) – тройки их стянуты попеременно сверху и снизу октаэдрами в гранной ориентации (заштрихованы): вверху показана “антикristобалитовая” связь  $A_2X$  (по В.В. Баакину [2])

анионных полиэдров амфотерного комплексообразователя и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров. Наиболее обычным примером этого являются полимерные алюмосиликатные гетерополирадикалы алюмосиликатов, характерные для минералов, содержащих катионы с низкими СХ —  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и т.п., иногда  $\text{Na}^+$ . В связи с этим можно напомнить уже приводившийся выше ряд изменения КЧ у  $\text{Al}^{3+}$  с 6 на 4:  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$ ,  $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty \rightarrow \text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^\infty$ ,  $\text{Cs}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$ , в котором первые два минерала являются двойными силикатами Al и Li, Al и Na — в них Al играет роль катиона и имеет КЧ = 6, тогда как два последних — алюмосиликатами K и Cs, в которых Al с КЧ = 4 входит в состав каркасных гетерополианионов, построенных из  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров, связанных своими вершинами. К алюмосиликатам, как хорошо известно, относятся и такие широко распространенные минералы, как представители семейств полевых шпатов, фельдшпатидов, цеолитов, слюд, хлоритов и др.

Концепция об особой роли амфотерных катионов в их кислотной (анионообразующей) функции легла в основу разработки П.А. Сандомирским и Н.В. Беловым [15] представлений о смешанных анионных радикалах. Из них для минералогии особенно большое значение имеют смешанные анионные радикалы цирконо- и титано- (в том числе титаноцибо- и ниобо-) силикатов, в которых Zr и Ti (Nb) в присутствии катионов с низкими СХ проявляют свои кислотные функции. В таких радикалах  $[\text{ZrO}_6]^{8-}$ ,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ , иногда  $[(\text{TiO})\text{O}_4]^{6-}$  и  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ -октаэдры связываются мостиковыми O друг с другом и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами в единые гетерополианионные радикалы. Примерами подобных минералов могут служить делит  $\text{K}_2|\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]|\infty^3$ , вадеит  $\text{K}_2|\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]|\infty^3$ , нарсарсуит  $\text{Na}_4|\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]|\infty^3$ , бенитоит  $\text{Ba}|\text{Ti}[\text{Si}_3\text{O}_9]|\infty^3$ , титанит  $\text{Ca}|\text{TiO}[\text{SiO}_4]|\infty^2$ .

Сопоставляя свойства основных, амфотерных и кислотных анионов, П.А. Сандомирский и Н.В. Белов пишут:

”Основными различиями между кислотными и катионными комплексами, определяющими все остальные, являются различия в зарядах (вернее, валентности. — А.Г.) и радиусах их центральных катионов (лучше не радиусах, а СХ. — А.Г.).

Во-первых, кислотообразующие катионы имеют высокие заряды (валентности! — А.Г.): +5 (P, As), +6 (S, Se, Te, Cr, Mo), +7 (Cl, Br, I, Mn), и только у катионов кремния и германия заряды (валентность! — А.Г.) +4 и бора +3. В противоположность этому для катионов с четко выраженными основными свойствами характерны низкие заряды (валентность! — А.Г.): +1 и +2.

Во-вторых, катионы сильных, средних и некоторых слабых кислот из-за своих небольших радиусов 0,2–0,5 Å (высоких СХ. — А.Г.) координированы в основном тремя ( $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{NO}_3]^{-}$ ) и четырьмя ( $[\text{BO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{MnO}_4]^{-}$ ,  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{WO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ClO}_4]^{-}$ ) лигандами. Некоторые катионы (анионообразователи! — А.Г.), образующие очень слабые кислоты, с большими радиусами (0,5–0,6 Å) (средними СХ. — А.Г.) обладают и большей координацией — пятерной ( $[\text{GeO}_5]^{6-}$ ,  $[\text{VO}_5]^{5-}$ ,  $[\text{TiO}_5]^{6-}$ . — А.Г.) или даже шестерной ( $[\text{GeO}_6]^{8-}$ ,  $[\text{MoO}_6]^{6-}$ ,  $[\text{IO}_6]^{6-}$ ,  $[\text{WO}_6]^{6-}$ ). Катионы с основными свойствами крупнее (слабее по СХ. — А.Г.) кислотообразующих — их радиусы в пределах 0,7–1,7 Å (СХ на порядок ниже — см. табл. 2. — А.Г.) — и характеризуются окружением из шести и больше анионов  $\text{O}^{2-}$ .

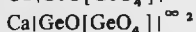
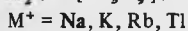
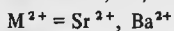
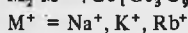
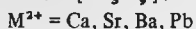
В-третьих, высокие заряды (валентности. — А.Г.) и малая координация кислотообразующих катионов определяют большие валентные усилия связей в их оксокомплексах: у катионов, образующих очень слабые кислоты, валентные усилия связей равны 1 ( $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{VO}_5]^{5-}$ ) или чуть меньше (0,67 у  $[\text{GeO}_6]^{8-}$  и 0,75 у  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ), образующих слабые кислоты — 1,25 ( $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ) или 1,33 ( $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{SO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ ), образующих сильные кислоты — 1,5 ( $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{SeO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ) и очень сильные кислоты — 1,75 ( $[\text{ClO}_4]^{-}$  и  $[\text{MnO}_4]^{-}$ ). В катионных комплексах из-за большой координации и небольших зарядов (валентностей. — А.Г.) центральных катионов валентные усилия связей очень невелики. Например, из щелочных однозарядных (одновалентных. — А.Г.) катионов — от 0,08 до 0,25, у ще-

лочноземельных двухзарядных (двухвалентных. — А.Г.) — от 0,17 до 0,33". У типичных амфотерных катионов, играющих особенно большую роль в минералах, валентные усилия изменяются от 0,5 для  $[\text{BeO}_4]^{6-}$  до 0,67 для  $[\text{ZrO}_6]^{8-}$  и  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ , 0,75 для  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , 0,8 для  $[\text{TiO}_5]$  и  $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6]^{7-}$  и  $[\text{VO}_6]^{7-}$ , 1 для  $[\text{WO}_6]^{6-}$ ,  $[\text{MoO}_6]^{6-}$   $[\text{VO}_5]^{5-}$ ,  $[\text{TiO}_4]^{4-}$ , до 1,2 для  $[\text{VO}_4]^{3-}$ .

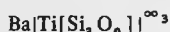
"Еще одно различие между кислотными и основными катионами связано с разной устойчивостью их комплексов. Кислотные комплексы характеризуются значительно большей устойчивостью, выражающейся: 1) в почти идеальной геометрии и очень небольшом диапазоне искажений и 2) в отсутствии геометрической изменчивости — существовании разных комплексов с одинаковым числом лигандов, например тетраэдров и плоских квадратов, октаэдров и тригонометрических призм. В противоположность этому полиэдры классических катионов гораздо менее устойчивы. Они могут легко и сильно искажаться, для них широко распространена геометрическая изменчивость, и, кроме того, они легко могут менять число своих вершин. Причем такая неустойчивость резко возрастает при увеличении координации. Причиной устойчивости кислотных комплексов является прежде всего направленная природа ковалентных связей в них, а также большая кратность (валентные усилия связей) последних. Существенно меньшая устойчивость полиэдров вокруг катионов с основными свойствами — следствие ненаправленности ионной электростатической связи" (с. 48).

Амфотерность весьма интересно проявляется в соединениях Ge, являющегося шпринк-аналогом Si [9]. Так, с одной стороны, известны диоксид  $\text{GeO}_2$  со структурой  $\alpha$ -кварца и оксосоли германиевых кислот — германаты, структуры многих из которых аналогичны структурам силикатов, например  $\text{Be}_2[\text{GeO}_4]$  и  $\text{Zn}_2[\text{GeO}_4]$  со структурой фенакита  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ ,  $\text{Sc}_2[\text{Ge}_2\text{O}_7]$  со структурой тортвейтита  $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Ge}_3\text{O}_9)]^{3-}$  — структурный аналог бенитоита  $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Si}_3\text{O}_9)]^{3-}$ ,  $\text{CaMg}[\text{Ge}_2\text{O}_6]^\infty$  — структурный аналог диопсида  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$ . С другой стороны, известны многочисленные оксосоли, содержащие (6)  $\text{Ge}^{4+}$  и (4)  $\text{Ge}^{4+}$  одновременно, — германогерманаты со смешанными гетерополианионными мотивами из  $[\text{GeO}_6]^{8-}$  и  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ -полиэдров, многие из которых изоструктурны с цирконо- и титаносиликатами [13, 14]:

#### Германогерманаты



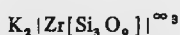
#### Титано- и цирконосиликаты



бенитоит

Бенитоитоподобные пакеты

чередуются с вадеитоподобными



вадеит



титанит

Известен и ряд других германогерманатов, структуры которых близки к структурам титано- и цирконосиликатов или являются оригинальными [13, 14].

Наконец, установлены соединения, в которых Ge имеет только КЧ=6, например галогенгерманаты с комплексными анионами  $[\text{GeF}_6]^{2-}$  и  $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ , а также  $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ , изоструктурный с  $\text{Fe}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Ge}[\text{SO}_4]_2$ ,  $\text{Ge}[\text{ClO}_4]_4$  и др.

Говоря об амфотерности отдельных элементов (катионов), нельзя не отметить существенной зависимости ее и от  $P$ - $T$  условий, на что особое внимание обратили П.А. Сандомирский и Н.В. Белов [15]. Так, все приведенные выше примеры относятся к нормальным или близким к нормальным условиям. Если же учесть, что в общем увеличении  $P$  (давления) приводит к полиморфам с более высокими КЧ, а повышение  $T$  (температуры), напротив, с более низкими КЧ, то станет очевидным, что увеличение  $P$  должно повышать основные функции катионов, а повышение  $T$  — кислотные.



Т а б л и ц а 4

Изменение координационного числа  $\text{Si}^{4+}$  под давлением [14, 18]

Фазы низкого давления с $(4) \text{Si}$ (тип структуры)	Фазы высокого давления с $(6) \text{Si}$ (тип структуры)	Давление фазового перехода, кбар
$\text{SiO}_2$ (коэсита)	$\text{SiO}_2$ (стишовита)	$80 \pm 2$
$\text{Mg}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	$\text{MgSiO}_3$ + $\text{MgO}$ (перовскита) (периклаза)	270
$\text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	$2\text{FeO}$ + $\text{SiO}_2$ (вюстита) (стишовита)	$\sim 250$
$\text{Co}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	$2\text{CoO}$ + $\text{SiO}_2$ (стишовита)	$180 \pm 10$
$\text{Ni}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	$2\text{NiO}$ + $\text{SiO}_2$ (стишовита)	190
$\text{Mg}_3 \text{Al}_2 [\text{SiO}_4]_3$ (граната)	$3(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3$ (ильменита)	$245 \pm 5$
$\text{Al}_2 \text{O} [\text{SiO}_4]$ (кианита)	$\text{Al}_2 \text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$ (корунда) (стишовита)	$160 \pm 20$
$\text{Mg}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty \rightarrow$ (клиноэнстатита)	$2\text{MgSiO}_4$ (ильменита)	$[170] \rightarrow 250$
$\rightarrow [\beta \text{Mg}_2 [\text{SiO}_4] +$ + стишовит]		
$\text{Fe}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty \rightarrow$ $\rightarrow [\gamma - \text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ + стишовит]	$2\text{FeO}$ + $\text{SiO}_2$ (вюстита) (стишовита)	$[150] \rightarrow 250$
$\text{Zn}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty$ (пироксена)	$2\text{ZnSiO}_3$ (ильменита)	180
$\text{NaAl} [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty$ (жадеита)	$\text{NaAlSiO}_4$ + $\text{SiO}_2$ (тип Са-феррита) (стишовита)	180
$\text{Ca}_3 [\text{Si}_3 \text{O}_9]^\infty$ (волластонита)	$\text{CaSiO}_3$ (перовскита)	160
$\text{K} [\text{AlSi}_3 \text{O}_8]^\infty \rightarrow$ (ортотклаза)	$[\text{Al}_2 \text{O} [\text{SiO}_4] +$ (кианита)	
+ коэсит + $\text{K}_2 [\text{Si}_3 \text{O}_9]^\infty$ (вадеита)	$4 [(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]^\infty \cdot \text{K}$ (голландита)	$[\sim 60] \rightarrow 100$

\* В квадратные скобки взяты промежуточные продукты превращения и давления, при котором оно происходит.

Интересные примеры изменения КЧ катиона  $\text{Si}^{4+}$  под давлением представляют силикаты. В них с повышением давления установлен переход от собственно силикатов, содержащих только  $(4) \text{Si}^{4+}$ , к силикосиликатам, содержащим как  $(4) \text{Si}^{4+}$ , так и  $(6) \text{Si}^{4+}$ , далее к оксидам – простым и сложным, содержащим только  $(6) \text{Si}^{4+}$ . Сказанное подтверждается синтезом под давлением до 100 кбар соединений  $\text{K}_2 | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$  и  $\text{Rb}_2 | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$  со структурой вадеита  $\text{K}_2 | \text{Zr} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ ,  $\text{Ba} | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$  – структурного аналога бенитоита  $\text{Ba} | \text{Ti} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ , соединений  $\text{Mn}_3 (\text{Mn}, \text{Si})_2 [\text{SiO}_4]_3$  и  $\text{Mg}_3 (\text{AlMg}_{0,5} \text{Si}_{0,5})_2 [\text{SiO}_4]_3$  со структурой граната  $\text{M}_3^{2+} \text{M}_3^{3+} [\text{SiO}_4]_3$ . Интересно отметить, что для вадеитоподобного  $\text{K}_2 | \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$  по распределению электронной плотности был рассчитан эффективный заряд на  $(6) \text{Si}$  и  $(4) \text{Si}$ , оказавшийся в первом случае  $+3,3e$ , а во втором  $+2,5e$  [14], что подтверждает изложенные представления о повышении основных свойств катионом при увеличении его КЧ.

При еще более высоких давлениях возникают соединения, в которых имеется только  $(6) \text{Si}$  (табл. 4). Здесь особо надо отметить, с одной стороны, появление сложных оксидов с  $(6) \text{Si}$ , имеющих структуру типа простого оксида голландита –  $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]^\infty \cdot \text{K}$ ,

сложных оксидов со структурой типа ильменита —  $MgSiO_3$ ,  $ZnSiO_3$ ,  $(Mg, Al) \cdot (Si, Al)O_3$ , перовскита —  $MgSiO_3$ ,  $CaSiO_3$  и Са-феррита —  $NaAlSiO_4$ , с другой — оксидов с основными свойствами —  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $Al_2O_3$ , сосуществующих со стишовитом  $(^{6})SiO_2$ . Это становится возможным потому, что стишовит  $(^{6})SiO_2$  обладает основными свойствами, а не слабокислыми, как кварц  $[^{(4)}SiO_2]^\infty$  и другие представители семейства кремнезема. Именно из-за основных свойств стишовит может сосуществовать с такими основаниями, как  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $Al_2O_3$ , с которыми кремнезем со структурой  $[^{(4)}SiO_2]^\infty$  реагирует с образованием силикатов.

Примеров уменьшения КЧ катиона с повышением температуры существует также достаточно много. Укажем из них переход типа  $(^{6})Al_2O[SiO_4]$  (кианит)  $\rightarrow$   $(^{6})Al[^{(4)}AlSiO_5]^\infty$  (силлиманит), лежащий, в зависимости от давления, в интервале  $\sim 625-850^\circ C$ ; изменение структуры  $LiAlSi_2O_6$ , у которого низкотемпературный полиморф — сподумен  $LiAl[Si_2O_6]^\infty$  — имеет пироксеновую структуру, а высокотемпературный — фаршированную типа китита и  $\beta$ -кварца  $Li[AlSi_2O_6]^\infty$ ; образование в системе  $MgO-(^{4})SiO_2-(^{6})Al_2O_3$  при высокой температуре кордиерита  $Mg_2[^{(4)}Al_3[^{(4)}AlSi_5O_{18}]^\infty$ ; расширение при повышении температуры поля устойчивости анортита, образующегося по реакции гранат (1 гроссуляровый минал и 2 алмандиновых) + кварц  $\rightarrow$  3 анортита + 3 ферросилита; существование только  $(^{4})Al$  в силикатном расплаве [2].

## ВЫВОДЫ

1. В зависимости от кислотно-основных свойств катионов все они разделяются на основные, амфотерные и кислотные (кислотообразующие, анионообразователи). При этом в зависимости от аниона (лиганда) различают оксо(гидроксо)основания и оксоангидриды (оксокислоты), галогенооснования и галогеноангидриды (галогенокислоты), халькооснования и халькоангидриды (халькокислоты), при взаимодействии которых друг с другом образуются оксо-, галогено- и халькосоли соответственно.

2. Амфотерными свойствами обладает подавляющее большинство катионов; их проявление определяется партнером по соединению (как катионами, так и лигандами) и физико-химическими параметрами.

3. Количественной мерой кислотно-основных свойств катионов являются их СХ (например,  $\gamma_{орб}n^+$ ) и величины атомного номера ( $Z$ ): уменьшение СХ при постоянных  $Z$  отвечает увеличению основных свойств катиона, а увеличение СХ, напротив, кислотных. Типичные катионы имеют СХ на порядок или в 2 раза меньше, чем амфотерные, а амфотерные катионы, в свою очередь, на порядок ниже, чем типичные анионообразователи.

4. Величины СХ и  $Z$  катионов позволяют выявить закономерное изменение структур соединений в рядах, отвечающих переходу от типичных простых соединений с координационной структурой к различным солям, и с большой долей вероятности предсказывать структуры неизвестных соединений как в общем виде, так и некоторые их детали — степень отклонения от совершенной структуры (например, условия перехода от кубических "перовскитов" к тетрагональным, ромбическим и моноклинным), закономерности полиморфных превращений.

5. При постоянных в определенных пределах физико-химических параметрах, прежде всего температуре и давлении, усиление кислотных свойств амфотерных катионов проявляется в повышении их валентности, а при постоянной валентности (постоянном в определенных пределах редокс-потенциале) — в уменьшении их КЧ. Напротив, увеличение их основных свойств отвечает снижению валентности, уменьшению КЧ.

6. В соединениях, содержащих только амфотерные катионы, последние играют типично катионную роль; их основные свойства возрастают по мере усиления кислотных свойств лигандов, в том числе и комплексных анионов.

7. Для катионов с основными свойствами типичны низкие валентности ( $W \leq 2$ ),

высокие КЧ (обычно  $\geq 6$ ); для катионов с кислотными свойствами (анионообразователей) типичны высокая валентность ( $W \geq 4$ ) и низкое КЧ (обычно  $\leq 6$ ); амфотерные катионы в этом отношении занимают промежуточное положение.

8. Структуры простых соединений, содержащих катионы с основными (щелочными) свойствами, являются координационными, содержащих катионы с кислотными свойствами — молекулярными; в соответствии с этим первые отличаются высокой температурой плавления, низкой упругостью пара, а вторые, наоборот, низкой температурой плавления и высокой упругостью пара.

9. Амфотерность с кристаллохимических позиций проявляется первоначально в изменении мотива сочленения полиэдров с амфотерным катионом от типично катионного, когда катионные полиэдры сопрягаются ребрами и даже гранями (например, в ильмените) в соединениях, не содержащих катионов с очень низкими СХ, к мотивам, в которых эти полиэдры связываются друг с другом только мостиковыми лигандами (атомами О в оксидах и оксоосолях) в соединениях, содержащих катионы со все более низкими СХ (например, в перовските, пиррохлорах, луешите). Дальнейшее снижение СХ приводит к смене КЧ катиона  $\geq 6$  на  $\leq 6$ , определяющей разность СХ элементов — партнеров по соединению — их атомными номерами ( $Z$  или  $\Sigma Z$ ).

10. Влияние температуры и давления на кислотно-основные свойства определяется прежде всего тенденцией изменения КЧ катионов — их снижением с ростом температуры и, как следствие, повышением степени их кислотности и, наоборот, повышением КЧ с повышением давления, что усиливает основные свойства катионов. В частности, этим объясняется возможность сосуществования в условиях верхней мантии таких оснований, как FeO,  $Al_2O_3$  со стишовитом  $(^{(6)}SiO_2)$ , обладающим также свойствами основания, появление вместо силикатов сложных оксидов, смесей оксидов, соединений со смешанными анионными радикалами, содержащих октаэдрические и тетраэдрические полиэдры анионообразователей ( $(K_2[Si[Si_3O_9]])^\infty$  и т.п.). Напротив, в условиях низких давлений, наблюдающихся в земной коре, ни FeO, ни  $Al_2O_3$  не устойчивы с  $(^{(4)}SiO_2)$ , обладающим слабо кислотными свойствами. Это приводит к образованию многочисленных силикатов. При этом в силикатных минералах, образующихся в условиях земной коры из систем, отвечающих породам нормального ряда (дуниты → граниты), широко распространены смешанные анионные радикалы из разнотипных тетраэдров (в первую очередь алюмосиликатные), в породах агпайтового ряда, обогащенных катионами с низкими СХ, наиболее широко распространены минералы со смешанными радикалами из тетраэдров и октаэдров (цирконо- и титаносиликаты). Этот же тип радикалов приобретает более важное значение в условиях верхней мантии, когда возросшее давление заставляет  $Si^{4+}$  приобретать КЧ = 6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
2. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
3. Бусев А.И., Ефимов И.П. Определения, понятия, термины в химии. 2-е изд. М.: Просвещение, 1977. 224 с.
4. Вернадский В.И. Лекции описательной минералогии. М.: Тип. В. Рихтеръ, 1899. 288 с.
5. Вернадский В.И. Минералогия: Лекции, читанные студентам-естественникам Московского университета в 1907/8 г. М.: Тип. Моск. ун-та, 1908. Ч. 2. 164 с. (литогр.).
6. Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии с дополнениями автора (1912–1922 гг.). Т. 2. Сернистые и селенистые соединения // В.И. Вернадский. Избр. соч. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 3. 508 с.
7. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 302 с.
8. Годовиков А.А. Замечания к номенклатурным правилам ИЮПАК по химии // Журн. неорган. химии. 1981. № 4. С. 1159–1164.
9. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94 с.
10. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 648 с.
11. Годовиков А.А. Галогеносоли — определение, особенности структуры, место в минералогической систематике, общие черты генезиса // Геология и геофизика. 1984. № 7. С. 42–54.

12. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 1, полутом 1. 288 с.
13. Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
14. Пуцаровский Д.Ю., Литвин Б.Н. Кристаллохимия германогерманатов // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1981. № 1. С. 17–23.
15. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 206 с.
16. Термические константы веществ: Справочник. В 10-ти т. М.: ВИНТИ. Вып. 3. 222 с. 1968; Вып. 4, ч. 1. 510 с. 1970; Вып. 5. 530 с. 1971; Вып. 6, ч. 1. 370 с. 1972; Вып. 7, ч. 1. 344 с. 1974; Вып. 9. 574 с. 1979; Вып. 10, ч. 1. 300 с. 1981.
17. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
18. Hazen R.M., Finger L.W. Crystal chemistry of silicon-oxygen bonds at high pressure: implication for the earth's mantle mineralogy // Science. 1978, Vol. 201, N 4361. P. 1122–1123.
19. Liebau F., Hesse K.-F. Die Kristallstruktur einer zweiten monoklinen Siliciumdiphosphatphase,  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , AIV, mit oktaedrisch koordiniertem Silicium // Ztschr. Kristallogr. 1971. Bd. 133. S. 213–224.
20. Wells A.F. Structural inorganic chemistry. 5th ed. Oxford: Clarendon press, 1984. 1406 p.
21. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. 2nd. ed. N.Y. etc.: Wiley. Vol. 1. 468 p. 1963; Vol. 2. 588 p. 1964.

УДК 549.0

А. А. ГОДОВИКОВ

### ОБ ЭКСПОЗИЦИИ "ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА МИНЕРАЛОВ"

С момента возникновения Минералогического кабинета Кунсткамеры в 1716 г. и на протяжении всей остальной истории его развития до современного Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР его сотрудники много усилий направляли на разработку систематической экспозиции минералов. Эта экспозиция является крупнейшей в Музее и занимает почти половину его выставочной площади. В последний раз она была существенно переработана в 1953 г. Г.П. Барсановым [1], и с тех пор по мере появления новых данных отдельные ее части неоднократно дорабатывались, однако с постепенным затухающим энтузиазмом; эта работа была прекращена в 1976 г.

За последние 25 лет по химизму и структуре минералов накоплен огромный фактический материал. Большие сдвиги произошли и в разработке общих принципов систематики элементов [2, 12], принципов систематики минералов [10, 11, 13–16, 23], что позволило по-новому подойти к химико-структурной систематике минералов. Все это отразилось в специальной экспозиции, открытой в 1984 г. к XXVII Международному геологическому конгрессу, проходившему в Москве. Экспозиция была создана отдельно от старой систематической выставки для выяснения различных неясных моментов в разрабатываемой систематике, поскольку наиболее четко они могут быть обнаружены не на бумаге, а при воплощении систематики непосредственно в образцах. Систематика с тех пор неоднократно улучшалась с тем, чтобы на ее базе можно было бы перестроить основную систематическую выставку Музея. На подобную работу уйдут годы, и представляется целесообразным опубликовать основы этой систематики, тем более что она уже воплощена в экспозиции, насчитывающей около 1000 образцов, представляющих более 630 минеральных видов.

#### ОСНОВНЫЕ ТАКСОНЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ХИМИКО-СТРУКТУРНОЙ СИСТЕМАТИКИ МИНЕРАЛОВ

Задаваясь целью разработки химико-структурной систематики минералов, неизбежно оказываешься перед большими трудностями. Они связаны как с разнообразием и сложностью состава и кристаллических структур минералов, включающих соединения самого различного химического типа, подчас значительно более сложных по составу,