



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ
КАЗАХСКОЙ ССР

П. Н. КОБЗАРЬ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Методические рекомендации)

**МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ КазССР
КАЗАХСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

П.Н.Кобзарь

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(Методические рекомендации)**

**ОНТИ КазНИМСа
Алма-Ата 1974**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ
И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (Методиче-
ские рекомендации). Изд. КазИМСа, Алма-Ата, 1974, 74 с.**

В итоге критического анализа современных методов химико-термодинамических исследований и изучения твердых растворов установлено, что строение и свойства кристаллических неорганических веществ определяются содержаниями атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных условиях. На основе этого доказывается возможность химико-термодинамических исследований применительно к твердым неорганическим веществам только с учетом объемных термических свойств и нецелесообразность отражения состава твердых растворов в атомных (молярных) и весовых процентах.

Работа публикуется в порядке обсуждения.

ВВЕДЕНИЕ

В публикуемой работе доказывается, что выявление истинных взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых неорганических веществ возможно только при использовании в качестве показателей состава веществ содержаний атомов (молекул) в единице объема. Такой вывод и вытекающие из него рекомендации основаны на результатах излагаемого критического анализа современных методов химико-термодинамических исследований и изучения твердых растворов. Расшифровка весьма сложных явлений значительную помощь оказали исходные положения теории барьера в науке, разработанной академиком Б.М.Кедровым (Кедров, 1969), и основные законы материалистической диалектики.

При подготовке рукописи к печати отдельные разделы ее просмотрены академиком АН УССР А.С.Поваренных, докторами наук Г.С.Бергером, Н.Ф.Челищевым, В.В.Доливо-Добровольским, В.И.Лебедевым и О.Ф.Кролем, кандидатами наук В.А.Нарсеевым и Б.Г.Башкировым. Всем указанным товарищам автор выражает искреннюю признательность за ценные замечания и откровенную критику.

ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Термодинамика является энергетическим методом изучения явлений природы (Вейник, 1968) и обычно подразделяется на общую, техническую и химическую. Химическая термодинамика использует законы и методы термодинамики применительно к химическим и физико-химическим процессам. Все химико-термодинамические исследования базируются на расчетах с использованием атомных или молярных термодинамических (термических) констант (функций, потенциалов, свойств), которые соответствуют одинаковому количеству атомов или молекул (числу Авогадро), но разным весам, а у твердых веществ — и разным объемам (атомным или молярным). Обычно только для промежуточных расчетов пользуются удельными константами, соответствующими постоянному весу (г, кг). Научными предпосылками термодинамики являются три основных начала. Из них первое и главное соответствует закону сохранения и эквивалентного превращения энергии. Достоверность исходных начал термодинамики подтверждена колоссальным количеством эмпирических данных и расчетов и многократно проверена. Поэтому термодинамика, иногда называется наукой наук и даже королевой наук, чем подчеркиваются ее универсальность и непогрешимость.

При попытке расшифровать энергетику некоторых природных процессов нами обращено внимание на отсутствие периодичности (повторяемости) изменения атомных термодинамических констант твердых простых веществ. В ряде справочных изданий (Гурвич и др., 1962; Верятин и др., 1965) атомные и молярные термодинамические константы относятся к свойствам веществ. Но если это свойства, тогда ошибочен периодический закон, который, по определению самого Д.И.Менделеева, состоит в том, что "свойства элементов (а следовательно, и образованных ими простых и сложных тел) находятся в периодической зависимости от их атомных весов" (Некрасов, I, 1974, с. 215). Незыблемость периодического закона признана всем цивилизованным миром, а Б.М.Кедров и Д.Н.Трифонов (1974) пишут: "Ныне учение о периодичности представляет один из краеугольных камней знаний о строении и свойствах материи, такое естественнонаучное обобщение, которое никогда не может быть ни опровергнуто, ни даже поставлено под сомнение". Кроме того, выявлено несоответствие атомных и молярных термодинамических констант условиям образования полиморфных веществ. Эти факты подсказали необходимость критического подхода к современным методам химико-термодинамических исследований.

Теоретические предпосылки исследований, задачи и возможности химической термодинамики обстоятельно освещены в большом количестве методических руководств (Улих, 1933; Карапетянц, 1953; Базаров, 1961; Эварет, 1963; Ормонт, 1968; Крестовников, Вигдорович, 1973; Соляков, 1974 и др.). Поэтому детально повторять их необходимости нет. Можно непосредственно перейти к сущности рассматриваемого вопроса, приводя вначале лишь некоторые справочные сведения, крайне необходимые для облегчения восприятия дальнейшего текста.

Справочные сведения

Основные задачи химической термодинамики сводятся к изучению тепловых эффектов химических и физико-химических процессов, установлению возможности или невозможности протекания их в том или ином направлении, а также условий устойчивости веществ и химических равновесий. При этом изучаются только достаточно большие количества веществ, объединяемые в термодинамические системы (или просто в системы), обособляющиеся от окружающей среды (или просто от среды). Системы подразделяют на однородные (представленные одной твердой, жидкой или газообразной фазой простого или сложного состава) и гетерогенные (состоящие из нескольких фаз, разделенных физическими поверхностями), изолированные от среды (замкнутые) и взаимодействующие с ней (открытые - обменивающиеся веществом и энергией), стабильные (находящиеся в термодинамическом и химическом равновесии), метастабильные (в заторможенном неравновесном состоянии), лабильные (с заметной скоростью протекающих реакций) и нестабильные (со значительной скоростью реакций и с явно не достигнутой стабильностью).

Состояние каждой системы определяется совокупностью ее свойств, среди которых различают экстенсивные, пропорциональные количеству вещества (масса, объем, энергия и др.), и интенсивные, не зависящие от количества вещества (температура, давление, концентрации и др.). Главными свойствами, предопределяющими состояние любой системы, являются интенсивные (независимые, заданные), которые обычно называются термодинамическими параметрами состояния системы. Функциями основных термодинамических параметров являются термодинамические константы (теплоемкость, энтальпия и др.).

Среди химико-термодинамических процессов различают изотермические (протекающие при постоянной температуре и обмене энергией со средой), адиабатические (при отсутствии теплообмена со средой), изобарические (при постоянном давлении), изохорические (при постоянном объеме) и круговые (при которых после обмена теплом и работой со средой система возвращается в исходное состояние). Температура (t) обычно учитывается в градусах Кельвина, теплота (q) — в калориях или килокалориях, давление (p) — в физических атмосферах и объем (V) — в кубических сантиметрах. Для получения сопоставимых результатов расчетов, отражающих характер и интенсивность процессов, чаще всего пользуются термодинамическими константами, соответствующими стандартным условиям: давлению в I атм и температуре 298,15°K (25°С).

Ввиду того, что в химии и химической технологии обычно встречаются и изучаются изобарические процессы, чаще используются термодинамические константы, соответствующие таким процессам. Главными из них являются средняя теплоемкость или просто теплоемкость (C), энтальпия (H), энтропия (S) и изобарно-изотермический или просто изобарный потенциал (G). В большинстве справочников атомные и молярные константы расположены в следующем порядке: $H-G-S-C$. Этот же порядок соблюден в приводимых нами таблицах.

Теплоемкость — отношение количества тепла (кал), сообщенного веществу (телу, системе), к соответствующему повышению температуры вещества в градусах. Для упрощения атомные и молярные теплоемкости веществ (как и другие термодинамические константы) нередко не подразделяются и именуются молярными. Теплоемкость, соответствующая изобарическим условиям, обозначается C_p^0 кал/моль·град, где нуль свидетельствует о стандартных условиях процесса (это относится и к другим константам). Так как при изменении температуры теплоемкости (и энтропии) всегда изменяются — при повышении температуры увеличиваются, а при понижении — уменьшаются (стремятся к нулю при 0°K), обязательно указывается температура, которой соответствует данная теплоемкость. Во всех справочниках термических констант приводятся теплоемкости простых и сложных веществ, соответствующие общепринятым стандартным условиям (C_p^0 298,15 кал/моль·град). Имеется ряд справочников (например, Гурвич и др., 2, 1962), в которых указаны теплоемкости и другие константы веществ при разных тем-

пературах, а также изменения их при фазовых переходах веществ (твердое - жидкое, жидкое - газ, твердое - газ), в том числе при полиморфных превращениях (твердое - твердое). Изменение теплоемкостей весьма наглядно отражается на графиках зависимостей $C-T$.

Калориметрические методы определения теплоемкостей веществ в большинстве случаев имеют высокую точность только при средних температурах. При отсутствии экспериментальных данных теплоемкости твердых неорганических веществ определяются расчетным путем. Существующие теории теплоемкости твердых тел, основанные на представлении о колебательных движениях атомов, надежных методов расчета их теплоемкостей (и энтропий) не обеспечивают (см. Гурвич и др., I, 1962, с. 138-145).

Энтальпия - это суммарная внутренняя энергия вещества, изменение которой учитывается при изобарических процессах. Энтальпия любого вещества, в противоположность теплоемкости и энтропии, при $0^\circ K$ не равна нулю. Величина ее при любой температуре не может быть измерена или вычислена. Поэтому обычно определяются и сопоставляются энтальпии (тепловые эффекты) образования изучаемых веществ из простых веществ в стандартном состоянии. В справочниках такие энтальпии обычно обозначаются H°_f . Нами, так же как М.Х.Карапетьянец и М.Л.Карапетьянец (1968), буква f не показывается. За стандартное состояние гелия, неона, аргона, криптона и ксенона принимается одноатомное газообразное состояние, кислорода, водорода, фтора, хлора и азота - двухатомное газообразное, брома и ртути - жидкое и остальных простых веществ - кристаллическое в разных сингониях (серы - в ромбической, углерода - в гексагональной и т.д.). Теплоты образования (и изобарные потенциалы) этих простых веществ при стандартных условиях принимаются равными нулю.

Тепловой эффект (ΔH) необратимого химического процесса (а реальные процессы все необратимы) в химической термодинамике учитывается со знаком минус, если реакция экзотермическая, протекающая с выделением тепла из системы в среду, и плюс, если реакция эндотермическая, сопровождающаяся поглощением тепла из среды. Всякая реакция экзотермическая в одном направлении будет эндотермической в обратном направлении. Со знаком минус или плюс отражаются энтальпии (тепловые эффекты) фазовых переходов веществ, их сгорания, диссоциации, ионизации, атомизации и так далее.

При химико-термодинамических исследованиях учитывают ряд постулатов, в том числе следующие: 1) характер теплового эффекта любой химической реакции определяется разницей энтальпий образования исходных компонентов и конечных продуктов реакции и 2) теплота разложения любого вещества на составляющие компоненты равна и противоположна по знаку теплоте образования его из данных компонентов. Поэтому считается, что путем сопоставления молярных энтальпий можно расчетным путем предсказать тепловой эффект любой химической реакции, а также возможность или невозможность протекания ее в данных конкретных условиях.

Э н т р о п и я — связанная энергия, которая не может быть превращена в работу. Она является мерой рассеивания и обеспечения энергии или необратимости химических и физико-химических процессов и имеет следующее аналитическое выражение:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

а при изотермических процессах, в том числе фазовых переходах веществ

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

где Q — тепловой эффект, т.е. ΔH , а T — температура перехода.

Энтропия системы равна сумме энтропий составных частей. Для расчета энтропии химической реакции надо из суммы энтропий веществ правой части равенства вычесть сумму энтропий веществ левой части равенства (Ормонт, 1968, с. 214).

Самопроизвольные процессы возможны только при увеличении энтропии. При устойчивом равновесии энтропия максимальна и постоянна. Исходя из уравнения

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T},$$

можно определять абсолютную энтропию при любой температуре. При наличии фазовых переходов в интервале температур $T_1 - T_2$ соответствующие приращения энтропии добавляются к расчетным. Более нагляден и прост графический метод определения энтропии по диаграмме $T-S_p/T$ (Крестовников, Вигдорович, 1973, с. 128-130).

И з о б а р н ы й п о т е н ц и а л — свободная энергия Гиббса — часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. При этом $G = H - TS$, а при стандартных условиях

$$\Delta G^\circ_{298,15} = \Delta H^\circ_{298,15} - 298,15 \Delta S^\circ_{298,15}.$$

Поскольку при повышении температуры энтропии веществ увеличиваются, свободные энергии при этом уменьшаются и более устойчивыми становятся модификации веществ с большей энтропией (Эверет, 1963, с. 60).

Изучение термодинамических условий равновесий базируется на представлении, что в равновесной системе могут протекать только обратимые процессы. При этом учитывается ряд факторов устойчивого равновесия, в том числе:

если S и P постоянны, то минимальна H , или

если P и T постоянны, то минимален G .

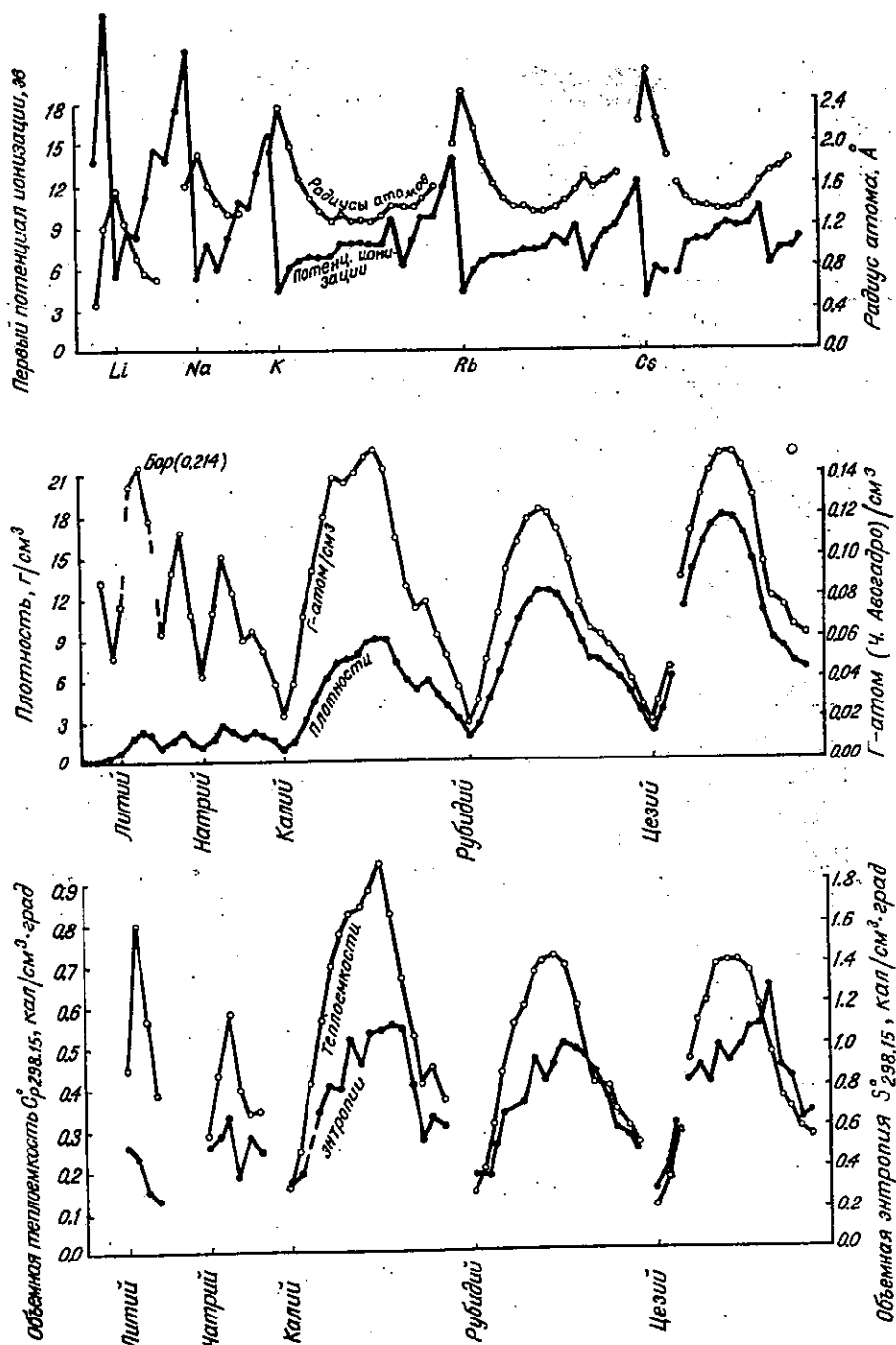
При нарушении равновесия системы в результате изменения интенсивных термодинамических параметров (температуры, давления, концентраций и др.), в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, в системе происходят процессы, стремящиеся ослабить результаты внешнего воздействия. Например, повышение давления должно сопровождаться уменьшением объема системы (увеличением плотности ее), повышение температуры (привнос тепла) — эндотермическими процессами, протекающими с поглощением тепла.

Критический разбор общепринятых методов химико-термодинамических исследований и его следствия

Основная причина критического рассмотрения современных методов химико-термодинамических исследований - отсутствие периодического изменения атомных теплоемкостей и энтропий кристаллических простых веществ. Атомные теплоемкости большинства кристаллических веществ разнятся незначительно (Маракушев, 1969, с. 199). Это явление, подчеркиваемое эмпирическим правилом (законом) Дюлонга и Пти, периодичность изменения атомных теплоемкостей вообще исключает. Атомные энтропии разнятся значительно, но периодической зависимости их от атомных весов (номеров, зарядов) нет. Для более обстоятельного подхода к расшифровке причин таких фактов в дальнейшем, целесообразно обратить внимание на целый ряд трудно объяснимых соотношений (табл. I). Радиусы атомов явно увеличиваются при движении сверху вниз в левых и правых (побочных) подгруппах периодической системы и периодически изменяются в горизонтальных рядах. Характерно, что в каждом большом периоде происходит сначала уменьшение, а затем увеличение радиусов атомов. Изменение первых потенциалов ионизации атомов менее закономерное и неодинаковое с изменением радиусов атомов - без минимумов в средних частях периодов (рис. I). Атомные теплоемкости и энтропии, как правило, увеличиваются одновременно с увеличением радиусов атомов. Особенно наглядно это фиксируется в вертикальных подгруппах периодической системы, где подмечается также прямая зависимость атомных термодинамических констант и от атомных весов. Исходя из этих данных, рассчитывать на взаимосвязь термодинамических констант с потенциалами ионизации атомов и атомными энергиями ионизации оснований мало. Явно выраженные закономерности изменения атомных теплот плавления и сублимации, а также взаимосвязи их с атомными теплоемкостями и энтропиями, не устанавливаются.

Как видно, бесспорные закономерности изменения атомных теплоемкостей и энтропий отсутствуют, а причины различия их данными табл. I не раскрываются. Главное то, что периодического изменения атомных термодинамических констант в соответствии с законом Д.И. Менделеева нет. Не подчиняется периодическому закону и изменение удельных термодинамических констант, в основном обратно пропорциональных атомным весам. Из сказанного следует, что учет как постоянного количества атомов, так и постоянного веса периодического изменения термодинамических констант не обеспечивает. Остается единственно возможным учет постоянного объема, т.е. объемных термодинамических констант, которые определяются делением атомных (молярных) констант на атомные (молярные) объемы или умножением удельных констант на плотности веществ.

Стандартные объемные теплоемкости и энтропии твердых простых веществ почти всегда прямо пропорциональны содержаниям г-атомов (атомов) в единице объема и изменяются периодически (табл. 2 и рис. I). Последнее



Р и с. 1. ИЗМЕНЕНИЯ РАДИУСОВ И ПЕРВЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ I-6 ПЕРИОДОВ СИСТЕМЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА (ВВЕРХУ), СОДЕРЖАНИЙ Г-АТОМОВ (АТОМОВ) В ЕДИНИЦЕ ОБЪЕМА И ПЛОТНОСТЕЙ ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (В СЕРЕДИНЕ), ОБЪЕМНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И ЭНТРОПИЙ (ВНИЗУ)

Т а б л и ц а 1

Радиусы и первые потенциалы ионизации атомов,
стандартные атомные энтропии и теплоты плавления,
сублимации и испарения кристаллических простых веществ

Период	Г р у п п ы				
	I	II	III	IV	V
I					
2	<u>Литий</u> 3 1,55 5,39 Куб. 0,690 6,954 38,440 5,887	<u>Бериллий</u> 4 1,13 9,32 Гекс. 2,800 3,932 77,700	5 0,91 8,296 Триг. 2,300 2,65 139,000	<u>Бор</u> 6 0,77 11,264 Гекс. 1,372 2,04 171,700	<u>Графит</u> 7 0,71 14,54 Гекс. 0,086 0,670
3	<u>Натрий</u> 11 1,89 5,138 Куб. 0,621 12,298 25,300 6,73	<u>Магний</u> 12 1,60 7,644 Гекс. 2,100 5,953 35,200	13 1,43 5,984 Куб. 2,550 5,82 75,000	<u>Алюминий</u> 14 1,34 8,149 Куб. 1,100 4,50 105,000 4,79	<u>Кремний</u> 15 1,3 10,55 Куб. 0,150 9,82 14,100
4	<u>Кальций</u> 19 2,36 4,339 Куб. 0,554 15,457 21,490 7,05	<u>Кальций</u> 20 1,97 6,111 Куб. 2,070 9,97 42,100 6,30	<u>Скандий</u> 21 1,64 6,56 Куб. 3,850 5,84 80,800	<u>Титан</u> 22 1,46 6,83 Куб. 3,700 7,33 112,800 5,976	<u>Ванадий</u> 23 1,34 6,74 Куб. 4,200 6,85 122,900 5,79
	29 1,28 7,724 Куб. 3,120 7,923 80,900 5,84	<u>Медь</u> 30 1,39 9,391 Гекс. 1,765 9,95 31,260 6,08	<u>Цинк</u> 31 1,39 7,88 Ромб. 1,335 9,82 64,700 6,23	<u>Галлий</u> 32 1,39 7,88 Куб. 7,600 7,44 90,800 5,59	<u>Германий</u> 33 1,48 9,81 Гекс. 6,620 8,51 79,800 5,90
5	<u>Рубидий</u> 37 2,48 4,176 Куб. 0,560 18,22 19,510 7,50	<u>Стронций</u> 38 2,15 5,692 Куб. 2,200 12,7 39,100 6,50	<u>Иттрий</u> 39 1,81 6,38 Гекс. 4,100 11,0 90,000 6,00	<u>Цирконий</u> 40 1,60 6,835 Гекс. 5,473 6,138 145,800 5,95	<u>Насбий</u> 41 1,45 6,88 Куб. 6,400 8,73 172,500 5,95
	47 1,44 7,574 Куб. 2,700 10,17 68,100 6,06	<u>Серебро</u> 48 1,56 8,991 Гекс. 1,450 12,37 26,800 6,22	<u>Кадмий</u> 49 1,66 5,785 Тетр. 0,700 13,82 56,700 6,39	<u>Индий</u> 50 1,58 7,332 Тетр. 1,720 12,32 72,200 6,45	<u>Олово</u> 51 1,61 8,64 Гекс. 4,797 10,92 62,700 6,03
6	<u>Цезий</u> 55 2,68 3,893 Куб. 0,510 20,16 18,400 7,50	<u>Барий</u> 56 2,21 5,810 Куб. 1,830 16,0 41,700 6,76	<u>Лантан</u> 57 1,87 5,61 Гекс. 2,700 13,64 100,000 6,51	<u>Гафний</u> 72 1,59 5,5 Гекс. 5,200 10,91 145,000 6,10	<u>Тантал</u> 73 1,46 7,7 Куб. 7,500 9,90 186,500 6,023
	79 1,44 9,223 Куб. 2,955 11,33 186,000 6,07	<u>Володо</u> 80 1,60 10,434 Триг. 0,549 18,14 6,688 14,660	<u>Ртуть</u> 81 1,71 6,106 Гекс. 1,020 15,34 43,000 6,29	<u>Таллий</u> 82 1,75 7,415 Куб. 1,141 15,49 46,900 6,32	<u>Свинец</u> 83 1,82 7,287 Гекс. 2,600 13,6 44,100 6,22

Продолжение таблицы I

УI		УII		УIII				I 3 6 7		2 4 5 8 9	
		I	Водород	2	Гелий						
		0,46	Гекс. 13,595	1,22	Гекс. 24,58						
			0,014 0,054 ^x		0,005 0,024 ^x						
8	Кислород	9	Фтор	10	Неон						
	Гекс. 13,614		Куб. 17,418	1,60	Куб. 21,559						
	0,053 0,814 ^x		0,061 1,435 ^x		0,079 0,415 ^x						
16	Серь	17	Хлор	18	Аргон						
	Ромб. 10,357		Ромб. 13,01	1,92	Куб. 15,755						
	7,63 5,42		0,337 56,900		0,281 1,502 ^x						
Хром	24	Марганец	25	Железо	26	Кобальт	27	Никель	28		
1,27	Куб. 6,764	1,30	Куб. 7,432	1,26	Куб. 7,90	1,25	Гекс. 7,86	1,24	Куб. 7,633		
5,70 5,56	3,300 94,600	7,65 6,104	3,500 70,100	6,49 5,97	3,670 99,800	7,18 5,93	3,640 101,600	7,14 6,23	4,210 101,300		
34	Селен	35	Бром	36	Криптон						
1,6	Гекс. 9,75		Ромб. 11,84	1,98	Куб. 13,996						
	10,07 6,06		1,300 49,400		0,391 2,194						
Молибден	42	Технеций	43	Рутений	44	Родий	45	Палладий	46		
1,39	Куб. 7,131	1,36	Гекс. 7,23	1,34	Гекс. 7,36	1,34	Куб. 7,46	1,37	Куб. 8,33		
6,83 5,62	6,600 158,300	8,00 5,80	5,500 155,000	6,82 5,75	6,100 159,500	7,53 5,97	5,200 132,400	9,00 6,18	4,000 94,900		
52	Теллур	53	Иод	54	Ксенон						
1,7	Гекс. 9,01		Ромб. 10,44	2,18	Куб. 12,127						
	11,83 6,16		4,180 46,500		1,885 2,800						
Вольфрам	74	Рений	75	Осмий	76	Иридий	77	Платина	78		
1,40	Куб. 7,98	1,37	Гекс. 7,87	1,35	Гекс. 8,7	1,35	Куб. 9,2	1,38	Куб. 8,96		
7,83 5,797	8,420 201,900	8,89 6,143	7,900 185,400	7,8 5,9	7,000 174,500	8,48 6,00	6,300 151,300	9,93 6,18	4,700 134,800		
84	Полоний	85	Астат	86	Радон						
	Куб. 8,2		9,2		10,745						
	15,0 6,3		3,000 33,300		14,5 21,600						

Примечание: величины радиусов атомов - по Г.Б.Бокки, 1971; первые потенциалы ионизации - по Спр. химика, I, 1971; атомные энтропии и теплоемкости - по Спр. Термическ. константы-в, I-УИ, 1965-1974; М.Х.Карапетыяну и М.Л.Карапетыянц, 1968; Спр. химика, I, 1971; атомные теплоты плавления, сублимации и испарения - по Г.В.Сам-основу и др., 1965, с. 210-211.

Таблица 2

Объемные энтропии, теплоты, энергии первой ионизации, теплоты плавления, сублимации или испарения простых кристаллических веществ, состоящих из химических элементов 1-6 периодов системы Д.И. Менделеева

Период	№ элемента	Вещество	Сингония	Растворен. плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³	Г-атом (г. Авогadro), см ³	$S_{298,15}^0$, ккал/см ³ ·град	$S_{298,15}^0$, ккал/см ³ ·град	Энергия первой ионизации, ккал/см ³	Теплота плавления	сублимации или испарения (х)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	1	Водород	Гекс.	0,089	11,326	0,088			27,68	0,001	0,005 ^x
	2	Гелий	"	0,205	19,527	0,051			29,03	0,0003	0,001 ^x
2	3	Литий	Куб.	0,530	13,092	0,076	0,531	0,450	9,55	0,0537	2,936
	4	Бериллий	Гекс.	1,845	4,885	0,205	0,467	0,805	44,00	0,573	15,906
	5	Бор	Триг.	2,314	4,672	0,214	0,300	0,567	40,95	0,492	29,752
	6	Графит	Гекс.	2,264	5,305	0,188	0,259	0,384	48,96		32,366
	7	Азот	"	0,879	15,935	0,063			21,04	0,005	0,042 ^x
	8	Кислород	"	1,467	10,906	0,092			28,79	0,005	0,075 ^x
	9	Фтор	Куб.	2,126	8,936	0,112			44,95	0,007	0,161 ^x
	10	Неон	"	1,442	13,994	0,071			35,65	0,006	0,030 ^x
3	11	Натрий	"	0,967	23,775	0,042	0,517	0,283	4,98	0,026	1,064
	12	Магний	Гекс.	1,739	13,976	0,072	0,566	0,432	12,61	0,150	2,519
	13	Алюминий	Куб.	2,698	10,000	0,100	0,677	0,582	13,80	0,255	7,500
	14	Кремний	"	2,329	12,059	0,083	0,373	0,397	15,58	0,092	8,707
	15	Фосфор	"	1,816	17,056	0,059	0,576	0,334	14,26	0,009	0,827
	16	Сера	Ромб.	2,067	15,512	0,064	0,492	0,349	15,40	0,022	3,668
	17	Хлор	"	1,909	18,572	0,054			16,15	0,041	0,118 ^x
	18	Аргон	Куб.	1,657	24,109	0,041			15,07	0,021	0,062 ^x
4	19	Калий	"	0,851	45,948	0,022	0,336	0,153	2,18	0,012	0,468
	20	Кальций	"	1,530	26,196	0,038	0,381	0,240	5,38	0,079	1,607
	21	Скандий	"	3,188	14,102	0,071		0,414	10,73	0,273	5,730
	22	Титан	"	4,499	10,647	0,094	0,688	0,561	14,79	0,348	10,595
	23	Ванадий	"	6,092	8,362	0,120	0,819	0,692	18,59	0,502	14,697
	24	Хром	"	7,194	7,228	0,138	0,789	0,769	21,58	0,457	13,088
	25	Марганец	"	7,474	7,351	0,136	1,041	0,830	23,31	0,476	9,536
	26	Железо	"	7,874	7,093	0,141	0,915	0,842	25,68	0,517	14,070
	27	Кобальт	Гекс.	8,804	6,694	0,149	1,073	0,886	27,08	0,544	15,178
	28	Никель	Куб.	8,911	6,588	0,152	1,084	0,946	26,72	0,639	15,376
	29	Медь	"	8,933	7,114	0,141	1,114	0,821	25,04	0,439	11,372
	30	Цинк	Гекс.	7,134	9,163	0,109	1,086	0,664	23,63	0,193	3,412
	31	Галлий	Ромб.	5,910	11,797	0,085	0,832	0,528	11,73	0,113	5,484
	32	Германий	Куб.	5,324	13,634	0,073	0,546	0,410	13,33	0,557	6,660
	33	Мышьяк	Гекс.	5,779	12,965	0,077	0,656	0,459	17,45	0,511	6,155
	34	Селен	"	4,809	16,419	0,061	0,613	0,369	13,69	0,079	3,009
	35	Бром	Ромб.	4,049	19,734	0,051			13,84	0,064	0,123
	36	Криптон	Куб.	2,991	28,017	0,036			11,52	0,014	0,078

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	37	Рубидий	Куб.	1,533	55,753	0,018	0,363	0,135	1,73	0,010	0,350
	38	Стронций	"	2,583	33,922	0,029	0,374	0,192	3,87	0,065	1,153
	39	Иттрий	Гекс.	4,472	19,880	0,050	0,533	0,302	7,40	0,206	4,527
	40	Цирконий	"	6,508	14,017	0,071	0,664	0,438	11,24	0,390	10,402
	41	Нйосий	Куб.	8,631	10,764	0,093	0,811	0,553	14,74	0,595	16,026
	42	Молибден	"	10,218	9,389	0,106	0,727	0,599	17,51	0,703	16,860
	43	Технеций	Гекс.	11,565	8,560	0,117	0,935	0,678	19,48	0,643	18,107
	44	Рутений	"	12,381	8,163	0,122	0,835	0,704	20,79	0,747	19,539
	45	Родий	Куб.	12,422	8,284	0,121	0,909	0,721	20,77	0,628	15,983
	46	Палладий	"	12,009	8,860	0,113	1,016	0,698	21,68	0,451	10,711
	47	Серебро	"	10,500	10,273	0,097	0,990	0,590	17,00	0,263	6,629
	48	Кадмий	Гекс.	8,643	13,005	0,077	0,951	0,478	15,94	0,111	2,061
	49	Индий	Тетр.	7,292	15,746	0,064	0,878	0,406	8,47	0,050	3,601
	50	Олово	"	7,286	16,290	0,061	0,756	0,396	10,38	0,106	4,432
6	51	Сурьма	Гекс.	6,697	18,180	0,055	0,601	0,332	10,96	0,264	3,449
	52	Теллур	"	6,231	20,478	0,049	0,578	0,301	10,15	0,204	2,271
	53	Иод	Ромб.	4,934	25,720	0,039	0,540	0,253	9,36	0,073	0,109 ^x
	54	Ксенон	Куб.	3,572	36,758	0,027			7,61	0,015	0,082 ^x
	55	Цезий	"	1,965	67,636	0,015	0,298	0,111	1,33	0,008	0,272
	56	Барий	"	3,607	38,076	0,026	0,420	0,178	3,52	0,048	1,095
	57	Лантан	Гекс.	6,164	22,536	0,044	0,605	0,289	5,74	0,120	4,437
	72	Гафний	"	13,277	13,444	0,074	0,830	0,464	9,43	0,367	10,785
	73	Тантал	Куб.	16,608	10,895	0,092	0,909	0,553	16,30	0,688	17,118
	74	Вольфрам	"	19,251	9,550	0,105	0,820	0,607	19,27	0,882	21,141
	75	Рений	Гекс.	21,009	8,863	0,113	1,003	0,693	20,48	0,891	20,918
	76	Осмий	"	22,569	8,428	0,119	0,925	0,700	23,80	0,831	20,705
	77	Иридий	Куб.	22,562	8,519	0,117	0,995	0,704	24,90	0,740	17,760
	78	Платина	"	21,448	9,096	0,110	1,092	0,679	22,72	0,517	14,885
	79	Золото	"	19,280	10,216	0,098	1,109	0,594	20,82	0,289	18,403
	80	Ртуть	Триг.	14,392	13,938	0,072	1,30ж	0,48ж	17,26	0,039	1,052
	81	Таллий	Гекс.	11,871	17,216	0,056	0,891	0,365	8,18	0,059	2,498
	82	Свинец	Куб.	11,342	18,268	0,055	0,848	0,346	9,36	0,062	2,567
	83	Висмут	Гекс.	9,807	21,309	0,047	0,638	0,292	7,89	0,122	2,070
	84	Полоний	Куб.	9,316	22,542	0,044	0,665	0,279	8,39	0,133	1,477
	85	Астат									
	86	Радон									

Примечания: исходные данные для расчета плотностей веществ заимствованы у Р.А.Роби и др., 1969 и Спр. Г.В.Самсонова и др., 1965; объемных энтропий и теплотомкостей - из Спр. Терм. константы э-в, I-УЛ, 1965-1974 и Спр. М.У.Карпетянца и М.Л.Карпетянца, 1968; энергии первой ионизации - из Спр. химика, 1971; теплот плавления и сублимации - из Спр. Г.В.Самсонова и др., 1965.

дает право именовать объемные теплоемкости, энтропии и другие константы термодинамическими (сокращенно — термическими) свойствами кристаллических веществ. Периодически изменяются объемные энергии первой ионизации, которые определяются путем умножения энергии граммэлектрона (23,06 ккал/вольт) на первые потенциалы ионизации в вольтах (Некрасов, 1952, с.680; I, 1974, с. 81) и деления на атомные объемы, а также объемные теплоты плавления и сублимации (испарения), определяемые делением атомных теплот на атомные объемы или умножением удельных теплот на плотности веществ. Характерно, что аномальные объемные теплоемкости, энтропии, теплоты плавления и сублимации в большинстве случаев присущи одним и тем же веществам (кремнию, фосфору, марганцу, цинку, галлию, германию и некоторым другим). Это довольно наглядное свидетельство влияния индивидуальных свойств атомов на термические свойства создаваемых ими веществ.

Согласно закону Д.И.Менделеева, периодически должны изменяться свойства не только простых, но и сложных веществ. Для проверки этого положения вычислены и сопоставлены стандартные объемные энтальпии образования фторидов, хлоридов, окислов и карбонатов химических элементов четвертого периода (табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о следующих фактах. Наиболее высокие и зачастую примерно равные энтальпии у фторидов и окислов (см. горизонтальные ряды в табл. 3). Затем следуют карбонаты, хлориды (бромиды, йодиды). При повышении валентности катионов энтальпии образования фторидов и хлоридов обычно понижаются, а окислов — повышаются. Выявляются аномальные энергетические свойства отдельных катионов (кальция, цинка и др.). Переменная валентность катионов, различия энергетических свойств анионов и аномальные свойства отдельных катионов затухивают периодичность изменения термических свойств сложных веществ настолько сильно, что акцентировать внимание на ней нецелесообразно. Хотя и слабее, но явно затухивается периодичность изменения плотностей веществ и молярных объемов.

Очень наглядно проявляется преимущество учета объемных термических свойств при расшифровке энергетики полиморфных превращений. Сравнение молярных энтальпий образования полиморфных веществ (табл. 4 — числители) практически никаких закономерностей не выявляет. Заметно пониженная энтальпия образования (а следовательно и внутренняя энергия) стishовита вообще необъяснима. То же с молярными изобарными потенциалами. Атомные и молярные теплоемкости заметно уменьшаются при сильном уплотнении веществ, которое сопровождается уменьшением объемов атомов (молекул). Повторяются данные табл. I о прямой зависимости теплоемкости от размеров атомов. Изменения атомных и молярных энтропий сходны с таковыми теплоемкостей. Скачкообразное изменение объемных термических свойств полиморфных веществ (в табл. 4 — знаменатели) полностью соответствует современному представлению, подтвержденному экспериментально, что полиморфизм объясняется изменением интенсивных термодинамических параметров, в первую очередь давления и температуры. Последние предопределяют также взаиморасположение и размеры атомов (молекул), а следовательно, и внутреннее

Т а б л и ц а 3

Стандартные объемные энthalпии образования фторидов, хлоридов, оксидов и карбонатов
химических элементов четвертого периода системы Д.И. Менделеева

Веще- ство	Плот- ность, г/см ³	Моляр- ный объем, см ³	-ΔH ²⁹⁸ ккал см ³	Веще- ство	Плот- ность, г/см ³	Моляр- ный объем, см ³	-ΔH ²⁹⁸ ккал см ³	Веще- ство	Плот- ность, г/см ³	Моляр- ный объем, см ³	-ΔH ²⁹⁸ ккал см ³	Веще- ство	Плот- ность, г/см ³	Моляр- ный объем, см ³	-ΔH ²⁹⁸ ккал см ³
KF	2,49	23,33	5,76	KCl	1,98	37,66	2,77	K ₂ O	2,32	40,61	2,13	K ₂ CO ₃	2,43	56,88	4,82
CaF ₂	3,18	24,55	11,82	CaCl ₂	2,51	44,22	4,30	CaO	3,37	16,64	9,13	CaCO ₃	2,71	36,93	7,81
TiF ₃	2,98	35,20	8,95	TiCl ₂	3,06	38,83	3,15	TiO	4,90	13,04	9,62				
TiF ₄	2,80	44,25	8,36	TiCl ₃	2,67	57,78	2,95	Ti ₂ O ₃	4,48	32,10	11,30				
				TiCl ₄	1,73	109,66	1,77	TiO ₂	4,26	18,76	11,99				
VF ₃	3,36	32,12	8,44	VOCl ₂	3,23	37,72	2,86	VO	5,70	11,74	8,69				
VF ₄	2,98	42,59	7,17	VOCl ₃	3,00	52,43	2,61	V ₂ O ₃	4,86	30,84	9,73				
VF ₅	2,18	66,94	5,00					VO ₂	4,30	19,29	17,83				
CrF ₃	3,80	28,68	9,90	CrCl ₃	2,76	57,38	3,46	V ₂ O ₅	3,36	54,13	6,89				
MnF ₂	3,98	23,35	8,09	MnCl ₂	2,98	42,23	2,73	Cr ₂ O ₃	5,21	29,17	9,23				
FeF ₂	4,09	22,94	5,58	FeCl ₂	3,27	38,87	2,10	MnO	5,45	13,02	7,07	MnCO ₃	3,13	36,73	5,82
FeF ₃	3,81	29,62	7,93	FeCl ₃	2,85	56,97	1,70	FeO	5,70	12,60	5,06	FeCO ₃	3,80	30,49	5,86
				CoCl ₂	3,36	38,64	2,01	Fe ₂ O ₃	5,24	30,48	6,45				
NiF ₂	4,63	20,89	7,56	NiCl ₂	3,55	36,51	2,07	CoO	6,48	9,09	6,29	CoCO ₃	4,13	28,80	6,00
								NiO	7,45	10,03	5,82				
CuF	7,07	11,77	5,14	CuCl	3,53	28,04	1,15	Cu ₂ O	6,00	23,85	1,67				
CuF ₂	4,22	24,06	5,27	CuCl ₂	3,05	44,01	1,12	CuO	6,40	12,43	2,98	CuCO ₃	4,40	28,08	5,06
ZnF ₂	4,84	21,36	18,59	ZnCl ₂	2,91	46,83	2,12	ZnO	5,61	14,50	5,74	ZnCO ₃	4,44	28,24	6,88
GaF ₃	4,47	28,35	8,99	GaCl ₃	2,47	71,29	1,75	Ga ₂ O ₃	6,48	28,93	8,92				

Примечание: Исходные данные для расчетов заимствованы из Спр. химика, I-II, 1971 и частично - из Спр.
У.Д.Варяткина и др., 1965.

Стандартные атомные (молярные) термические константы
и объемные термические свойства ряда полиморфных веществ

Вещество	Формула	Сингония	Рентг. плот- ность, г/см ³	Атомный (моляр- ный) объем, см ³	Г-атом (моль) см ³	$\Delta H_{298,15}^0$ ккал	$\Delta G_{298,15}^0$ ккал	$S_{298,15}^0$ ккал-град	C_p 298,15 ккал-град
Графит	C	Гекс.	2,264	5,305	0,188			1,372	2,04
Алмаз	"	Куб.	3,515	3,417	0,293			0,259	0,384
Анагас	FeO ₂	Тетр. (-)	3,905	20,461	0,049	224,34	211,104	0,566	1,462
Рутил	"	Тетр. (+)	4,252	18,791	0,053	10,964	10,317	0,166	0,428
Андалузит	Al ₂ SiO ₅	Ромб. (-)	3,136	51,674	0,019	225,59	212,383	11,93	13,26
Силлиманит	"	Ромб. (+)	3,314	48,898	0,020	12,005	11,302	0,583	0,648
Кианит	"	Трикл.	3,726	43,491	0,023	619,6	584,334	12,03	13,15
α -Тридимит	SiO ₂	Гекс.	2,265	26,527	0,038	11,991	11,308	0,640	0,700
α -Кристобалит	"	Тетр.	2,334	25,743	0,039	618,8	583,740	22,28	29,34
α -Кварц	"	Гекс.	2,648	22,690	0,044	12,655	11,938	0,431	0,568
Ковсит	"	Мон.	2,911	20,640	0,048	620,1	548,160	22,97	29,3
Стишовит	"	Тетр.	4,287	14,015	0,071	14,258	12,604	0,470	0,599
						216,4	203,548	20,02	29,10
						8,158	7,673	0,460	0,669
						217,08	204,169	10,4	10,66
						8,433	7,931	0,392	0,402
						9,595	9,024	10,2	10,56
						216,51	203,435	0,396	0,410
						10,490	9,856	10,00	10,62
						205,91	191,937	0,441	0,468
						14,692	13,695	9,65	10,85
								0,468	0,526
								6,64	10,27
								0,474	0,733

строение веществ. Поэтому мнение Г.С.Жданова (1961, с. 152), что кристаллическая структура какого-либо вещества в конечном счете определяется термодинамическими факторами следует считать вполне обоснованным.

На примере полиморфных веществ четко видно, что непосредственные взаимосвязи, взаимозависимости и взаимообусловленности строения и свойств твердых веществ с их составом в весовых и атомных (молярных) процентах отсутствуют. Во всех случаях весовые и атомные (молярные) проценты постоянны и равны 100, а строение и свойства веществ переменны. Взаимосвязи строения и свойств твердых веществ имеются только с содержанием атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных условиях.

Вся совокупность изложенных фактов свидетельствует, что атомные (молярные) термодинамические константы характеризуют термические свойства не веществ, а составляющих вещества атомов (молекул). Б.Ф.Ормонт пишет: "Квантовая механика показала, что недопустимо распространять на явления микромира законы макромира, сформированные классической физикой" (Ормонт, 1968, с. 265). Наши исследования показали, что недопустимо распространять свойства микромира на кристаллический макромир. Атомные и молярные термодинамические константы — это лишь исходные величины для определения термических свойств веществ, как атомные (молярные) веса — для определения их плотностей.

О взаимозависимости термических свойств твердых неорганических веществ и химических связей атомов

Современное представление о причинах, определяющих термические свойства кристаллических веществ, весьма полно отражено А.Исхарой (1973, с. 83-84) в следующих положениях: "Атомы или молекулы, образующие кристаллическую решетку, при конечных температурах совершают колебания вблизи положений равновесия. Такие колебания решетки определяют тепловые свойства кристаллов ... Поскольку каждый атом может колебаться в трех независимых направлениях, а кристаллическая решетка состоит из N атомов, она эквивалентна набору $3N$ одномерных гармонических осцилляторов". Судя по табл. I, атомные теплоемкости и энтропии кристаллических простых веществ обычно находятся в прямой зависимости от радиус-

Примечание: сведения о параметрах элементарных ячеек для определения плотностей графита, алмаза и полиморфных разновидностей кремнезема заимствованы у Р.А.Роби и др., 1969, остальные — из Спр. У.А.Дири и др., I-5, 1965-1966, а о величинах атомных и молярных термических констант — из Спр. Терм. константы в-в, I-УП, 1965-1974.

сов (объемов) атомов и атомных весов, увеличивавшихся при повышении зарядов ядер атомов (их номеров в периодической системе). Такая зависимость отмечена многими исследователями. Поэтому создается представление, что теплоемкости и энтропии веществ определяются преимущественно физическими причинами. Чем больше объемы и массы атомов (молекул), тем больше требуется энергии на создание колебательных движений атомов (молекул). Однако существуют иные мнения. В частности, А.А.Маракушев (1969) считает, что атомные и молярные теплоемкости и энтропии определяются прочностями (жесткостями) химических связей атомов (которые минимальны у металлических и ионных соединений и максимальны у ковалентных) и находятся в обратной зависимости от их величин. Явно алогичному утверждению противоречит и отсутствие взаимозависимостей атомных теплоемкостей и энтропий с первыми потенциалами ионизации даже в пределах отдельных подгрупп периодической системы атомов. Если учесть полную аналогию строения внешних электронных оболочек атомов в вертикальных подгруппах, предопределяющую аналогию их свойств и связей, то влияние прочностей связей атомов на теплоемкости и энтропии твердых веществ станет почти недоказуемым.

Для правильного толкования рассматриваемого принципиально важного вопроса следует обратиться к другим литературным источникам. М. Борн (1970) при объяснении отклонений от закона Диллонга и Пти пишет: "...чем тверже тело, т.е. чем крепче "привязаны" атомы к положению равновесия, тем заметнее эти отклонения" и приводит в качестве примера алмаз. У алмаза наиболее прочные (ковалентные) связи атомов, но и аномально малые их размеры. Поэтому алмаз показательным примером для суждения о влиянии прочности связей атомов на термические свойства веществ быть не может. Серьезное внимание химическим связям в твердых кристаллических веществах уделяет Б.Ф.Ормонт (1968, с. 255-325), но четких указаний на зависимость термодинамических констант от характера химических связей у него нет. Объективный анализ большой совокупности теоретических предположений и эмпирических данных о химических связях, весьма обстоятельно освещенных В.И.Лебедевым (1957), к необходимости признания ведущей роли химических связей не приводит. По Г.Реми (1972, с. 288-289): "Квантовая механика утверждает ..., что могут возникать силы притяжения между незаряженными атомами, и притом настолько же прочные, как и между противоположно заряженными ионами или зачастую еще более сильные". Приведенные данные показывают, что объяснение термических свойств твердых веществ только прочностями химических связей атомов мало убедительно.

Нет оснований говорить о прочностях связей атомов у одноатомных инертных газов. Однако такие газы обладают теплоемкостями и энтропиями. Причем, если атомные теплоемкости у всех нейтральных газов одинаковы (4,968 кал/г-атом-град), то атомные энтропии с увеличением радиусов атомов и атомных весов явно возрастают (с 30,125 кал/г-атом-град у гелия до 40,529 кал/г-атом-град у ксенона). У двухатомных газов, имеющих ковалентный характер связи атомов, теплоемкости и энтропии в расчете

на г-атом гораздо меньше, чем у одноатомных газов, что видно из следующих примеров:

	Теплоемкость		Энтропия	
	кал/г-атом-град	кал/0,5 моль-град	кал/г-атом-град	кал/0,5 моль-град
Азот	4,968	3,481	36,318	22,885
Кислород	5,237	3,506	38,467	24,508
Фтор	5,436	3,745	37,916	24,225
Хлор	5,220	4,056	39,455	26,647

Но при образовании ковалентных связей межатомные расстояния сокращаются. Вследствие этого уменьшаются объемы атомов. Судить в таких условиях о ведущем влиянии прочности связи или размеров атомов трудно. Наряду с этим, надо отметить, что и в данном случае атомные теплоемкости и энтропии обычно повышаются при увеличении атомных весов.

В целом же есть основание утверждать, что атомные и молярные термодинамические константы неорганических веществ в разных агрегатных состояниях в значительной мере определяются объемами и массами атомов и молекул. Судя по табл. 4, при изменении интенсивных термодинамических параметров, в первую очередь давления, атомные и молярные термодинамические константы (свойства атомов и молекул) могут заметно изменяться. Одновременно с изменением структур веществ могут измениться объемы и химические связи атомов. Наряду с этим бесспорно определяющее влияние типов и энергий химических связей на твердости, прочности и температуры плавления кристаллических веществ (Иданов, 1961, с. 193), их атомные теплоты плавления, сублимации и испарения, изменяющиеся независимо от радиусов и потенциалов ионизации атомов (см. табл. I и Физ. энцикл. словарь, 4, 1965, с. 14-15). Следствие определенных причин само становится причиной. Задавая определенные условия (интенсивные термодинамические параметры) кристаллическое вещество можно или создать, или разрушить. Противоположные по знаку энергии в обоих случаях должны быть одинаковы. Сложной взаимозависимостью причин и следствий можно объяснить существующее представление, что теплота образования соединения из простых веществ отражает различие энергий связей в соединении и исходных веществах и что по результатам сопоставления атомных и молярных теплот реакций образования сходных веществ (например, KCl и $NaCl$) можно определять различия энергий связей атомов (Мортимер, 1964; Полинг, 1974, с. 174).

Трактовка периодического закона применительно к твердым неорганическим веществам

Результаты выполненных исследований позволяют уточнить формулировку периодического закона применительно к твердым неорганическим веществам. Но для этого необходима предварительная конкретизация понятий "химический элемент" и "вещество", "свойства элементов" и "свойства веществ".

Н.Л.Глинка (1973, с. 25) и Б.В.Некрасовым (I, 1974, с. 19) химический элемент рассматривается (определяется) как вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств. Далее Н.Л.Глинка пишет: "Путем соединения атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ, или сложное вещество, - а после освещения перехода белого фосфора в красный: - это заставляет признать оба вещества, как первоначально взятое, так и полученное после нагревания, лишь различными формами существования одного и того же элемента фосфора в свободном состоянии" (там же). По Б.В.Некрасову: "В результате сочетания однотипных атомов образуется простое вещество, которое, следовательно, есть форма существования элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов дает сложное вещество, т.е. химическое соединение" (там же). Г.Реми пишет: "В настоящее время химическим элементом называют вещество, все атомы которого обладают одним и тем же зарядом ядра" (Реми, I, 1972, с. 15), - и далее: - "... химический элемент однозначно характеризуется зарядом ядра его атома" (там же, с. 19). По Л.Полингу (1974, с. 85): "Вещество, состоящее из атомов, имеющих ядра с одинаковым электрическим зарядом, называется элементом" и далее - элементарным (или простым) называется такое вещество, которое состоит из атомов только одного элемента. Соединение - это такое вещество, которое состоит из атомов двух или нескольких различных элементов". Можно добавить еще одно выражение Н.Л.Глинки (1973, с. 169): "Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво". В справочнике "Термические константы веществ" (I, 1965, с. 9) написано: "... энтальпия образования при 298,15°K из элементов в стандартных состояниях ...". Та же формулировка относится к энтальпии образования при 0°K и изобарному потенциалу при 298,15°K, хотя за стандартные общеприняты состояния веществ, а не элементов.

При такой неопределенности понятий химический элемент и вещество конкретность дальнейших рассуждений невозможна. С учетом существующих представлений, наиболее четко отраженных в БСЭ, необходимо принять следующие определения: 1 - химические элементы - это виды атомов с определенными электрическими зарядами ядер, которым соответствуют числа электронов и строения электронных оболочек; 2 - простые вещества, которые нельзя разложить на другие вещества, состоят из одинаковых атомов (химических элементов) и 3 - сложные вещества, которые можно разложить на другие вещества, состоят из разных атомов (химических элементов). Дополнительные определения веществ, например, кристаллическое, газообразное и т.д., дают возможность отразить любые особенности их строения и состояния.

Физики XX в. вполне убедительно доказали, что свойства атомов определяются строением их внешних электронных оболочек, изменяющимся периодически. Гораздо сложнее со свойствами веществ. Судя по разным формулировкам периодического закона, например, "Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависи-

мости от величины атомных весов элементов" (Глинка, 1973, с. 46), Д.И.Менделеев четко обособлял свойства элементов и составляемых ими веществ. Несмотря на это, практически во всех методических руководствах по химии химическим элементам присвоены плотности, твердости, электропроводности, магнитные восприимчивости, температуры плавления и т.д. Существуют даже справочники (например, "Физико-химические свойства элементов", Самонов и др., 1965), в которых свойства веществ, в том числе термодинамические, присвоены химическим элементам. В итоге получается противоречие с законом о переходе количества в качество, ибо упускается, что свойства, а также строение простых и сложных веществ не унаследуются от атомов непосредственно, а возникают (создаются) вновь в период их образования (см. Иданов, 1961, с. 91).

По совокупности всего вышеизложенного, периодический закон Д.И.Менделеева применительно к твердым простым неорганическим веществам целесообразно выразить примерно в следующем виде: свойства кристаллических простых веществ находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов и определяются содержанием атомов в единице объема, изменяющимся периодически. Такая формулировка закона, вероятно, применима к веществам, находящимся и в жидком состоянии. У сложных кристаллических веществ периодичность изменения их свойств сильно затуманена (см. табл. 3) и говорить о ней можно лишь весьма условно.

Если дать сходную формулировку данного закона применительно к элементам, то он будет иметь следующий вид: свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов и определяются строением электронных оболочек атомов, изменяющимся периодически. Этим наглядно подчеркиваются различия причин периодического изменения свойств атомов (элементов) и составляемых ими твердых простых веществ. Одновременно не только фиксируются, но и объясняются причины периодического изменения свойств элементов и веществ, что не смог сделать Д.И.Менделеев (Некрасов, I, 1974, с. 221).

Предварительные выводы

Все изложенные данные свидетельствуют, что взаимосвязи, взаимозависимости и взаимообусловленности строения и термических свойств твердых неорганических веществ имеются только с содержаниями атомов (г-атомов) или молекул (молей) в единице объема. Поэтому только содержания атомов (молекул) в единице объема могут быть использованы при химико-термодинамических исследованиях в качестве показателей состава кристаллических веществ и только объемные термические свойства их могут именоваться свойствами. Отнесение атомных и молярных термодинамических констант к свойствам кристаллических веществ и сопоставление термических эффектов химических и физико-химических процессов, рассчитываемых на основе этих констант, — следствие забвения основных законов материалистической диалектики и периодического закона Д.И.Менделеева.

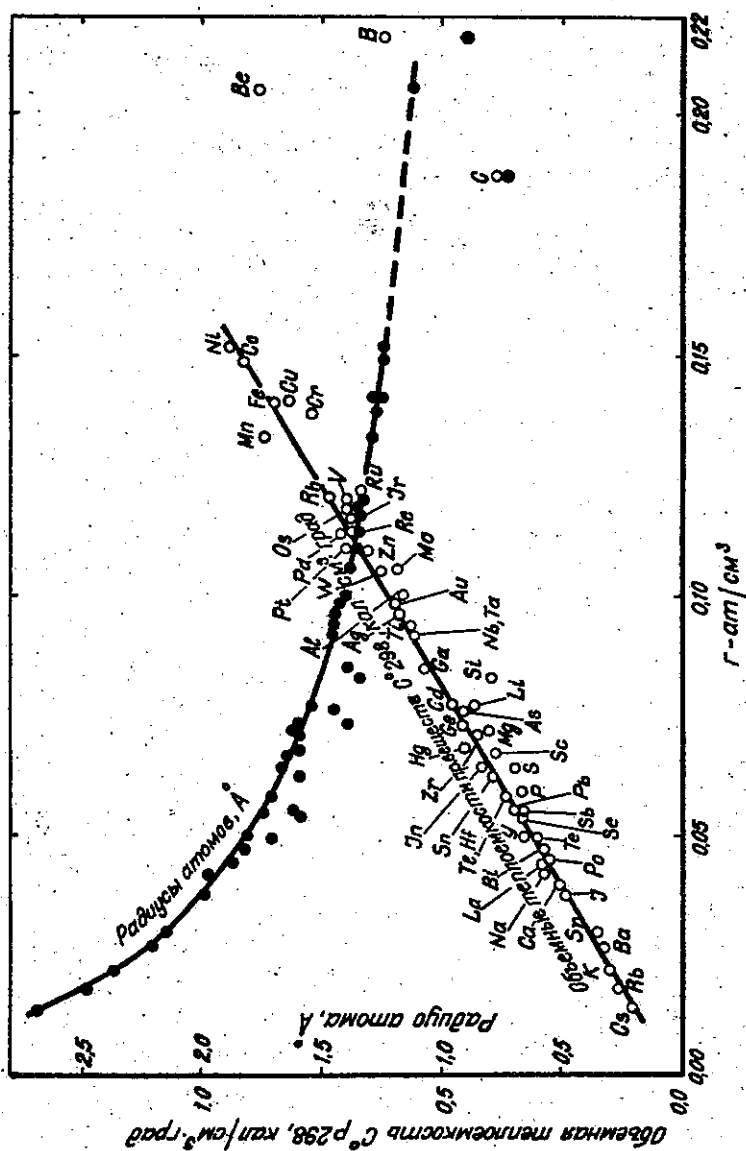
Изменения интенсивных термодинамических параметров предопределяют изменения не только фазовых состояний веществ, но также радиусов (объемов), плотностей упаковки, свойств и типов химических связей атомов (молекул). Изменяются взаиморасположения атомов в кристаллических веществах. Сохраняются постоянными лишь массы атомов и заряды их ядер. Это позволяет принять за исходное теоретическое обоснование следующее положение: строение и термические свойства любого твердого неорганического вещества определяются содержанием атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных условиях (данной совокупности интенсивных термодинамических параметров). Применительно к строению данное положение в значительной мере согласуется с представлением Г.С.Иванова (1961, с. 192).

Использование объемных термических свойств неорганических веществ при расшифровке энегетики эндогенных геологических процессов

Выяснение энегетики внутриземных процессов представляет большой практический интерес. Использование для этой цели объемных термических свойств природных неорганических веществ является серьезным экзаменом для них.

Результаты сопоставления объемных термических свойств твердых простых веществ и окислов. Составленный на основе табл. 2 рисунок 2 показывает, что объемные теплоемкости большинства простых кристаллических веществ прямо пропорциональны содержанию г-атомов (атомов) в единице объема, независимо от положения атомов, составляющих вещества, в периодической системе. Такая же зависимость от содержания г-атомов в единице объема и объемной энтропии, но дисперсия ее несколько больше. Величины объемных теплоемкостей и энтропий твердых простых веществ, в противоположность атомным теплоемкостям и энтропиям, находятся в обратной и криволинейной зависимостях с величинами радиусов (объемами) атомов. Рис. 2 дает основание предполагать, что распределение веществ в пределах земного шара, от железо-никелевого ядра до гранитной оболочки включительно, обусловлено рядом взаимосвязанных факторов — радиусами (объемами) атомов, энергоемкостями и плотностями веществ. Явно обособляются по термическим свойствам бериллий, бор и углерод, сложенные атомами с минимальными радиусами и максимальными потенциалами ионизации. Возможно, что специфическими энергетическими свойствами бериллия, бора и углерода объясняется аномальное распределение их во всей Вселенной (Франк-Каменецкий, 1959).

При любой интерпретации приведенных данных трудно избавиться от



подкупающей перспективой построения энергетической модели земного шара. Учет атомных (молярных) термических констант такой возможности не обеспечивает, ибо в этом случае наиболее энергоемкими придется считать щелочные металлы (и их соединения), состоящие из атомов с максимальными радиусами, а наименее энергоемкими - металлы семейства железа и другие, состоящие из атомов с малыми радиусами.

Для сравнения термических свойств широко распространенных в неорганической природе окислов можно сопоставить стандартные объемные энтальпии их образования. Несмотря на явный недостаток исходных данных для расчетов (в основном сведений о плотностях веществ), довольно четко видно сходное взаиморасположение окислов (рис. 3) и катионов в периодической системе элементов, что вполне естественно. Характерны пониженное значение объемной энтальпии окиси бора (как и теплоемкости бора - см. рис. 2) и весьма низкие объемные энтальпии окислов серебра, платины, осмия и рутения. Последнее подсказывает, что обычное нахождение этих металлов среди эндогенных образований в самородном виде объясняется несоответствием их соединений с металлоидами термодинамическим уровням при эндогенных процессах. Если обратить внимание на рис. 2, то легко понять частое совместное нахождение в самородном виде золота и серебра, а также всех платиноидов. Объяснение самородности металлов Ф.А.Метликовым (1965) воспринимается с большим трудом, а достоверность его, основывающаяся на сопоставлении молярных изобарных потенциалов, требует серьезной проверки.

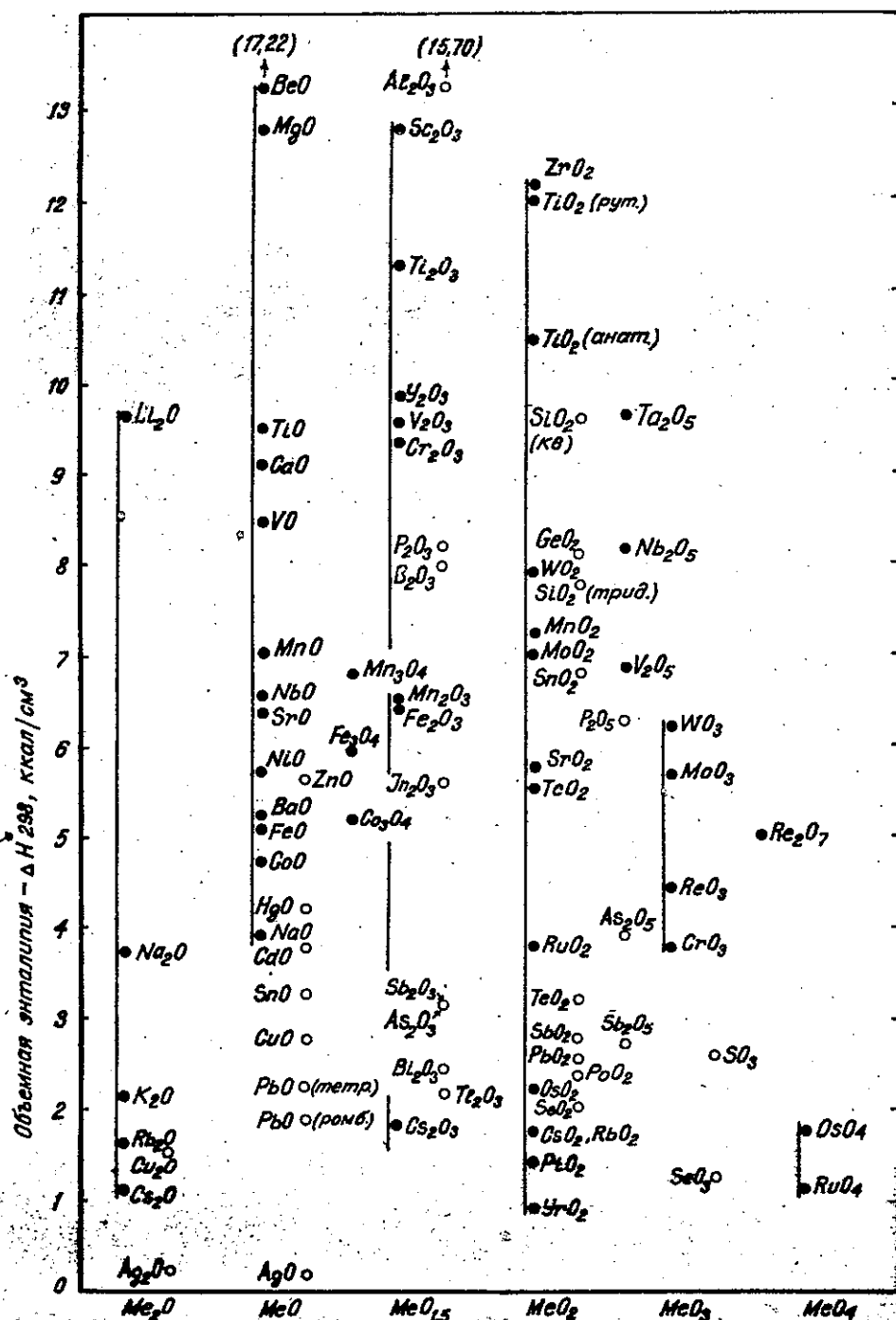
Расшифровка энергетических процессов образования магматических пород и магматогенных месторождений. Для познания энергетики глубинных процессов можно воспользоваться стандартными объемными энтальпиями образования наиболее распространенных пороодо- и рудообразующих минералов, представленных окислами, силикатами, алюмосиликатами, карбонатами и сульфидами (табл. 5 и рис. 4). Чередование окислов, силикатов, алюмосиликатов и сульфидов по вертикали, отраженное на рис. 4, совпадает с многократно наблюдаемым распределением этих минералов по глубинам и температурам образования, в том числе в метаморфических породах. Это, пожалуй, наиболее веское свидетельство правомерности сопоставления объемных термических свойств. Непосредственное сравнение молярных

Примечания: 1 - сведения о плотностях окислов-карбонатов заимствованы из Спр. У.А.Дира и др., 1-5, 1965-1966, сульфидов - у А.Г.Бетехтина, 1950, молярные энтальпии образования энстатита - из Спр. химика, I, 1971, гроссуляра - у Р.Роби и Д.Вальдбаума (Robie a. Waldbaum), 1968 и остальных минералов - из Спр. М.Х.Карапетьянца и М.Л.Карапетьянца, 1968; 2 - андрадит и алюмосиликатам отнесен условно.

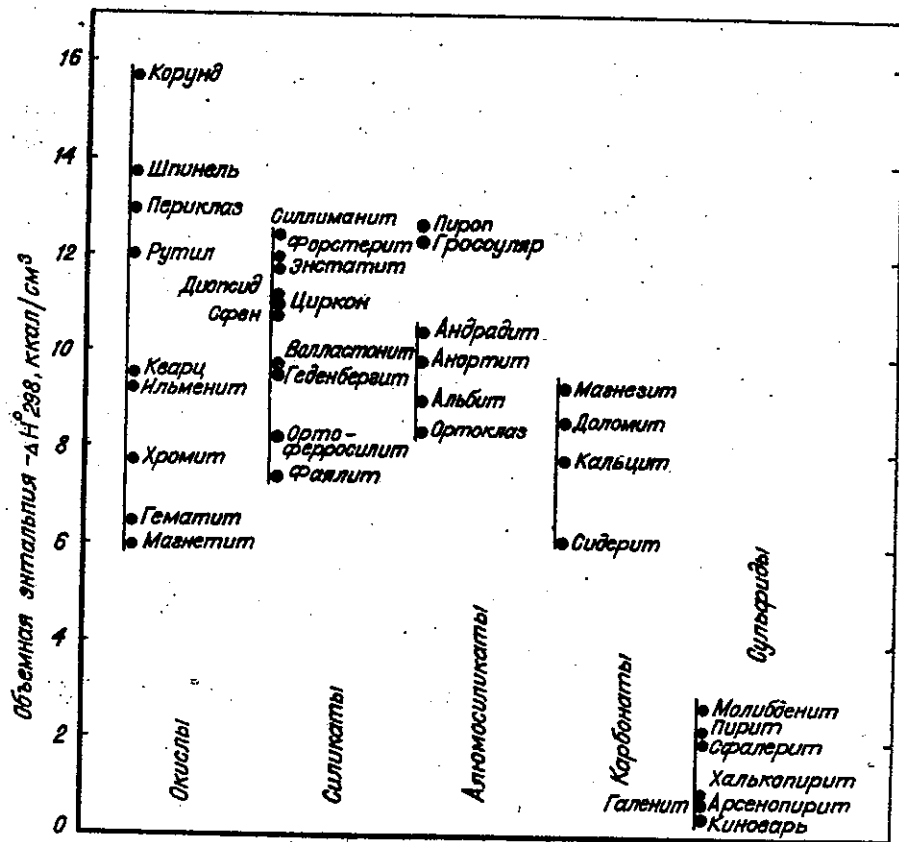
Т а б л и ц а 5

Молярные и объемные энтальпии образования
наиболее распространенных пороодо- и рудообразующих минералов

Класс	Минерал	Формула	Моляр- ный вес, г	Плот- ность, г/см ³	Моляр- ный объем, см ³	—ΔH ⁰ _{298,15} , ккал		
						моль	г-атом/ аниона	см ³
Оксиды	Корунд	Al ₂ O ₃	101,963	4,00	25,49	400,4	133,4	15,71
	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	142,275	3,55	40,08	551,2	137,8	13,75
	Периклаз	MgO	40,312	3,62	11,14	143,8	143,8	12,91
	Рутил	TiO ₂	79,900	4,25	18,80	225,5	112,7	12,00
	Кварц	SiO ₂	60,086	2,65	22,67	217,5	108,7	9,59
	Ильменит	FeTiO ₃	151,747	4,74	32,01	299,7	99,9	9,36
	Хромит	FeCr ₂ O ₄	223,839	5,09	43,98	341,9	85,5	7,77
	Гематит	Fe ₂ O ₃	159,694	2,526	30,38	196,3	65,4	6,46
	Магнетит	FeFe ₂ O ₄	231,541	5,20	44,53	266,9	66,7	5,99
Силикаты	Силлиманит	Al ₂ [SiO ₄] ₁₀	162,049	3,25	49,86	620,4	124,1	12,44
	Форстерит	Mg ₂ [SiO ₄]	140,710	3,222	43,67	520,0	130,0	11,91
	Энстатит	Mg[SiO ₃]	100,398	3,209	31,29	357,9	119,3	11,44
	Диопсид	CaMg[SiO ₃] ₂	216,564	3,250	66,64	741,8	123,6	11,13
	Циркон	Zr[SiO ₄]	183,306	4,65	39,42	434,4	108,6	11,02
	Сфен	CaTi[SiO ₄] ₁₀	196,066	3,50	56,02	613,9	122,8	10,96
	Волластонит	Ca[SiO ₃]	116,166	2,98	38,98	377,4	125,8	9,68
	Геденбергит	CaFe[SiO ₃] ₂	248,099	3,62	68,54	653,4	108,9	9,53
	Ортоферро- силит	Fe[SiO ₃]	131,933	3,960	33,32	276,0	92,0	8,28
Атмосиликаты	Фаялит	Fe ₂ [SiO ₄]	203,780	4,392	46,40	343,7	85,9	7,41
	Пироп	Mg ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	403,157	3,582	112,55	1429,3	119,1	12,70
	Гроссулар	Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	450,460	3,594	125,34	1588,4	123,4	12,67
	Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	508,192	3,859	131,69	1373,5	114,5	10,43
	Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	278,215	2,758	100,88	998,1	124,8	9,89
	Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]	262,230	2,624	99,94	903,5	112,9	9,04
Карбонаты	Ортоклаз	K[AlSi ₃ O ₈]	278,342	2,560	108,73	915,4	114,4	8,42
	Магнезит	Mg[CO ₃]	84,323	2,98	28,30	266,0	88,7	9,40
	Доломит	CaMg[CO ₃] ₂	184,414	2,86	64,48	556,0	92,7	8,62
	Кальцит	Ca[CO ₃]	100,09	2,72	36,80	288,4	96,1	7,84
	Сидерит	Fe[CO ₃]	115,858	3,96	29,26	180,0	60,0	6,15
Сульфиды	Молибденит	MoS ₂	160,068	4,75	33,70	91,3	45,7	2,71
	Пирит	FeS ₂	119,975	6,25	19,20	42,5	22,2	2,21
	Сфалерит	ZnS	97,434	4,1	23,76	49,2	49,2	2,07
	Халькопирит	CuFeS ₂	183,521	4,2	43,70	34,6	17,3	0,79
	Арсенопирит	FeAsS	152,833	6,1	25,05	19,3	19,3	0,77
	Галенит	PbS	239,254	7,55	31,69	22,5	22,5	0,71
	Киноварь	HgS	232,654	8,15	28,55	13,9	13,9	0,49



Р и с. 3. СТАНДАРТНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ (кружки заштыные соответствуют оксидам катионов левых и не заштыные - правых подгрупп периодической системы).



Р и с. 4. СТАНДАРТНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ ЭНТАЛПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ.

энтальпий, как и других молярных термических констант, совершенно не показательно. Поэтому обычно сравнивают средние термические константы, определяемые путем деления молярных констант на формульные числа всех атомов, катионов или анионов (Лебедев, 1957, с. 169-174, 200-201; Летников, 1965; Шипулин, 1969; Маракушев, 1969 и др.). Но такой метод расчетов и сопоставлений, заимствованный у химиков (Некрасов, 1952, с. 838; 2, 1973, с. 465), рекомендован быть не может. При его использовании, например, средняя энтальпия анортита окажется больше средней энтальпии пирона, средняя энтальпия сфалерита - больше средней энтальпии молибденита и т.д. (табл. 5).

Метод расчета тепловых эффектов образования минералов из твердых простых окислов можно показать на примере шпинели. По данным табл. 5, суммарный молярный объем и суммарная молярная энтальпия образования входящих в шпинель окиси алюминия (в виде корунда) и магнезии (в виде периклаза) равны соответственно $36,63 \text{ см}^3$ и $-544,2 \text{ ккал}$. Молярный объем шпинели больше на $3,45 \text{ см}^3$, молярная энтальпия образования - на $7,0 \text{ ккал}$. Средняя объемная энтальпия окислов равна $-14,85 \text{ ккал/см}^3$, а объемная энтальпия шпинели на $1,10 \text{ ккал/см}^3$ меньше. Следовательно, энергетически выгоднее образование корунда и периклаза, чем шпинели.

Произведя необходимые расчеты для остальных минералов, указанных в левой половине рис. 4, получим следующие данные (знак плюс свидетельствует о более высоком значении объемной энтальпии образования у минерала по сравнению со средней объемной энтальпией окислов, а минус - наоборот):

шпинель	$-1,10 \text{ ккал/см}^3$	воластонит	$+0,29 \text{ ккал/см}^3$
ильменит	$+0,15$	геденбергит	$+0,81$
хромит	$-0,29$	ортоферросилит	$+0,30$
магнетит	$-0,28$	фаялит	$+0,20$
силлиманит	$-0,38$	пироп	$+1,01$
форстерит	$+0,67$	андрадит	$+2,31$
энстатит	$+1,13$	анортит	$-1,39$
диопсид	$+1,14$	альбит	$-0,45$
циркон	$+0,18$	ортотлаз	$-0,45$
сфен	$+0,72$		

Молярные объемы шпинели, ильменита, хромита, магнетита, силлиманита, анортита, альбита и ортоклаза (по Ф.Ю.Левинсон-Лессингу - плюс минералов) больше суммарных молярных объемов исходных окислов, а остальных минералов (минус минералов) - меньше. В совокупности с приведенными выше цифровыми данными из этого следует, что повышение объемной энтальпии при образовании минералов обычно сопутствует уплотнению атомов, а понижение - разуплотнению их (и наоборот). Этим в основном подтверждается совпадение законов плотностей упаковки и энергетической выгодности. Отсутствие такого совпадения, установленное В.И.Лебедевым (1957, с. 150-155, 185-198) при сопоставлении теплот растворения и теплот образования андалузита, силлиманита и кяниты, объясняется использованием для расчетов

молярных теплот растворения и энтальпий. Молярные энтальпии образования преобладающего числа указанных выше минералов больше суммарных молярных энтальпий исходных окислов, а циркона, ортоферросилита, фаялита и даже пирона — меньше. Сопоставление их никаких закономерностей не выявляет.

Высокими значениями объемных энтальпий образования (и других термических свойств) гранатов, маложелезистых оливинов, орто- и клинопироксенов, корунда, шпинели, периклаза, силлиманита (кианита, андалузита) вполне объясняется наблюдаемое распространение их в земной коре. Энергетической невыгодностью в значительной мере можно объяснить обычное запаздывание кристаллизации полевых шпатов по сравнению с цветными породообразующими минералами, а также позднюю кристаллизацию хромита и магнетита в магматических породах. Весьма наглядны причины образования на метасоматических железорудных месторождениях сначала скарнов, затем магнетита и редкое непосредственное замещение магнетитом известняков. В слагающих скарны гранатах концентрируется трехвалентное, а в сосуществующих пироксенах — двухвалентное железо, но синхронный с ними магнетит практически не встречается. В данных термодинамических условиях образование магнетита энергетически невыгодно. Замещение магнетитом известняков энергетически малоэффективно, а обычное сонахождение магнетита и кальцита вполне объяснимо, так как по энергетическим свойствам они близки. При учете термодинамических факторов убедительнее объясняются образование магнетита при серпентинизации первичных мафических пород, наложение сульфидов на разнообразные вмещающие породы, последовательность их образования и зональность размещения.

Большое значение в природе имеют процессы образования минералов (руд, пород) из веществ в разных фазовых состояниях. Методы расчета тепловых эффектов в таких случаях и их результаты можно показать на примере магнезита, сидерита и церуссита, обычно сильно отличающихся по генезису (табл. 6).

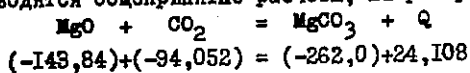
Т а б л и ц а 6

Стандартные энтальпии и тепловые эффекты реакции
образования некоторых карбонатов (из твердых окислов магния,
железа, свинца и газообразной уголекислоты)

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³	Молярный объем, см ³	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$, ккал		ΔH реакции, ккал	
				моль	см ³	моль	см ³
Магнезит	MgCO ₃	3,009	28,02	262,0	9,350	24,108	0,860
Сидерит	FeCO ₃	3,944	29,88	178,7	6,082	20,948	0,718
Церуссит	PbCO ₃	6,581	40,60	167,8	4,121	20,848	0,518

Примечание: сведения о плотностях минералов заимствованы у Р.А.Роби и др. (1969), о молярных энтальпиях образования окислов и минералов — из справочника У.Д.Всрятина и др. (1965).

Для определения тепловых эффектов (энтальпий) химических реакций сначала производятся общепринятые расчеты, например:



Из них следует, что эта реакция эндотермическая и сопровождается поглощением 24,108 ккал тепла на моль MgCO_3 . Лишь несколько меньше определенные таким путем тепловые эффекты реакций образования сидерита и церуссита. Сопоставление этих тепловых эффектов, так же как и молярных энтальпий образования, сущности явлений не отражает. Сравнение тепловых эффектов, отнесенных к единому объему минералов, показывает резкое различие условий их образования, что и наблюдается в природе. Такой же метод определения тепловых эффектов реакций образования твердых веществ из любых сочетаний твердых, растворенных и газообразных веществ.

Необходимость привнеса тепла при образовании карбонатов объясняется широкое распространение их в гидротермальных месторождениях. Обычное присутствие церуссита (смитсонита и др.) в зонах окисления сульфидных полиметаллических месторождений, вероятно, предопределяется выделением тепла при окислении сульфидов.

Как видно, определение и сопоставление объемных термических свойств породо- и рудообразующих минералов, даже при учете их идеального (стехиометрического) состава, способствует более глубокому пониманию сущности эндогенных геологических процессов. Но состав природных минералов обычно весьма непостоянен, а количественные соотношения их переменны. Поэтому в отдельных случаях, в частности при изучении тепловых эффектов остывания и раскристаллизации интродуцировавших магм, целесообразнее использовать объемные термические свойства интрузивных пород.

Тепловому воздействию интродуцировавших магм на вмещающие породы посвящено большое количество публикаций. Из них укажем лишь на статьи В.Г.Лазаренкова (1967) и А.Н.Дударева (Дударев и др., 1972). Сначала авторы определяли раздельно и затем суммировали тепловые эффекты докристаллизационного, кристаллизационного и послекристаллизационного периодов. Примененные методы расчетов и принятые исходные предпосылки для них весьма спорные, но так как итоги расчетов отнесены к единице объема (В.Г.Лазаренков) или к блокам пород (А.Н.Дударев), результаты исследования получены достаточно убедительные. Это наглядные примеры стихийного признания необходимости использования объемных термических свойств пород.

При расшифровке энергетики магматических процессов следует учитывать (как и В.Г.Лазаренков) единый объем, но использовать при расчетах не теоретический состав минералов, а состав магматических пород, выраженный в г-атомах или молях в единице объема. Для показа преимущества таких расчетов воспользуемся данными, подобранными под руководством автора, о составе наименее измененных средне-верхнепалеозойских габбиссальных интрузивных пород Тургайского прогиба (табл. 7). Среди интрузивных пород прогиба, в порядке образования, выделяются оливин-бишпироксено-

Т а б л и ц а 7

Состав (г-атом/дм³), объемные энталпий образования и теплоты охлаждения гипабиссальных интрузивных пород Тургайского прогиба (под названиями пород указаны количества проб - в скобках и средние объемные веса)

Атомы	Габбро- диабазы (4); 3,02 г/см ³	Габбро- нориты (3); 2,86 г/см ³	Габбро- диориты (7); 2,86 г/см ³	Диориты и диорит- порфириты (12); 2,77 г/см ³	Гранодиориты (7); 2,67 г/см ³	Граниты (6); 2,60 г/см ³
Si	22,20	23,90	23,92	25,57	28,56	32,23
Ti	0,69	0,21	0,43	0,27	0,25	0,04
Al	9,83	11,90	9,73	9,20	7,92	6,62
Fe ³⁺	2,41	1,02	1,47	1,37	0,73	0,14
Fe ²⁺	3,52	1,59	2,69	1,36	1,17	0,79
Mn	0,10	0,05	0,07	0,04	0,03	0,02
Mg	5,06	3,05	3,83	2,79	1,39	0,50
Ca	6,21	5,78	4,22	3,83	1,89	0,67
Na	2,40	3,04	3,55	3,95	3,38	3,34
K	0,22	0,36	0,48	0,83	1,64	1,91
P	0,13	0,03	0,14	0,09	0,08	0,03
V	0,015	0,009	0,014	0,006	0,006	
Итого:	52,78	50,94	50,54	49,30	47,04	46,29
O	80,68	79,87	78,70	78,18	77,78	79,23
Всего:	133,36	130,81	129,24	127,48	124,82	125,52
Объемные энталпий образования пород, -ΔH _{298,15} , ккал/дм ³						
	9250	9320	8990	8920	8740	8840
За счет SiO ₂ и Al ₂ O ₃ , %	73,5	81,3	79,6	83,0	89,2	94,3
Теплоты охлаждения, ккал/дм ³						
	597	576	574	415	249	247
То же	64,6	74,5	70,7	74,6	80,4	86,8

вые габбро-диабазы, габбро-нориты и бишироксеновые габбро, бишироксеновые габбро-диориты, клинопироксен-роговообманковые диориты и диоритовые порфириты, клинопироксен-роговообманково-биотитовые гранодиориты и, наконец, роговообманково-биотитовые граниты. При понижении основности пород происходит смена в экзоконтактах интрузивов бишироксен-плагиоклазовых роговиков клинопироксен-роговообманковыми роговиками и затем кварц-роговообманково-биотитовыми "метароговиками". Наблюдаемая последовательность образования интрузивных (и вулканогенных) пород на-

более убедительно объясняется воздействием на магмы основного состава трансмагматических растворов существенно натриевой и затем калиевой специализации (Кобзарь и др., 1968).

Содержания г-атомов (молей) в единице объема определялись на основе содержаний компонентов в весовых процентах и объемных весов пород (Кобзарь, 1972). Эти данные являются исходными не только для суждения о различиях состава пород, но также для определения и сопоставления их объемных термических свойств, в частности энтальпий образования, метод определения которых можно показать на примере габбро-диабазов:

$$22,20 \text{ моль/дм}^3 \text{SiO}_2 \times 217,5 \text{ ккал/моль} = 4828 \text{ ккал/дм}^3 \text{SiO}_2$$

$$9,83:2 \text{ моль/дм}^3 \text{Al}_2\text{O}_3 \times 400,4 \text{ ккал/моль} = 1968 \text{ ккал/дм}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$$

Всего: 9250 ккал/дм³.

В данном случае не учитываются плюсовые и минусовые тепловые эффекты образования минералов из окислов, но, как показано выше, они в значительной мере компенсируются. В табл. 7 четко видно, что подавляющая часть тепла выделяется в процессе образования кремнезема и глинозема.

На основе содержания молей в единице объема пород определены теплоты их охлаждения, для чего использованы молярные $H_T^0 - H_{298,15}^0$ окислов, заимствованные у Р.Роби и Д.Вальдбаума (Robie a. Waldbaum, 1968). При этом значение T для габбро-диабазов, габбро-норитов и габбро-диоритов принято равным 1100°K, для диоритов и диоритовых порфиров - 900°K, для гранодиоритов и гранитов - 700°K. Такие T примерно соответствуют концу кристаллизации магм разного состава, а $H_T^0 - H_{298,15}^0$ - послекристаллизационному охлаждению пород до комнатной температуры. Как и в предыдущем случае, максимум выделения тепла обусловлен кремнеземом и глиноземом.

Для выяснения причин возрастающего влчания теплоотдачи за счет кремнезема и глинозема при повышении кремнекислотности и щелочности пород произведены дополнительные расчеты. Судя по табл. 7, увеличение содержания кремния в породах сопровождается уменьшением суммарного содержания остальных элементов, а это подсказывает необходимость компенсации объемов ионов. Если принять условно, что все ионы в породах не поляризованы и подсчитать их объемы (Кобзарь, 1972), то получатся следующие данные. Кислород во всех породах занимает примерно 50% их объема. Следовательно, упаковка кислорода далека от плотнейшей (74,05%). Суммарный объем катионов в II-IV раз меньше объема ионов кислорода и понижается при переходе от габбро-диабазов к гранодиоритам на 22% и к гранитам - на 31%. Одновременно происходит следующее изменение объемов отдельных катионов по отношению к суммарному их объему:

кремния	- увеличение с 7,4 до 15,7%,
металлов семейства железа	- уменьшение с 15,7 до 3,8%,
магния и кальция	- уменьшение с 50,9 до 7,9%,
натрия и калия	- увеличение с 15,7 до 62,5%,
алюминия	- колебание в пределах 11,2-10,1%.

Следовательно, изменение кремнекислотности и щелочности пород сопровождается борьбой за пространство между ионами кальция, магния и металлов семейства железа, с одной стороны, кремния и щелочных металлов (в первую очередь калия) — с другой. Резким преобладанием содержания кремния и алюминия в единице объема пород, по сравнению с содержанием других катионов, и непропорциональной заменой энергоемких элементов менее энергоемкими вполне объясняются отраженные в табл. 7 различия энтропий образования и теплот охлаждения пород, а также изменения энергетических паев кремнезема и глинозема.

Судя по объемным энтропиям образования и теплотам охлаждения, наблюдаемая последовательность образования интрузивных пород отражает регрессивность магматических процессов, происходивших при понижении энергетических уровней. Общеизвестная направленность магматических процессов при учете энергетических факторов получает дополнительное и весьма убедительное обоснование.

Обобщение и рекомендации

В эпиграфе к одной из глав работы о геохимии микроэлементов Д. Шоу пишет: "Термодинамику легко упоминать, трудно понять, невозможно применить" (Шоу, 1969, с. 120). Нам это выражение помогло выбрать стиль и форму изложения дальнейшего текста.

Термодинамику действительно понять трудно, но нужно, в первую очередь из утилитарных соображений. Понять же причину отнесения атомных и молярных термодинамических констант к свойствам кристаллических неорганических веществ едва ли удастся. Для избавления от ненужного наследия мы рекомендуем чаще обращаться к анализу соотношений г-атомов (молей) и плотностей твердых веществ. Он покажет, что термические и многие другие свойства данных веществ объемные.

Согласиться с мнением Д. Шоу, что термодинамику невозможно применить, никак нельзя. Главное то, что исходные начала ее объективны, а это дает право утверждать, что эффект термодинамических исследований в значительной мере зависит от грамотности их планирования и выполнения. Расшифровка энергетики эндогенных геологических процессов показала, что термодинамические исследования ни в коей мере не заменяют традиционные геологические, но они существенно углубляют процесс познания даже весьма сложных и недоступных для непосредственного наблюдения внутриземных явлений.

Д. Шоу (1969, с. 87) подчеркивает, что любая теория происхождения и эволюции Земли должна включать в себя факт глубокой дифференциации слагающих ее веществ. Сопоставление объемных теплоемкостей кристаллических простых веществ (рис. 2) подтверждает вероятность дифференциации и правомерность существующих предположений о концентрации тяжелых металлов в ядре Земли. Бытующее мнение о сильном уплотнении веществ в глубоких слоях земного шара (Ферхуген и др., 1974, с. 293) нельзя принять за бесспорное. В результате противодействия высоких температур и давлений

в замкнутой системе возможно относительное термодинамическое равновесие, при котором реальны как уплотнение, так и разуплотнение (Файф, 1967, с. 170-171).

Попытка расшифровать хотя бы общую схему энергетики процессов образования магматических пород и магматогенных месторождений подтвердила большинство существующих представлений о петро- и рудогенезе, основанных на колоссальном количестве наблюдений, а также мнение А.Е.Фермана о ведущей роли энергетических уровней. Это, по нашему мнению, наиболее веский аргумент необходимости широкого применения энергетического анализа природных процессов. Как приятную неожиданность можно расценивать выявившуюся возможность определения и сопоставления энергетических эффектов образования кристаллических веществ из веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях.

В целом же имеется достаточно оснований настоятельно рекомендовать использование объемных термических свойств кристаллических неорганических (а возможно, и органических) веществ при химико-термодинамических исследованиях. Весьма желательно постепенное накопление эмпирических данных о термических свойствах реальных твердых веществ нестехиометрического состава. Следует иметь в виду, что статистическая обработка итогов химико-термодинамических расчетов, базирующихся непосредственно на атомных и молярных термодинамических константах (Карпов и др., 1971) не может правильно отразить сущность явлений.

Если объективно проанализировать всю совокупность опубликованных данных по химической термодинамике применительно к геологии, то станет ясно, что вывод о необходимости использования объемных термических свойств твердых неорганических веществ не так уж парадоксален. Он в значительной мере подготовлен. Многие советские геологи (Ю.В.Казицын, Ф.А.Летников, В.Г.Боголепов, И.А.Ефимов, В.Г.Лазаренков, А.Н.Дударев и др.), а также некоторые зарубежные, относя термодинамические константы к объемам интуитивно, чувствовали необходимость этого. Мы сначала использовали единый объем при расшифровке энергетики метасоматических процессов (Кобзарь, 1966), затем - при расшифровке энергетики магматических процессов (Кобзарь и др., 1968) и лишь гораздо позднее поняли, что оперируем свойствами твердых веществ.

При критической оценке результатов выполненных исследований складывается раздвоенное впечатление. Уточнение представления о термических свойствах твердых неорганических веществ, подтверждение универсальности периодического закона Д.И.Менделеева и наметка программы дальнейших действий дают заметное удовлетворение. Наряду с этим чувствуется неполнота отдачи термодинамики. В чем причина этого - нам не понятно. Или она настолько усложнена, что стала трудно воспринимаема и применима. Или мы предъявляем нереальные требования. Или в самой науке заложены какие-то противоречия. Хотелось бы решать не только прямые, но и обратные задачи, но как к этому подойти - далеко не ясно. Ощущается острая необходимость в доступном (настоящем) методическом руководстве по термодинамике. Если составители такого руководства дойдут до простоты и

ясности изложения, то это будет залогом более широкого применения термодинамики и более полного раскрытия ее возможностей. В высказывании Д.Шоу надо видеть не только иронию. Сходные высказывания не единичны и они не случайны.

ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Аддитивность данного свойства зависит от
способа выражения концентрации (БСЭ)

Необходимость ревизии современных методов исследования твердых растворов возникла в процессе изучения взаимозависимостей состава, строения, физических свойств и условий образования магматических оливинов, орто- и клинопироксенов, обыкновенных роговых обманок, биотитов и плагиоклазов, принадлежащих к непрерывным твердым растворам замещения. Большой комплекс расчетов, графических построений и перекрестных сопоставлений показал, что выяснение таких взаимозависимостей при использовании существующих методов изучения твердых растворов практически невозможно. Потребовался поиск принципиально новых решений, в чем существенно помогла теория барьера в науке Б.М.Кедрова. Она подсказала целесообразность критического пересмотра всех исходных положений и возможность выявления неожиданных фактов. В наиболее трудных ситуациях пришлось обращаться за помощью к материалистической диалектике. Основные результаты исследований можно показать на примере оливинов и некоторых сплавов.

Взаимозависимости состава, строения и свойств оливинов

Исходные предпосылки исследований. Оливины кристаллизуются в ромбической сингонии, принадлежат к непрерывному изоморфному ряду форстерит (Mg_2SiO_4) - фаялит (Fe_2SiO_4) и подобно другим феррическим минералам обычно классифицируются по железистости или магнезиальности, которые соответствуют молярным процентам $Fe_2SiO_4(Fe)$ и $Mg_2SiO_4(Fe)$. При этом предполагается, как и во всех других аналогичных случаях, что равномерное изменение молярных процентов сопровождается прямо пропорциональным (прямолинейным) изменением строения и свойств минералов. Такое предположение соответствует закону (принципу) аддитивности, известному с первой половины XIX в., который применительно к твердым растворам усиленно пропагандировался Л.Вегардом (Vegard u. Dale, 1928; Vegard, 1947 и др.).

Однако при учете равномерного изменения молярных или атомных процен-

тов почти всегда фиксировались отклонения от закона аддитивности, часто именуемого законом Вегарда, но они обычно игнорировались и лишь в единичных случаях объяснялись. В частности, У.Дир и Л.Вейджер (Deer a. Wager, 1939), которые, по свидетельству А.Полдверварта (Polderwaart, 1950), впервые применили классификацию феррических минералов на молярной процентной основе, не обратили внимание на то, что все измеренные ими показатели преломления природных оливинов и два удельных веса из трех внешне теоретических по данному закону. А.Полдверварт (1950) выявил (но не объяснил) криволинейное соотношение удельных весов и железистости оливинов, Х.Рамберг и К.Де Воре (Ramberg, De Vore, 1951) — криволинейную взаимозависимость показателей преломления и железистости ортопироксенов, а Х.Йодер и Т.Сахама (Yoder, Sahama, 1957) — криволинейную взаимозависимость межплоскостных расстояний и железистости оливинов. Некоторые исследователи (Елисеев, 1957, 1958; Neckroodt, 1958; Сальдау, 1959; Jahanbagloo, 1969) сделали взаимоисключающие выводы о прямолинейном или криволинейном соотношении параметров a , b и c , а также объема элементарной ячейки и железистости оливинов. Характерно, что сам Л.Вегард в итоге арбитражных измерений длин ребер элементарных ячеек (a) золота и меди, имеющих структуру гранецентрированного куба, и их сплавов установил, что измеренные a сплавов больше расчетных в соответствии с законом аддитивности (табл. 8), но не обратил внимание на то, что различие измеренных и расчетных a увеличивается при переходе к сплавам с 50 атомными процентами, и лишь отметил, что в данном случае закон аддитивности подтверждается неполностью (Vegard u. Dale, 1928). Только Ф.Блосс (Bloss, 1952) показал, что криволинейные изменения плотностей твердых растворов, в том числе оливинов, предопределяются криволинейными соотношениями молярных объемов.

Т а б л и ц а 8

Результаты измерений длин ребер элементарных ячеек Au, Cu и их сплавов, выполненных Л.Вегардом и Х.Далем

Атомные проценты		a, Å		
Au	Cu	Измеренные	Расчетные по закону аддитивности	Разница
0	100	3,613		
15	85	3,695	3,688	+0,012
30	70	3,775	3,753	+0,022
50	50	3,880	3,847	+0,033
65	35	3,944	3,917	+0,027
80	20	3,997	3,987	+0,010
90	10	4,034	4,033	+0,001
100	0	4,080		

Результаты наших исследований свидетельствуют, что соблюдение закона аддитивности при учете мольных (атомных) процентов не реально и что при изучении и классификации твердых растворов нужно иное отражение их состава. Для обоснования этого на примере оливинов необходимо использовать, как минимум, следующие исходные данные (приводимые сведения о некоторых свойствах и параметрах элементарных ячеек крайних членов оливинового ряда заимствованы из справочника У.А.Дира и др., I, 1965):

	Фаялит	Форстерит	Различие, %
$a, \overset{\circ}{\text{Å}}$	4,817	4,756	-1,27
$b, \overset{\circ}{\text{Å}}$	10,477	10,195	-2,69
$c, \overset{\circ}{\text{Å}}$	6,105	5,981	-2,03
Удельный вес, г/см ³	4,392	3,222	-26,64
ρ_g	1,879	1,670	-11,12
ρ_p	1,827	1,635	-10,51
Температура плавления, °C	1205	1890	+56,85

Моли Fa и Fo , объемы элементарных ячеек фаялита и форстерита, молярные объемы Fa и Fo соответственно равны 208,78 и 140,71 г (меньше на 80,95%), 808,105 и 290,003 Å³ (меньше на 5,88%), 46,40 и 43,67 см³ (меньше на 5,88%).

Итоги исследований при учете равномерного изменения атомных (мольных) процентов. При искусственном получении твердых растворов, в том числе сплавов, исходные навески их крайних членов обычно берутся в соответствии с заданными атомными (мольными) процентами или долями. В этом случае предполагается, что равномерное изменение атомных (мольных) процентов сопровождается равномерным изменением количеств атомов (молекул) и непрерывной заменой атомов (ионов) или их сочетаний друг другом. Если учитывать постоянную сумму молекул Fa и Fo , равную числу Авогадро, и равномерное изменение мольных процентов Fa и Fo , то исходные навески фаялита и форстерита для смесей и молекулярные количества Fa и Fo (количества молекул в долях числа Авогадро) должны изменяться равномерно (табл. 9, рис. 5), а весовые проценты Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 - неравномерно (криволинейно). Для отражения равномерного их изменения надо воспользоваться неравномерным изменением мольных процентов Fa и Fo (мольными процентами, дополнительными к весовым в табл. 9), а это приведет к неравномерному (криволинейному) изменению исходных навесок и молекулярных количеств Fa и Fo (табл. 10, рис. 6).

Соотношения мольных (атомных) и весовых процентов у твердых растворов всегда криволинейные. Если изменения строения и свойств таких растворов при равномерном изменении мольных (атомных) процентов пред-

Т а б л и ц а 9

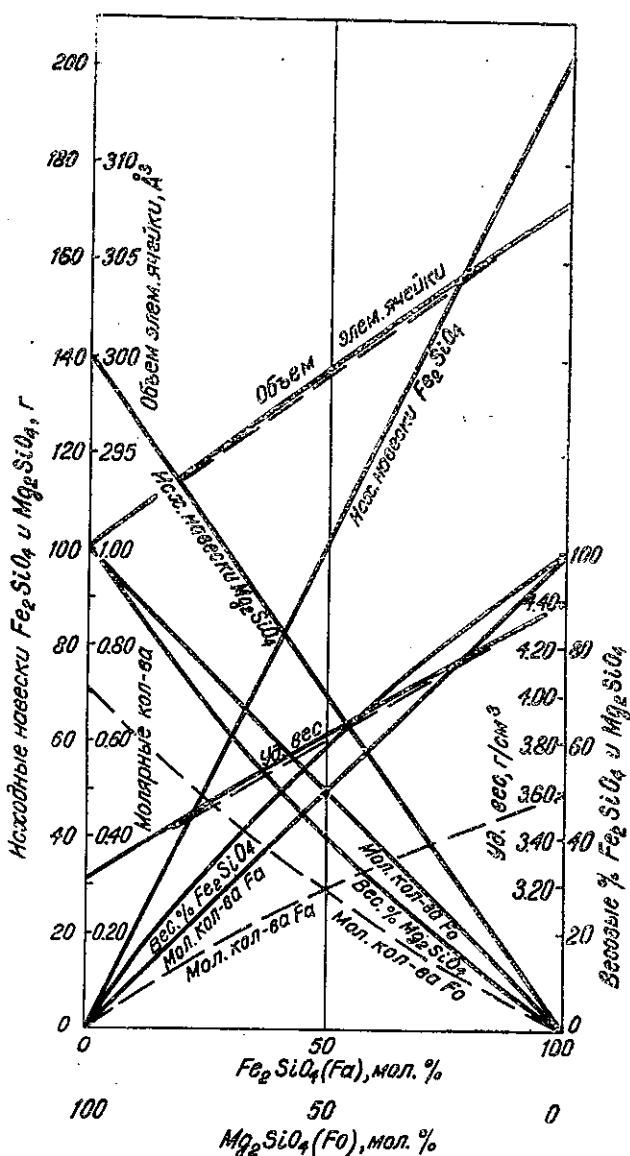
Изменения весовых процентов и молекулярных количеств $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ при равномерном изменении молярных процентов Fa и Fo

Молярные проценты		Исходные навески, г			Весовые проценты		Молекулярные количества	
Fa	Fo	Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	сумма	Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	Fa	Fo
0	100	0,000	140,710	140,710	0,00	100,00	0,0	1,0
10	90	20,378	126,639	147,017	13,86	86,14	0,1	0,9
20	80	40,756	112,568	153,324	26,58	73,42	0,2	0,8
30	70	61,134	98,497	159,631	38,30	61,70	0,3	0,7
40	60	81,512	84,426	165,938	49,12	50,88	0,4	0,6
50	50	101,890	70,355	172,245	59,15	40,85	0,5	0,5
60	40	122,268	56,284	178,552	68,48	31,52	0,6	0,4
70	30	142,646	42,213	184,859	77,16	22,84	0,7	0,3
80	20	163,024	28,142	191,166	85,28	14,72	0,8	0,2
90	10	183,402	14,071	197,473	92,87	7,13	0,9	0,1
100	0	203,780	0,000	203,780	100,0	0,00	1,0	0,0

Т а б л и ц а 10

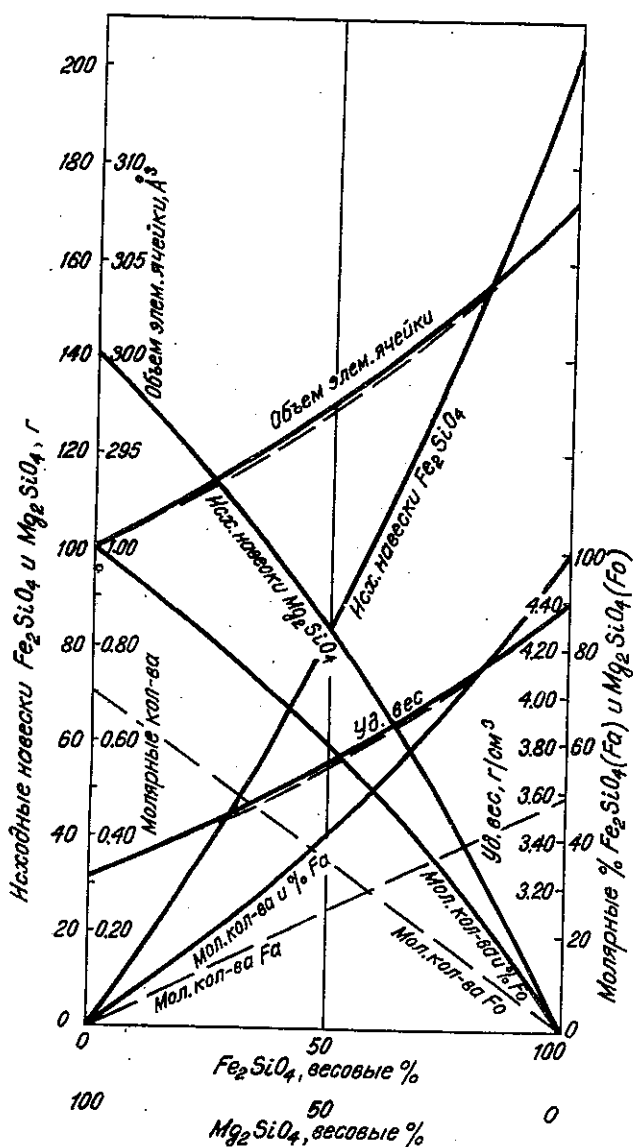
Изменения весовых процентов и молекулярных количеств $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ при неравномерном изменении молярных процентов Fa и Fo

Молярные проценты		Исходные навески, г			Весовые проценты		Молекулярные количества	
Fa	Fo	Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	сумма	Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	Fa	Fo
0,00	100,00	0,000	140,710	140,710	0	100	0,0000	1,0000
7,13	92,87	14,530	130,677	145,207	10	90	0,0713	0,9287
14,72	85,28	29,996	119,997	149,993	20	80	0,1472	0,8528
22,84	77,16	46,543	108,572	155,115	30	70	0,2284	0,7716
31,52	68,48	64,231	96,358	160,589	40	60	0,3152	0,6848
40,85	59,15	83,237	83,237	166,474	50	50	0,4085	0,5915
50,88	49,12	103,683	69,117	172,800	60	40	0,5088	0,4912
61,70	38,30	125,732	53,892	179,624	70	30	0,6170	0,3830
73,42	26,58	149,615	37,401	187,016	80	20	0,7342	0,2658
86,14	13,86	175,536	19,502	195,038	90	10	0,8614	0,1386
100,00	0,00	203,780	0,000	203,780	100	0	1,0000	0,0000



Р и с. 5. ИЗМЕНЕНИЯ ИСХОДНЫХ НАВЕСОК, МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ И ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТОВ Fe_2SiO_4 (Fa) и Mg_2SiO_4 (Fo), ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И УДЕЛЬНОГО ВЕСА ОЛИВИНОВ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЬНЫХ ПРОЦЕНТОВ Fa и Fo.

Для объема элементарной ячейки и удельного веса: сплошные линии - изменения по закону криволинейности и штриховые линии - по закону аддитивности; для молекулярных количеств: сплошные линии - изменения при разных исходных весах смесей, штриховые линии - при постоянном исходном весе, равном 100 г.



Р и с. 6. ИЗМЕНЕНИЯ ИСХОДНЫХ НАВЕСОК, МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ И МОЛЯРНЫХ ПРОЦЕНТОВ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$, ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И УДЕЛЬНОГО ВЕСА ОЛИВИНОВ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ИЗМЕНЕНИИ ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТОВ ФАЯЛИТА И ФОРСТЕРИТА.

Для объема элементарной ячейки и удельного веса: сплошные линии - изменения в соответствии с законом криволинейности и штриховые линии - в соответствии с законом аддитивности; для молекулярных количеств: сплошные линии - изменения при разных исходных весах смесей, штриховые линии - при постоянном исходном весе, равном 100 г.

полагаются прямолинейными, то при равномерном изменении весовых процентов они должны быть криволинейными. Для примера это можно показать на соотношениях объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов с весовыми процентами фаялита и форстерита. При 50 весовых процентах $\text{Fe}_{2.840}\text{Si}_{1.04}\text{O}_4$ и 50% $\text{Mg}_{2.810}\text{Si}_{1.04}\text{O}_4$ объем элементарной ячейки должен быть равен $297,898 \text{ \AA}^3$ ($308,105 \text{ \AA}^3 \times 0,4085 = 125,861 \text{ \AA}^3$ и $290,003 \text{ \AA}^3 \times 0,5915 = 171,587 \text{ \AA}^3$, в сумме - $297,898 \text{ \AA}^3$), тогда как полусумма объемов ячеек фаялита и форстерита равна $299,054 \text{ \AA}^3$. Удельный вес оливина такого состава должен быть равен $3,700 \text{ г/см}^3$ ($4,392 \text{ г/см}^3 \times 0,4085 = 1,794 \text{ г/см}^3$ и $3,222 \text{ г/см}^3 \times 0,5915 = 1,906 \text{ г/см}^3$, в сумме - $3,700 \text{ г/см}^3$) при полусумме удельных весов фаялита и форстерита, равной $3,807 \text{ г/см}^3$. По итогам расчетов для разных соотношений весовых процентов фаялита и форстерита изменения объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов на рис. 6 отстроится в виде кривых линий, выгнутых вниз.

Приведенные данные многократную фиксацию изменения объемов элементарных ячеек минералов, их удельных весов и др. в противоречии с законом аддитивности не объясняют. Поиски причин отклонений постепенно привели к необходимости следующих расчетов и построений. У оливина, содержащего 50 молярных процентов Fa и 50% Fo , доля объема фаялитовой ячейки ($154,0525 \text{ \AA}^3$) равна 51,51% и форстеритовой ($145,0015 \text{ \AA}^3$) - 48,49% от суммарного объема ($299,0540 \text{ \AA}^3$). В таком случае средний объем элементарной ячейки оливина будет равен не полусумме объемов ячеек фаялита и форстерита ($299,054 \text{ \AA}^3$), а $299,327 \text{ \AA}^3$ ($308,105 \text{ \AA}^3 \times 0,5151 = 158,705 \text{ \AA}^3$ и $290,003 \text{ \AA}^3 \times 0,4849 = 140,622 \text{ \AA}^3$, в сумме - $299,327 \text{ \AA}^3$). Удельный вес оливина вышеуказанного состава (при учете одинакового различия в % молярных объемов Fa и Fo и объемов элементарных ячеек фаялита и форстерита) должен быть равен не $3,807$, а $3,825 \text{ г/см}^3$ ($4,392 \text{ г/см}^3 \times 0,5151 = 2,263 \text{ г/см}^3$ и $3,222 \text{ г/см}^3 \times 0,4849 = 1,562 \text{ г/см}^3$, в сумме - $3,825 \text{ г/см}^3$). Достоверность результатов последнего расчета подтверждается делением полусуммы молей Fa и Fo ($172,245 \text{ г}$) на полусумму молярных объемов фаялита и форстерита ($45,035 \text{ см}^3$). Таким путем определял плотности твердых растворов Ф.Блосс (1952). Фактически изменения объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов отстроится в виде кривых линий, слабо выгнутых вверх, на рис. 5 и в виде кривых линий, выгнутых вниз и более пологих, чем без учета соотношений объемов ячеек фаялита и форстерита и молярных объемов Fa и Fo на рис. 6. Причина этих легко проверяемых фактов заключается в различии объемов элементарных ячеек и молярных объемов фаялита и форстерита, а при учете весовых процентов - и в различии молярных весов Fa и Fo .

Из приведенного следует, что только при равных молярных (атомных) объемах у крайних членов твердых растворов, а это практически исключено, возможно прямолинейное изменение параметров элементарных ячеек и свойств данных растворов при равномерном изменении молярных (атомных) процентов, на что применительно к плотностям обратил внимание Ф.Блосс (1952). Ввиду нереальности равенства молярных (атомных) весов у крайних членов твердых

растворов равномерному изменению весовых процентов всегда сопутствуют криволинейные изменения строения и свойств данных растворов, обусловленные совокупным влиянием вышеуказанных двух причин.

Как видно, учет молярных (атомных) и весовых процентов предопределяет отражение криволинейного изменения строения и свойств твердых растворов. Упущение этого факта привело к многочисленным заблуждениям, в частности к бездоказательному представлению об образовании у некоторых изоморфных рядов минералов избыточных объемов смешения (Ogville, 1967; Перчук, 1970). Одна из причин заблуждений — забвение следующих положений: "Аддитивность данного свойства зависит от способа выражения концентрации. Например, удельный вес систем, образующихся без изменения объема ..., аддитивен, если концентрацию выражать в объемных долях... Если данное свойство аддитивно, то зависимость его значения от состава (концентрации) системы может быть вычислена по правилу смешения, т.е. путем умножения значения свойства каждого компонента на его концентрацию ... и сложения полученных произведений" (БСЭ, I, второе издание, с. 394-395). С помощью объемных долей можно определять значения любых аддитивных величин (свойств), характеризующих строение и свойства твердого раствора (промежуточного члена изоморфного ряда) при заданном составе в молярных (атомных) процентах. Для этого необходимо пользоваться следующими простыми формулами, вытекающими из приведенных положений:

$$X_A = \frac{A n_A}{A n_A + B n_B}; \quad X_B = 1 - X_A \quad \text{и} \quad X = A X_A + B X_B, \quad (1)$$

где A и B — аддитивные величины (свойства) у крайних членов твердых растворов; n_A — содержание компонента A в молярных (атомных) процентах; n_B — то же компонента B ; X_A — объемная доля компонента A ; X_B — то же компонента B ; X — искомая величина.

Однако, даже использование объемных долей не избавляет от криволинейного изменения строения и свойств в пределах любого ряда твердых растворов (рис. 5), что находится в противоречии со следующим положением: "Зависимость аддитивных свойств от состава выражается для двойной системы прямой линией" (БСЭ, там же). Если за исходные берутся молярные (атомные) проценты, то никакие расчеты не позволяют отразить изменение строения и свойств твердых растворов в соответствии с законом аддитивности. В этих случаях всегда проявляется другой закон, который мы назвали законом криволинейности. Неизбежен поиск иного способа выражения состава твердых растворов. В противном случае нельзя избавиться от совершенно непонятных явлений, в частности от одновременного образования "избыточных" объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов (рис. 5). Увеличение одного из них должно сопровождаться уменьшением другого.

Итоги исследований при учете постоянного веса. Дополнительные трудности при расшифровке соотношений состава, строения и свойств твердых растворов возникают в тех случаях, когда используются результаты их химических анализов в

весовых процентах и производные от весовых процентов - мольные (атомные) доли и проценты. Определенные в процессе анализа весовые проценты обычно приводят к 100 и приравнивают к 100 граммам. Путем деления граммов, численно равных весовым процентам, на моли (г-атомы) зафиксированных компонентов (весовых процентов на молекулярные или атомные веса) определяют молекулярные (атомные) количества, а по ним - мольные (атомные) доли и проценты. Поскольку отправными для расчетов в данном случае являются весовые проценты, большое значение имеют различия молей (г-атомов). Моль Fa (203,78 г) на 30,95% больше моля Fo (140,71 г). Поэтому при постоянном исходном весе (100 г) на столько же процентов молекулярное количество Fa , равное 0,491 (100 г : 203,78 г), меньше молекулярного количества Fo , равного 0,711 (100 г : 140,71 г), молекулярное количество FeO и атомное количество Fe (0,982) меньше молекулярного количества MgO и атомного количества Mg (1,422), молекулярное количество SiO_2 и атомное количество Si (0,491) у фаялита меньше, чем у форстерита (0,711). Но при сопоставлении химического состава оливинов, как и других твердых растворов, в мольных (атомных) процентах это не учитывается. Разные по величине молекулярные (атомные) количества у крайних членов твердых растворов и их суммы у промежуточных членов, всегда отличающиеся от единицы, приравниваются к мольным (атомным) долям, равным единице, или к 100 мольным (атомным) процентам.

Чтобы выносить соотношения весовых процентов Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 и производных от них мольных процентов Fa и Fo между собой и с молекулярными количествами Fa и Fo , составлены табл. II и I2. Из табл. II следует, что при постоянном исходном весе 100 г и равномерном изменении содержания фаялита и форстерита в весовых процентах молекулярные количества Fa и Fo (50 г : 203,78 г = 0,2455 и т.д.) и их суммы изменяются равномерно, а мольные проценты Fa и Fo - неравномерно (криволинейно). Расчетные мольные проценты Fa равны зеркально отраженным весовым процентам форстерита, а мольные проценты Fo - зеркально отраженным весовым процентам фаялита в табл. 9. Неравномерное изменение весовых процентов фаялита и форстерита (табл. I2), соответствующих по величине зеркально отраженным мольным процентам Fo и Fa в табл. II, сопровождается равномерным изменением мольных процентов и неравномерным изменением молекулярных количеств и их сумм. Исходя из этого, при равномерном изменении мольных процентов изменения молекулярных количеств в данном случае неравномерные (криволинейные).

Если вместо разных исходных весов и постоянного количества молекул (табл. 9 и I0) учитывать постоянный вес и разные количества молекул (табл. II и I2), соотношения между мольными и весовыми процентами сохраняются, но весовые проценты во втором случае становятся равнозначными мольным. процентам в первом случае, так как равномерное изменение тех и других сопровождается равномерным изменением соответствующих весов и количеств молекул, а мольные проценты во втором случае - весовым процентам в первом случае. Наряду с этим при учете постоянного веса равномерное изменение как весовых процентов (табл. II), так и мольных

Т а б л и ц а 11

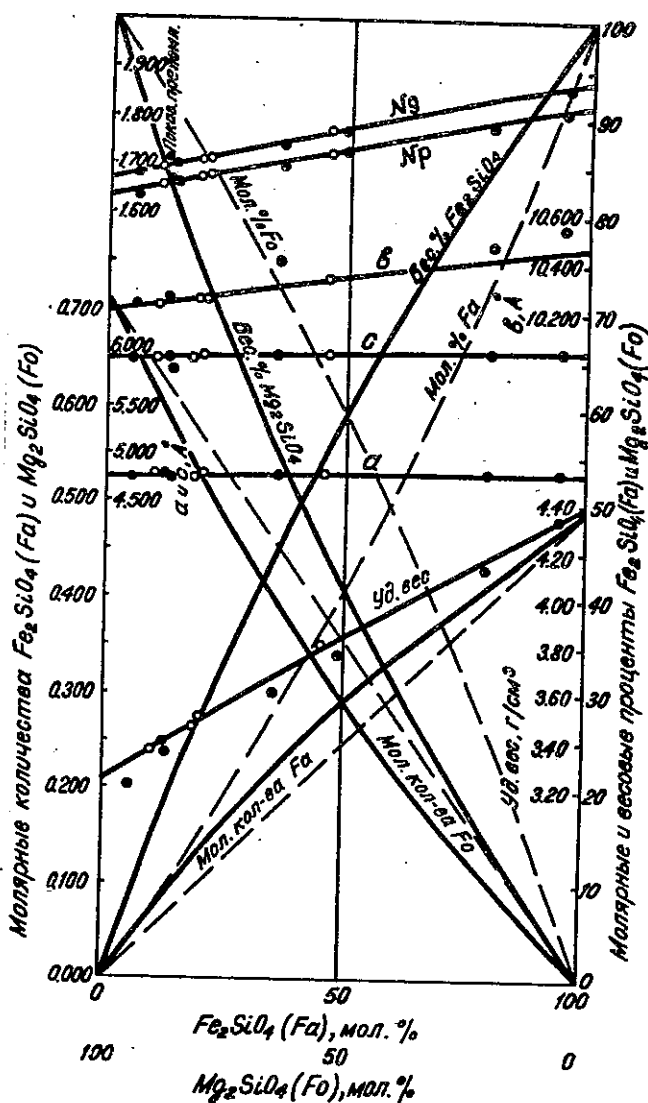
Изменения молекулярных количеств и мольных процентов $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ при равномерном изменении содержания фаялита и форстерита в весовых процентах

Весовые проценты		Молекулярные количества			Мольные проценты	
Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	Fa	Fo	сумма	Fa	Fo
0	100	0,0000	0,7110	0,711	0,00	100,00
10	90	0,0491	0,6399	0,689	7,13	92,87
20	80	0,0982	0,5688	0,667	14,72	85,28
30	70	0,1473	0,4977	0,645	22,84	77,16
40	60	0,1964	0,4266	0,623	31,52	68,48
50	50	0,2455	0,3555	0,601	40,85	59,15
60	40	0,2946	0,2844	0,579	50,88	49,12
70	30	0,3437	0,2133	0,557	61,70	38,30
80	20	0,3928	0,1422	0,535	73,42	26,58
90	10	0,4419	0,0711	0,513	86,14	13,86
100	0	0,4910	0,0000	0,491	100,00	0,00

Т а б л и ц а 12

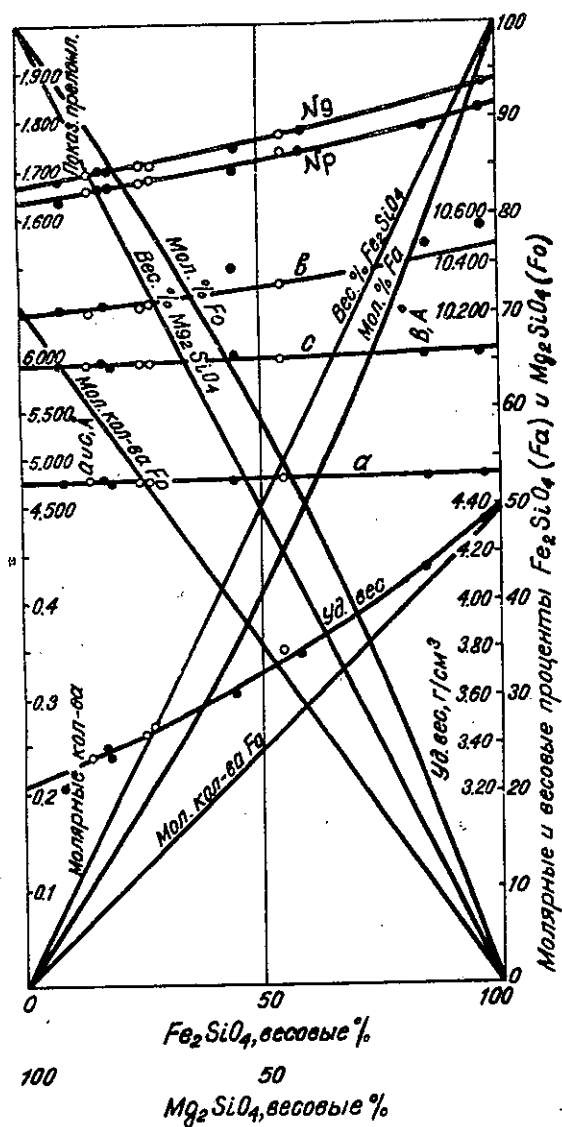
Изменения молекулярных количеств и мольных процентов $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ при неравномерном изменении содержания фаялита и форстерита в весовых процентах

Весовые проценты		Молекулярные количества			Мольные проценты	
Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	Fa	Fo	сумма	Fa	Fo
0,00	100,00	0,0000	0,7110	0,7110	0	100
13,86	86,14	0,0680	0,6122	0,6802	10	90
26,58	73,42	0,1304	0,5218	0,6522	20	80
38,30	61,70	0,1879	0,4385	0,6264	30	70
49,12	50,88	0,2410	0,3616	0,6026	40	60
59,15	40,85	0,2903	0,2903	0,5806	50	50
68,48	31,52	0,3360	0,2240	0,5600	60	40
77,16	22,84	0,3786	0,1623	0,5409	70	30
85,28	14,72	0,4185	0,1046	0,5231	80	20
92,87	7,13	0,4557	0,0506	0,5063	90	10
100,00	0,00	0,4910	0,0000	0,4910	100	0



Р и с. 7. ИЗМЕНЕНИЯ ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ Fe_2SiO_4 (Fa) и Mg_2SiO_4 (Fo), ПАРАМЕТРОВ a , b и c ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ, УДЕЛЬНОГО ВЕСА, N_g и N_p ОЛИВИНОВ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЯРНЫХ ПРОЦЕНТОВ Fa и Fo, ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТОВ (СПЛОШНЫЕ ЛИНИИ). ШТРИХОВЫМИ ЛИНИЯМИ ПОКАЗАНЫ РАВНОМЕРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ Fa и Fo и СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЯРНЫХ ПРОЦЕНТОВ.

Кружки белые - величины a , b и c , удельного веса, N_g и N_p природных оливинов по замерам Р.Херкрота и черные - Э.Н.Елисеева.



Р и с. 8. ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЯНЫХ ПРОЦЕНТОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ ПАРАМЕТРОВ a, b и c ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ, УДЕЛЬНОГО ВЕСА, Ng и Nr ОЛИВИНОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ ВЕСЕ 100 г И РАВНОМЕРНОМ ИЗМЕНЕНИИ ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТОВ ФАЛИТА И ФОРСТЕРИТА.

Кружки белые — величины a, b и c , удельного веса, Ng и Nr природных оливинов по замерам Р. Хекродта и черные — Э.Н. Елисеева.

(табл. 12) сопровождается разными плюсовыми и минусовыми приращениями молекулярных количеств Fa и Fo , а следовательно, не отражает предполагаемую замену молекулы молекулой (атома атомом).

Пониманию причин возникновения таких фактов частично помогает внимательное сопоставление табл. 9-12, а также рис. 5 и 6, на которых дополнительно показано изменение молекулярных количеств Fa и Fo в соответствии с табл. 12 и 11. При учете постоянного веса от непрерывного изоморфного ряда оливинов как бы отрезаются концы разной величины, соответствующие 0,509 молекулярного количества Fa и 0,289 молекулярного количества Fo . Итоги приравнивания разных молекулярных количеств Fa и Fo к 100 мольным процентам Fa и 100% Fo наиболее наглядно проявляются при графическом их отражении. Если учесть на рис. 5 молекулярные количества Fa и Fo , соответствующие постоянному весу 100 г, т.е. молекулы Fa и Fo в количествах от 0 до 0,491 и до 0,711 числа Авогадро, то на оси абсцисс им будут соответствовать мольные проценты: Fa - от 0 до 49,1 и Fo - от 0 до 71,1. На оси абсцисс рис. 6 весовые проценты Fe_2SiO_4 от 100 г будут соответствовать весовым процентам от 0 до 40,85 (100 г : 203,78 г $\times$ 100%) и Mg_2SiO_4 от 0 до 59,15 (100 г : 140,71 г $\times$ 100%). Кривые, отражающие соотношения мольных и весовых процентов при учете разных и постоянного исходных весов, одинаковые и при наложении совмещаются, а линии, отражающие изменения молекулярных количеств, разные и не совмещаются. При этом нельзя даже ввести какие-либо постоянные коэффициенты для перехода от криволинейного изменения молекулярных количеств к прямолинейному. Приравнивание разных молекулярных количеств и их сумм к единице или 100% равнозначно применению неравномерно (криволинейно) изменяющихся коэффициентов.

Изложенное свидетельствует, что соотношения молекулярных (атомных) количеств с мольными (атомными) и весовыми процентами при учете разных и постоянного исходных весов различны. Если принять за исходное для графических построений равномерное изменение мольных процентов Fa и Fo в соответствии с табл. 12, то изменения молекулярных количеств и весовых процентов фаялита и форстерита отстроятся криволинейными (рис. 7). При учете равномерного изменения молекулярных количеств Fa и Fo в соответствии с табл. 11, что равнозначно учету равномерного изменения весовых процентов фаялита и форстерита, изменение мольных процентов Fa отстроится в виде кривой линии, выгнутой вниз, а Fo - в виде кривой линии, выгнутой вверх. При учете равномерного изменения весовых процентов фаялита и форстерита в соответствии с табл. 11 изменения молекулярных количеств Fa и Fo отстроятся прямолинейными, а мольных процентов - криволинейными (рис. 8).

Столь своеобразные факты, противоречащие здравому смыслу, обусловлены выполнением на основе табл. 9-12 дополнительных расчетов (101,890 г : 4,392 г/см³ = 23,200 см³; 83,237 г : 4,392 г/см³ = 18,952 см³ и т.д.), итоги которых показали, что одинаковым соотношениям мольных процентов Fa и Fo и весовых процентов Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 при учете разных и постоянного исходных весов соответствуют одинаковые соотношения объемов

компонентов в смесях (табл. 13). Изменения объема V_a (в процентах) на рис. 5 и 7 должны отстроиться в виде одинаковых кривых линий, выгнутых вверх, и V_o - выгнутых вниз, а на рис. 6 и 8 соответствующие кривые линии будут также одинаковыми между собой, но изогнутыми в противоположные стороны. Изменения суммарных объемов и объемов элементарной ячейки отстроится в виде одинаковых кривых линий, выгнутых вверх, в первом случае (в этом причина фиксации "избыточных" объемов смешения) и вниз - во втором случае.

Синтез итогов исследований. Вся совокупность выполненных исследований постепенно приводит к выводу, что найти логически обоснованные взаимосвязи и взаимозависимости строения и свойств твердых растворов с их составом в молярных (атомных) или весовых процентах нельзя. Если учесть отсутствие аддитивного изменения строения и свойств твердых растворов при учете постоянного количества молекул (атомов) и постоянного веса, то, как и в случае с термическими свойствами веществ, единственно возможным остается учет единого объема. Результаты исследований при таком исходном положении показывают следующие расчеты и вытекающие из них следствия.

В 1 см^3 фаялита содержится количество молекул F_a , равное 0,02155 числа Авогадро ($1 \text{ см}^3 : 46,40 \text{ см}^3$). Удельный вес фаялита равен $0,02155 \text{ моль/см}^3$ F_a ($208,78 \text{ г} \times 0,02155/\text{см}^3 = 4,392 \text{ г/см}^3$). В 1 см^3 форстерита содержится количество молекул F_o , равное 0,02290 числа Авогадро ($1 \text{ см}^3 : 43,67 \text{ см}^3$). Удельный вес форстерита равен $0,02290 \text{ моль/см}^3$ F_o ($140,71 \text{ г} \times 0,02290/\text{см}^3 = 3,222 \text{ г/см}^3$). Исходя из этого, истинные взаимозависимости удельных весов крайних членов оливинового ряда реальны только с содержаниями молекул F_a и F_o в единице объема. При постепенном переходе от фаялита к форстериту содержание молекул F_a в единице объема должно изменяться равномерно (прямолинейно) от 0,02155 числа Авогадро в 1 см^3 до нуля, а F_o - от нуля до 0,02290 числа Авогадро. Так же равномерно должно изменяться содержание молей F_a и F_o . В 1 см^3 среднего члена оливинового ряда будет содержаться $0,02155 : 2$ моля F_a и $0,02290 : 2$ моля F_o . Последнее свидетельствует, что при учете единого объема у средних членов непрерывных рядов двухкомпонентных твердых растворов количественные соотношения исходных компонентов обычно отличаются от 1:1. Исключение возможно только при равенстве молярных или атомных объемов крайних членов твердых растворов.

Так как молярный объем F_a ($46,40 \text{ см}^3$) составляет 51,51%, а F_o ($43,67 \text{ см}^3$) - 48,49% от их суммы ($90,07 \text{ см}^3$), содержание моль/см^3 F_a (0,02155) составляет 48,49%, а F_o (0,02290) - 51,51% от их суммы (0,04445). Умножив $(0,02155 : 2)$ на $46,40 \text{ см}^3$ и $(0,02290 : 2)$ на $43,67 \text{ см}^3$, получим 0,5 и $0,5 \text{ см}^3$. Следовательно, у среднего члена оливинового ряда доли объемов фаялита и форстерита одинаковые. В этом случае объем элементарной ячейки и удельный вес оливина равны полусуммам объемов элементарных ячеек и удельных весов фаялита и форстерита. При 25% максимального содержания моль/см^3 F_a и 75% моль/см^3 F_o (25% молярно-

Т а б л и ц а 13

Соотношения объемов фаялитовой (Fa) и форстеритовой (Fo) молекул при равномерном изменении мольных и весовых процентов Fe_2SiO_4 (Fa) и Mg_2SiO_4 (Fo)

Мольные проценты		Объемы, см ³				
Fa	Fo	Fa	Fo	сумма	$\frac{\text{Fa}}{\text{сумма}} \%$	$\frac{\text{Fo}}{\text{сумма}} \%$
по таблице 9						
0	100	0,000	43,670	43,670	0,00	100,00
30	70	13,920	30,569	44,489	31,29	68,71
50	50	23,200	21,835	45,035	51,51	48,49
70	30	32,480	13,101	45,581	71,26	28,74
100	0	46,400	0,000	46,400	100,00	0,00
по таблице 12						
0	100	0,000	31,037	31,037	0,00	100,00
30	70	8,720	19,150	27,870	31,29	68,71
50	50	13,468	12,678	26,146	51,51	48,49
70	30	17,568	7,089	24,657	71,26	28,74
100	0	22,769	0,000	22,769	100,00	0,00

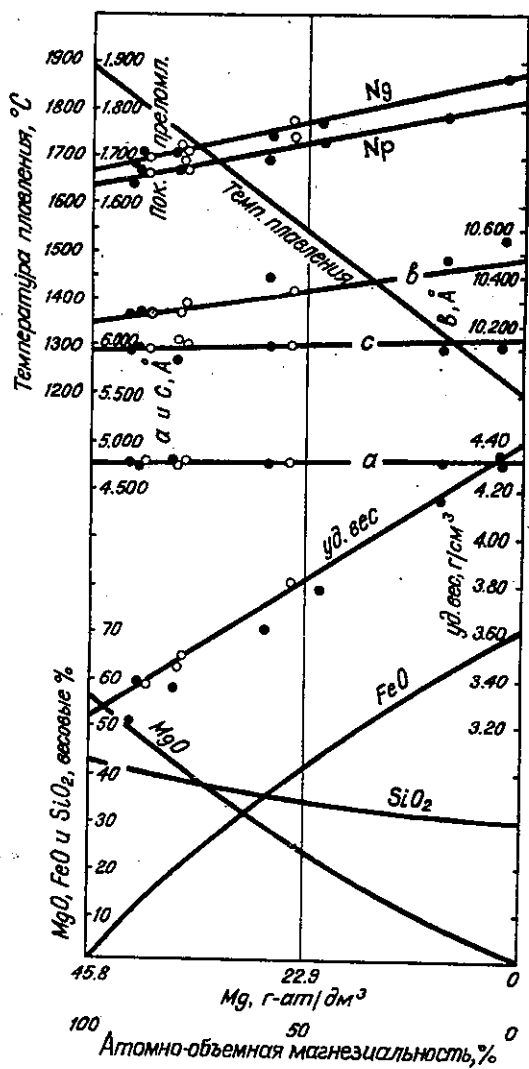
Весовые проценты		Объемы, см ³				
Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Mg_2SiO_4	сумма	$\frac{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}{\text{сумма}} \%$	$\frac{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}{\text{сумма}} \%$
по таблице 10						
0	100	0,000	43,670	43,670	0,00	100,00
30	70	10,597	33,697	44,294	23,92	76,08
50	50	18,952	25,834	44,786	42,32	57,68
70	30	28,628	16,726	45,354	63,12	36,88
100	0	46,400	0,000	46,400	100,00	0,00
по таблице 11						
0	100	0,000	31,037	31,037	0,00	100,00
30	70	6,831	21,726	28,557	23,92	76,08
50	50	11,384	15,518	26,902	42,32	57,68
70	30	15,938	9,311	25,249	63,12	36,88
100	0	22,769	0,000	22,769	100,00	0,00

объемной железнистости и 75% молярно-объемной магнетизальности) объем фаялита будет равен $0,25 \text{ см}^3$, а форстерита - $0,75 \text{ см}^3$ и т.д. По итогам таких расчетов при равномерном изменении моль/единица объема F_a и F_o изменения объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов должны быть равномерными (прямолинейными). Так же должны изменяться показатели преломления минералов, которые в основном определяются деформациями электронных оболочек атомов электрической составляющей светового луча (Боник, 1971), а следовательно - содержаниями атомов в единице объема и строением их электронных оболочек. Это правильно подметил А.Г.Бетехтин (1950, с. 674), указав, что показатели преломления минералов, как и удельные веса, пропорциональны плотности упаковки ионов (им не отнесено лишь влияние индивидуальных особенностей ионов).

Четкие зависимости строения и свойств оливинов, а также других твердых растворов, от содержания молей (молекул) и г-атомов (атомов) в единице объема подсказывают целесообразность использования их при построении диаграмм состав - строение - свойства. На прямоугольных диаграммах, графически иллюстрирующих зависимости строения и свойств двухкомпонентных твердых растворов от их состава, на оси абсцисс надо отражать равномерное изменение не мольных (атомных) или весовых процентов, как обычно, а молей (г-атомов) или молекул (атомов) в единице объема (рис. 9). Если учитывать количественные соотношения молей (г-атомов) или молекул (атомов), то неизбежно возвращение к закону криволинейности, потому что содержания молей (г-атомов) в единице объема у крайних членов твердых растворов всегда разные. Применительно к минералам переменного состава, для природных разновидностей которых характерно проявление изо- и гетеро-валентного изоморфизма, целесообразно брать за основу изменение содержания в единице объема одного из "классификационных" элементов. У феррических минералов таким элементом должен быть магний, обычно замещаемый изоморфно только железом. Если учитывать моль/ед.объема, то не удастся получить сопоставимые результаты исследований, так как в каждом изоморфном ряду минералов свое формульное соотношение компонентов. Кроме того, следует иметь в виду, что минералы обычно не молекулярные соединения, а ионные.

Прямолинейные соотношения объема элементарной ячейки и удельного веса оливинов с содержаниями минералообразующих молекул (атомов) в единице объема и криволинейные - с составом в мольных (атомных) процентах, в том числе при учете постоянного числа молекул или атомов (табл. 9, рис. 5), свидетельствуют о том, что даже у совершенных (идеальных) твердых растворов замещения замена атома за атом или молекулы за молекулу невозможна. Такой парадокс дает основание утверждать, что построение рис. 5, на котором отражено синхронное замещение молекул F_a молекулами F_o одна за одну, ошибочно. Замещение молекул F_a и F_o возможно лишь в соотношении 1:1,06 ($0,02290 : 0,02155$).

При учете естественных взаимозависимостей строения и свойств твердых растворов с содержаниями молей (молекул) или г-атомов (атомов) в единице объема надо иметь в виду, что даже в этом случае соотношения между



Р и с. 9. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА В ВЕСОВЫХ ПРОЦЕНТАХ, ПАРАМЕТРОВ a, b и c ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ, УДЕЛЬНОГО ВЕСА, ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОЛИВИНОВ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ИЗМЕНЕНИИ г-ат/дм^3 Mg .

Кружки белые - величины a, b и c , удельного веса, N_g и N_p природных оливинов по замерам Р.Хекродта и черные - Э.Н.Елисеева.

объемами и длинами ребер элементарных ячеек, удельными весами, показателями преломления и т.д. между собой всегда криволинейные. Этот второй парадокс, для полной расшифровки которого нужно привлечь внимание теоретиков физиков и математиков, можно проиллюстрировать на следующих примерах. Произведение полусумм a, b и c элементарных ячеек фаялита и форстерита $(4,7865; 10,3860$ и $6,0430 \text{ \AA})$, равно $298,967 \text{ \AA}^3$, тогда как полусумма объемов ячеек равна $299,054 \text{ \AA}^3$. Следовательно, соотношения объема элементарной ячейки и параметров a, b и c у минералов оливинного ряда криволинейные. Это объясняется разной степенью их изменения (уменьшением при переходе от фаялита к форстериту: a — на 1,27%, b — на 2,69%, c — на 2,03% и объема ячейки — на 5,88%). Е-ан Цен (Zen, 1956), оппонируя Л.Вегарду, чисто математическим путем доказывал, что одновременное равномерное изменение длин ребер и объемов элементарных ячеек у твердых растворов невозможно. Мы видим, что при учете содержаний молей (молекул) или г-атомов (атомов) в единице объема это возможно, но от криволинейных зависимостей между ними избавиться нельзя.

Взаимозависимость и взаимосвязь плотностей (удельных весов с указанием размерности) и объемов элементарных ячеек всех кристаллических веществ определяются следующими широко известными и часто используемыми формулами:

$$d = \frac{\rho M}{N V} \quad \text{или} \quad V = \frac{\rho M}{N d}, \quad (2)$$

где d — плотность, г/см^3 ; n — число молекул (атомов) в элементарной ячейке (у оливиннов — 4 молекулы); M — молярный (атомный) вес, г/моль — число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$); V — объем элементарной ячейки, см^3 .

Как указано выше, в 1 см^3 среднего члена оливинного ряда содержится 0,02155 моля Fe и 0,02290 моля Fo . Им соответствуют 48,49 мольных процента Fe и 51,51% Fo и молярный вес 171,293 г. Если определить удельный вес оливина по приведенной формуле (2) при объеме элементарной ячейки $299,054 \text{ \AA}^3$, то он окажется равным 3,804, а не 3,807 г/см^3 . Если же произвести обратные расчеты, то удельному весу 3,807 г/см^3 будет соответствовать объем элементарной ячейки, равный $298,816 \text{ \AA}^3$, а не $299,054 \text{ \AA}^3$. В соответствии с этим при равномерном изменении удельного веса изменение расчетного объема элементарной ячейки отстроится в виде кривой линии, слабо выгнутой вниз. В виде аналогичной кривой отстроится изменение расчетного удельного веса при равномерном изменении объема элементарной ячейки.

Все это свидетельствует, что строение и свойства твердых растворов изменяются в значительной мере независимо друг от друга. Причина этого в различной степени их изменения, а следствие — невозможность точно определять по одним параметрам другие без учета криволинейности их соотношений (у оливиннов все расхождения ничтожные, в других случаях возможны весьма ощутимые). Прямолинейные взаимозависимости реальны только между объемами элементарных ячеек и молярными (атомными) объемами, так как различия их крайних величин (в %) одинаковы. Во всех остальных случаях фиксируется дополнительное проявление закона криволинейности, под-

черкивающее его универсальность.

Достоверность выполненных расчетов, построений и большинства выводов подтверждается итогами контрольной обработки данных о составе, строении и свойствах природных оливинов, приведенных в публикациях Э.Н.Елисеева (1957, табл. I, пробы I, 3, 5, 7, II и I3), Э.Н.Елисеева и др. (1960, табл. 2, проба 7) и Р.Хекродта (Heskrodt, 1958, табл. I, пробы II, III, IV и VI). Обработка и сравнение этих данных интересны тем, что Э.Н.Елисеев придерживается представления о криволинейном, а Р.Хекродт - о прямолинейном соотношении параметров элементарной ячейки и свойств оливинов с их составом в молярных процентах. Отражение результатов изменений a, b и c , удельного веса, M_g и M_r оливинов на рис. 7, где все соответствующие кривые выгнуты вверх, и на рис. 8, где все кривые выгнуты вниз, показало, что измеренные величины близки к расчетным в соответствии с законом криволинейности, но данные Р.Хекродта в большинстве случаев ближе к теоретическим, чем данные Э.Н.Елисеева. То же повторилось при учете равномерного изменения содержания γ -атом/ дм^3 M_g (рис. 9). Поиски причин, обусловивших указанные различия, выявили влияние более высокого содержания элементов-примесей в оливинах, исследованных Э.Н.Елисеевым. Во всех случаях подтвердились наши представления, а дискуссия о прямолинейном или криволинейном изменении строения и свойств оливинов при учете молярных процентов оказалась беспочвенной.

О классификациях минералов переменного состава. В настоящее время большое внимание уделяется рационализации номенклатуры минералов, о чем можно судить по информации В.А.Франк-Каменецкого (1967), замечаниям Комиссии по новым минералам Всесоюзного минералогического общества (1969), статье Е.К.Лазаренко и И.С.Квитко (1972) и др. В частности, изоморфные ряды минералов рекомендуется относить к минеральным видам, у которых только крайним (конечным) членам следует присваивать собственные наименования. Естественно, что продолжают кропотливые исследования структур кристаллических веществ. Классификации изоморфных минеральных видов базируются на молярной (атомной) процентной основе, причем обоснованность их ни у кого не вызывает сомнения. Приведенные нами данные свидетельствуют, что классификации минералов изоморфных рядов оправданы только по содержанию молей или γ -атомов (молекул или атомов) в единице объема. Имея в виду наглядность и широкую распространенность десятичных классификаций минералов переменного состава, фемические минералы целесообразно классифицировать по магнетизмности (плаггиоклазы - по известковистости и т.д.), приняв за 100% ее максимальное содержание магния в каждом конкретном случае (у оливинов - 45,80 γ -атом/ дм^3). В отличие от молярно (атомно) - процентной, данную магнетизмность следует называть атомно-объемной.

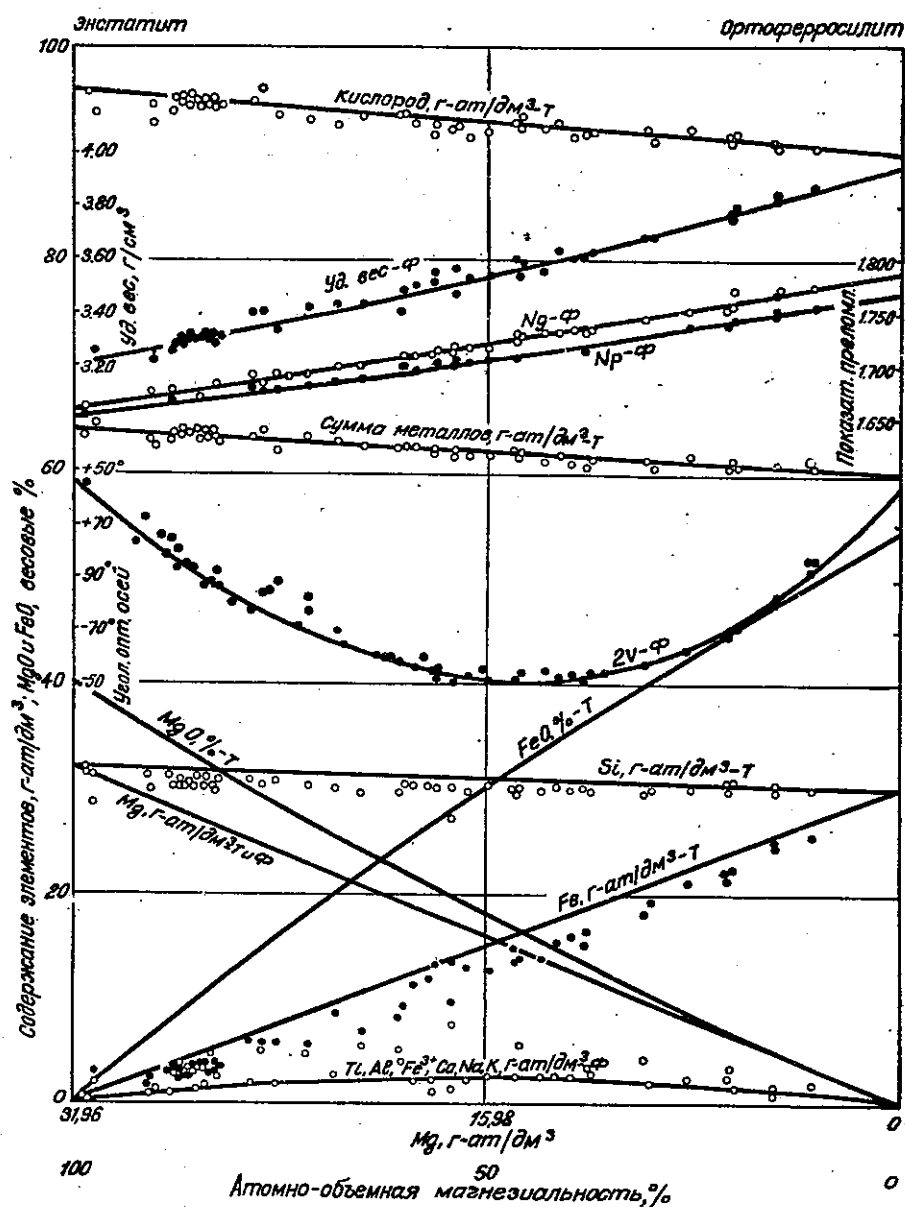
Целесообразность атомно-объемных классификаций проверена на примере магматических оливинов, орто- и клинопироксенов, обыкновенных роговых обманок, биотитов и плаггиоклазов. Для этого пересчитано около трехсот опубликованных результатов химических анализов (в γ -атом/ дм^3), сопро-

сходящихся сведениями об удельных весах и оптических константах минералов. Статистическая обработка показала, что коэффициенты корреляции между содержаниями атомов и свойствами минералов уменьшаются при переходе от плагиоклазов (при учете суммы натрия и калия) к ортопироксенам, оливинам, клинопироксенам, роговым обманкам и биотитам. При графических построениях (рис. IО и II, на которых буквой "т" показано теоретическое изменение содержаний атомов и свойств минералов и "ф" - фактическое) выяснилось, что практически у каждого проанализированного минерала отклонения состава и свойств от теоретических находят вполне логичные объяснения, соответствующие современным представлениям об изоморфизме. Намечалась возможность использования результатов химических анализов минералов, не сопровождающихся сведениями об их удельных весах (по теоретическим кривым изменения компонентов, например MgO , в весовых процентах). Такими графиками целесообразно пользоваться в качестве определителей примерного состава минералов по измеренным величинам, характеризующим их строение или свойства. Рис. IО и II показывают, что достоверность таких определений в разных изоморфных рядах минералов резко различна.

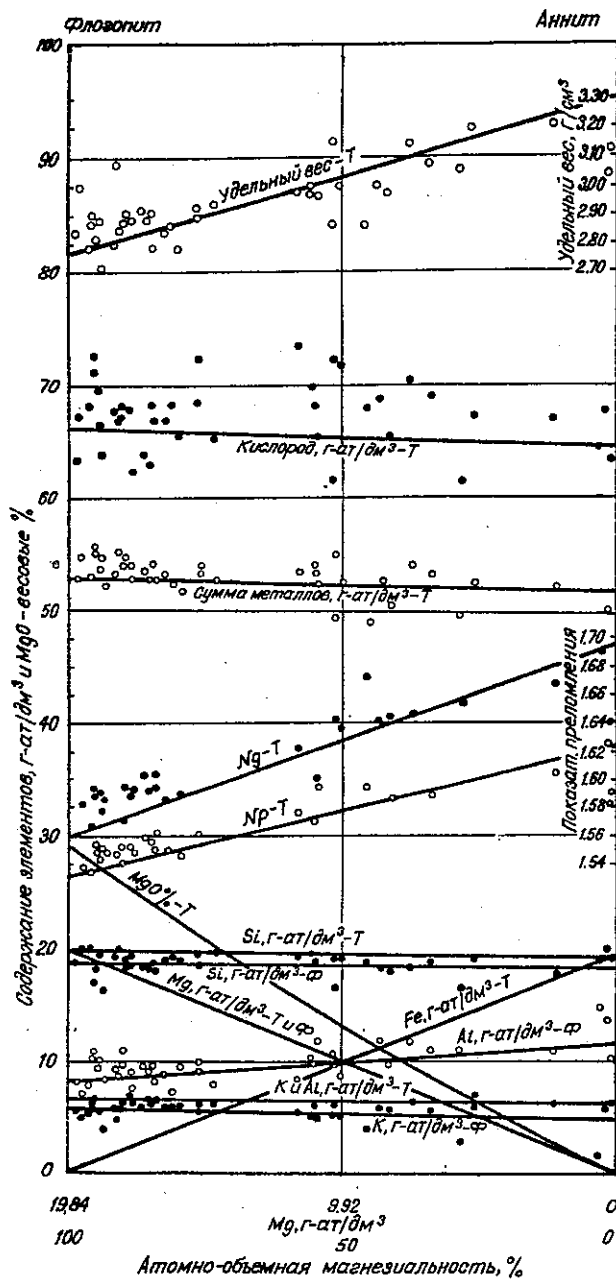
Взаимозависимости состава и строения некоторых сплавов

Для проверки применимости полученных выводов к сплавам целесообразно вначале проанализировать итоги арбитражных измерений а сплавов Au и Cu , выполненных Л.Вегардом и Х.Далем (см. выше). При a_{Au} , равной $4,080 \text{ \AA}$, и Cu - $3,613 \text{ \AA}$, в соответствии с приведенной ранее формулой (2), плотность Au равна $19,26 \text{ г/см}^3$ и Cu - $8,95 \text{ г/см}^3$. Атомный объем Au равен $10,227 \text{ см}^3$ ($196,967 \text{ г} : 19,26 \text{ г/см}^3$) и Cu - $7,100 \text{ см}^3$ ($63,546 \text{ г} : 8,95 \text{ г/см}^3$). Исходя из этого, в 1 дм^3 содержится $97,780 \text{ г-атомов } Au$ ($1000 \text{ см}^3 : 10,227 \text{ см}^3$) и $140,845 \text{ г-атомов } Cu$ ($1000 \text{ см}^3 : 7,100 \text{ см}^3$).

При отсутствии поляризации атомов в сплавах и учете равномерного изменения содержания г-атомов Au и Cu в единице объема длина ребра элементарной ячейки должна изменяться равномерно (прямолинейно) от $4,080$ до $3,613 \text{ \AA}$. Объемы исходных навесок Au и Cu для сплавов с 50 атомными процентами Au и 50% Cu должны составлять 59,02 и 40,98% общего объема шихты, независимо от величин исходных навесок. Такое же должно быть соотношение объемов элементарных ячеек Au и Cu . В итоге расчетов с использованием этих процентов ($4,080 \text{ \AA} \times 0,5902 = 2,4080 \text{ \AA}$ и $3,613 \text{ \AA} \times 0,4098 = 1,4806 \text{ \AA}$, в сумме - $3,889 \text{ \AA}$) получается, что а сплава данного состава должна быть равна $3,889 \text{ \AA}$. Совокупность аналогичных расчетов дает следующие результаты: у сплава с 15 атомными процентами Au должна быть равна $3,708 \text{ \AA}$ (измеренная - $3,695 \text{ \AA}$), с 30% - $3,791 \text{ \AA}$ ($3,775 \text{ \AA}$), с 50% - $3,889 \text{ \AA}$ ($3,880 \text{ \AA}$), с 65% - $3,953 \text{ \AA}$ ($3,944 \text{ \AA}$), с 80% - $4,011 \text{ \AA}$ ($3,997 \text{ \AA}$) и с 90% - $4,047 \text{ \AA}$ ($4,034 \text{ \AA}$). Как видно, все измерения Л.Вегардом и Х.Далем а сплавов Au и Cu не больше расчетных, а меньше. Вполне вероятна поляризация



Р и с. 10. ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОРТОПИРОКСЕНОВ
МАГМАТИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА



Р и с. II. ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ БИОТИТОВ
МАГМАТИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА

атомов Au и Cu в сплавах, ведущая к их уплотнению. Проявление ее при иных способах расчетов не выявляется.

Анализ результатов исследований сплавов золота и меди подсказал целесообразность критической оценки причин ряда плюсовых и минусовых отклонений измеренных сплавов от теоретических по закону аддитивности, приведенных Ч.С.Барреттом (1948, с. 257-258). В частности, у сплавов Cu и Pd, Cu и Au зафиксированы повышенные длины ребер элементарных ячеек, а у сплавов Ag и Pd, Cu и Ni — пониженные. В других случаях (у сплавов Au и Pt, Mo и W) закон соблюдается. Эти данные перенесены в отечественные методические руководства по металлосплавлению (Бочвар, 1956; Штейнберг, 1961), и понимание их представляет повышенный интерес. В итоге расчетов для указанных сплавов с 50 атомными процентами их крайних членов получается следующее (сведения о величинах a металлов заимствованы у Ч.С.Барретта, 1948, приложение УП):

системы	$a, \text{\AA}$ по закону аддитивности при учете атомно-объемных процентов	$a, \text{\AA}$ по закону аддитивности при учете атомных процентов
Cu-Pd	3,760	3,745
Cu-Au	3,881	3,839
Ag-Pd	3,987	3,980
Cu-Ni	3,564	3,562
Au-Pt	3,997	3,993
Mo-W	3,150	3,149

Как видно, при учете равномерного изменения атомных процентов исходных компонентов у большинства перечисленных сплавов, если они относятся к непрерывным твердым растворам замещения, фактические a должны быть больше таковых по закону аддитивности. Пониженные фактические величины a в системах Ag-Pd и Cu-Ni а также в системе Au-Pt можно объяснить только проявлением поляризации атомов, сопровождающейся уменьшением размеров элементарных ячеек. Практически полное совпадение величины a , рассчитанной двумя способами, у сплавов Mo и W, объясняется незначительным различием атомных объемов (9,406 и 9,525 см³), а главным образом ничтожным различием a (всего на 0,6%), изменение которой при графических построениях в любом случае отстраивается практически горизонтальным. Соблюдение же закона аддитивности объясняется отсутствием заметной поляризации атомов. Использование в качестве теоретической основы закона аддитивности при учете атомных процентов дезориентировало исследователей и не позволило правильно понять истинную сущность явлений.

А.А.Бочвар (1956) пишет: "Единственным путем ориентироваться в свойствах сплавов и рационально подбирать сплавы для разных назначений является путь установления законов, по которым свойства меняются в зависимости от состава и состояния". Надеться на выявление искомых законов и достоверное построение диаграмм состояния сплавов при использовании мольных (атомных) или весовых процентов практически невозможно. Учет

содержаний компонентов в единице объема должен обеспечить значительную рационализацию изучения сплавов и резкое сокращение количества экспериментов, главное назначение которых в ряде случаев должно свестись к контролю запрограммированных результатов.

Для каждой системы можно предварительно построить теоретическую диаграмму состав - строение - свойства и затем по результатам измерений плотностей или параметров элементарных ячеек судить о характере происходящих процессов и даже о типах образующихся твердых растворов (замещения, внедрения и т.д.). Естественно, что исходные навески для сплавов надо брать в соответствии не с атомными (молярными) или весовыми процентами, а с атомно- или молярно-объемными процентами.

Термодинамика твердых растворов

Публикаций по термодинамике твердых растворов, в том числе минералов переменного состава, довольно много (Киркинский и Ярошевский, 1967; Ормонт, 1968; Урусов, 1971, 1972; Перчук, 1973 и др.). Мы не в состоянии сделать хотя бы краткий их обзор, да в этом, пожалуй, и нет особой необходимости, так как интересующие нас методы исследований всеми авторами применяются практически одни и те же. При расчетах энергетических эффектов смешения и изоморфных замещений, выявления факторов минеральных равновесий и др. всегда используются молярные (атомные) термодинамические константы. Как показано выше, достоверные и сопоставимые результаты исследований в этом случае получить нельзя. Кроме того, обычно учитываются молярные (атомные) проценты и доли, а это неизбежно приводит к проявлению закона криволинейности, без учета которого вполне реально неправильные выводы и недоказательные графические построения. Допускается построение безмасштабных иллюстраций (Киркинский и Ярошевский, 1967), что никак не оправдано.

Совместное влияние двух отрицательных факторов - использования молярных (атомных) термодинамических констант и молярных (атомных) процентов или долей привело к необычному усложнению и запутыванию исследований. Практически все расчеты, построения и выводы требуют тщательной ревизии, ибо обособить результаты дефектов методов исследований и изучаемых процессов часто невозможно. В.А.Киркинский и А.А.Ярошевский (1967, с. 539) пишут: "... говорить об изоморфизме между элементами, не называя термодинамических условий, при которых он имеет место, не имеет никакого смысла". Подобные выражения встречаются часто. Они свидетельствуют о вере в эффективность термодинамических исследований. В нашем представлении, использование объемных термических свойств и содержания атомов (молекул) в единице объема в значительной мере оправдывает эти надежды.

Уместно отметить, что закон криволинейности, упущение которого привело к большому количеству заблуждений, проявляется не только у твердых растворов. Об этом весьма наглядно свидетельствует работа

Р.М.Гарретса и Ч.Л.Крайста (1968). Вторая глава этой работы посвящена соотношениям между активностями и концентрациями компонентов, в том числе в жидких растворах неэлектролитов (с. 36-47). Поскольку сопоставляются концентрации компонентов в молярных долях и обычно разные по величине парциальные давления (рис. 2.5), активности (рис. 2.8) и др., почти все соотношения криволинейные. Непонимание их причин привело к трудному восприятию текста и недоказуемости излагаемых в нем положений.

Экспурс в кристаллохимию

Взаимозависимости состава, строения и свойств твердых растворов, так же как кристаллических веществ постоянного состава, довольно обстоятельно изучаются кристаллохимией. С целью проверки полученных выводов применительно к твердым растворам замещения и выяснения возможности распространения их на все кристаллические вещества, нами проработано о значительное число наиболее известных пособий по кристаллохимии (Белов, 1947; Бокий, 1971; Сивертсен, Никольсон, 1964; Поваренных, 1966; Файф, 1967; Ормонт, 1968; Нарай-Сабо, 1969; Земан, 1969; Кребе, 1971; Пенкаля, 1974 и др.). Такая проработка выявила целесообразность отразить вначале основные определения, положения и представления ведущих теоретиков кристаллохимиков.

По Б.Ф.Ормонту (1968, с. 20), кристаллохимией (химической кристаллографией) называется наука, изучающая связь между химическим составом твердой фазы, ее кристаллическим строением и свойствами. Т.Пенкаля (1974, с. II) дает такое определение: "Кристаллохимия - наука, изучающая зависимость внутренней структуры и физических свойств кристаллов от химического состава". Задачи кристаллохимии уточняются следующими двумя положениями: первое - "... установление связи между химическим составом и атомной структурой кристаллов и правильное истолкование на этой основе физических и химических свойств кристаллов" (Костов, 1965, с. 295) и второе - "Кристаллохимия занимается изучением зависимостей между внутренней структурой кристалла и его физическими и химическими свойствами" (Нарай-Сабо, 1969, с. 40). Необходимо иметь в виду также следующие основополагающие высказывания Г.Б.Бокия: "Под структурой кристалла мы понимаем конкретное пространственное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул) ... Если нас интересуют не абсолютные межатомные расстояния, а лишь относительное расположение атомов или атомных групп в кристаллах, то мы говорим о структурном типе" (Бокий, 1971, с. 120-121); "Относительное расположение атомов и молекул в кристаллическом веществе зависит от качества самих атомов, от их химической природы. Отсюда тесная связь с химией, особенно со стереохимией" (там же, с. 10); "... почти все свойства твердых тел зависят от двух причин: от их химического состава и от кристаллического строения" (там же, с. 67).

Приведенное не подтверждает и не отрицает основные наши выводы. При внимательном рассмотрении методов кристаллохимических исследований

нельзя не заметить недооценку способов выражения состава изучаемых веществ. Практически во всех случаях, в том числе при построениях диаграмм состояния систем, учитываются молярные (атомные) доли и проценты или весовые проценты. Б.Ф.Ормонт (1968, с.248) указывает, что большинство твердых веществ имеет не стехиометрический состав и пишет: "Понятие молекулярный вес (М.В.) в случае молекулярных структур отвечает строению таких веществ и вполне может применяться. В случае немолекулярных структур это понятие не отвечает химическому строению фазы и в этом случае не должно применяться". Вместо молекулярного он рекомендует пользоваться формульным весом (Ф.В.), который отвечает фактической химической формуле вещества (например, для TaC 0,85 Ф.В. равен $180,95 + 12,0 \times 0,85$), но и в этом случае учитывает атомные (молярные) проценты. При составлении кристаллохимических формул обычно пользуются стехиометрическими химическими формулами, дополняя их сведениями о координационных числах, сингониях и др. (Земан, 1969, с. 52-53; Ормонт, 1968, с. 379-382; Боккий, 1971, с.240-242).

В целом же создается представление, что изучение химизма твердых веществ на уровне атома (молекулы) в кристаллохимии развито классически (см. Файф, 1967; Нарам-Сабо, 1969 и др.), а химизма на уровне вещества в ней пока почти нет. Наряду с этим, в ряде работ (Поваренных, 1966; Боккий, 1971) проявляется явное стремление найти взаимозависимости строения и свойств кристаллических веществ с количеством, строением и свойствами составляющих вещества атомов (молекул). Наиболее четко это зафиксировано в следующем положении Г.С.Жданова: "... строение кристалла определяется числом, формой, величиной, поляризационными свойствами составляющих его атомов, монов или групп и условиями образования" (Жданов, 1961, с. 192). Такие факты позволяют считать, что отказ от использования атомных (молярных) процентов и долей при кристаллохимических исследованиях в значительной мере психологически подготовлен.

Обобщение и рекомендации

Выполненные исследования показали, что взаимосвязи и взаимозависимости строения и свойств твердых растворов имеются только с содержаниями атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных условиях. Для убеждения в правомерности столь категоричного вывода приведем следующий пример. Если сделать сплав при стандартных условиях из 203,78 г фаялита и 140,71 г форстерита, то, при отсутствии дополнительной поляризации атомов, должно получиться $90,07 \text{ см}^3$ кристаллического вещества. В 1 см^3 этого вещества будет содержаться по 0,0111 числа Авогадро молекул Fe и FeO . При изменении условий эксперимента можно получить другое (полиморфное) вещество, с иными размерами, взаиморасположением, связями и содержаниями атомов в единице объема, с отличающимися плотностью, показателями преломления, температурой плавления и т.д. Содержание атомов (молекул) в единице объема любого кристаллического вещества предопределяется условиями его образования (получения) и настолько

тесно взаимосвязано и взаимообусловлено с их строением и свойствами, а также строением и свойствами вещества, что раздельно рассматриваться не может. Атомные (молярные) проценты и доли отражают лишь количественные соотношения атомов (молекул). Непосредственного отношения это к обычно переменным условиям образования, строению и свойствам кристаллических веществ не имеет. Тем более не может быть связи строения и свойств твердых веществ с их составом в весовых процентах. В случае необходимости можно выяснять соотношения между атомными (молярными) и весовыми процентами — относительными и безразмерными величинами, а от поиска взаимозависимостей строения и свойств кристаллических веществ с их составом в атомных (молярных) или весовых процентах, как от глубочайшего заблуждения, нужно категорически отказаться.

Только при учете единого объема возможно равномерное изменение содержания атомов (молекул) и аддитивное изменение строения и свойств твердых растворов. При учете атомных (молярных) и весовых процентов неизбежно проявление закона криволинейности, так как атомные (молярные) веса и объемы, параметры элементарных ячеек, плотности, показатели преломления, термические свойства и др. у крайних членов твердых растворов всегда разные, а количественные соотношения равных долей разных величин всегда изменяются криволинейно. Упущение этого закона нанесло серьезный ущерб науке о твердых растворах, так как направило ее по ложному пути и привело к значительному количеству заблуждений, в том числе к выявлению "избыточных" объемов смещения, необоснованным попыткам усреднения ошибок определения состава минералов по параметрам элементарных ячеек (Сатурин и др., 1971), стремлению приспособить к закону Вегарда наблюдаемые явления в сплавах (Сивертсен, Никольсон, 1964, с. 32-35), построению диаграмм состояния систем с масштабом в миллионные доли атомных процентов (Ормонт, 1968, с. 416-417), к неоправданно большому количеству экспериментов, особенно при изучении сплавов.

Вытекающие из сказанного рекомендации вполне конкретны. В качестве концентраций компонентов при изучении взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых растворов, как и любых других твердых веществ, надо использовать содержания атомов (молекул) в единице объема. Поэтому количественный химический анализ твердых веществ должен всегда сопровождаться определением их плотностей. В пределе же надо стремиться к разработке и внедрению принципиально новых методов анализа, в частности ядерно-физических, которые смогут обеспечить непосредственное получение сведений о содержании атомов (молекул) в единице объема, минуя химический анализ. Необходимо изменить цель экспериментальных исследований твердых растворов и ориентировать их, главным образом, на изучение причин наблюдаемых отклонений от закона аддитивности. Следует иметь в виду, что истинные корреляционные зависимости строения и свойств твердых растворов возможны только с содержаниями атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных интенсивных термодинамических параметрах.

Мы считаем целесообразным в качестве теоретической предпосылки изу-

чением твердых растворов использовать закон (принцип) аддитивности, даже при учете мнения академика Б.М.Кедрова, который пишет: "Возведение аддитивности свойств в принцип означает принципиальное отрицание наличия взаимного влияния отдельных компонентов, входящих в данную сложную систему. Это — чистейший механицизм" (Кедров, 1959, с. 155). Правильное использование этого принципа не подразумевает отрицание взаимного влияния компонентов. Оно, наоборот, может установить меру и закономерности такого влияния в каждом конкретном случае. Без учета принципа (закона) аддитивности, вероятно, не удалось бы выявить закон криволинейности, невозможность замещения атома за атом или молекулы за молекулу и причины многочисленных заблуждений. С учетом принципа аддитивности появляется возможность значительно рационализировать изучение и графическое отражение взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых растворов и избавиться от пагубного влияния закона криволинейности.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

До сих пор мы рассматривали преимущественно бинарные системы, хотя ослепины можно отнести и к поликомпонентной системе. При этом было установлено, что наиболее наглядно и правильно взаимозависимости их состава, строения и свойств отражаются на прямоугольных диаграммах, при учете по оси абсцисс равномерного изменения γ -атомов (атомов) одного из компонентов. Для суждения о целесообразности метода построения диаграмм состояния поликомпонентных систем нами обработаны результаты экспериментов, выполненных рядом зарубежных исследователей с целью изучения процессов кристаллизации искусственных расплавов. Полученные результаты воспроизведены во многих обзорных работах по петрологии. Часть из них принимается за опорные для различных теорий дифференциации магм. Во всех использованных первоисточниках приведены табличные сведения о количественных соотношениях исходных навесок, условиях экспериментов и их результатах, что необходимо для расчетов и графических построений.

Отправными для наших исследований были приняты следующие положения. При любом составе исходных компонентов и любом соотношении их навесок кристаллизации расплава предопределяют содержания атомов в единице объема расплава. Так как содержания атомов в единице объема исходных компонентов всегда разные, построение сложных диаграмм (треугольных, тетраэдрических) сильно затруднено. Незначительную разницу объемов веществ в твердом и расплавленном состояниях можно не учитывать. Для сокращения текста мы в основном ограничились фиксацией фактов, так как интерпретация их является самостоятельной задачей.

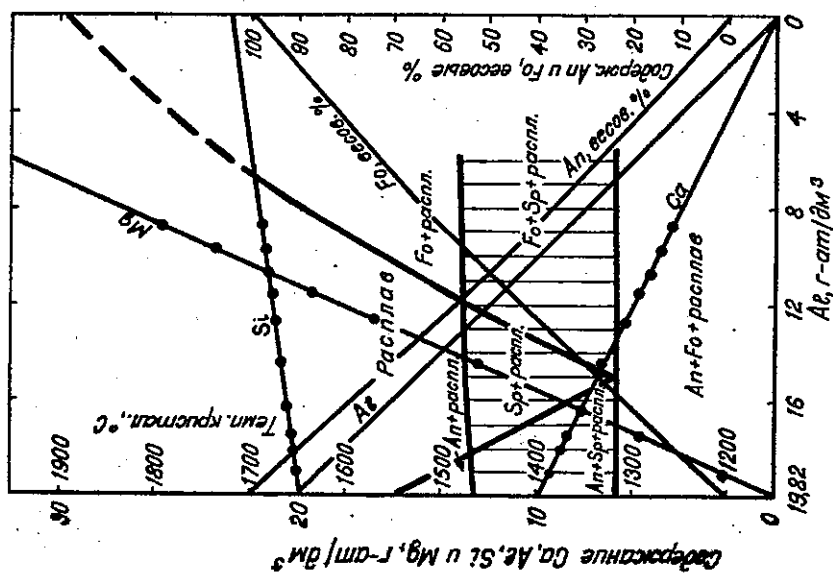
Одно из первых экспериментальных исследований сплавов применительно к геологии выполнено Н.Боуэном (Bowen, 1913). Цель его состояла в построении кривых ликвидуса и солидуса для плагиоклазов. Ввиду неболь-

шого различия молярных объемов анортита и альбита ($100,876$ и $99,935 \text{ см}^3$) существенного искажения кривых при учете молярных процентов Боуэн не допустил. В большинстве же случаев молярные (атомные) объемы исходных компонентов для сплавов резко различные. Поэтому учет весовых и молярных процентов приводит к сильно искаженным представлениям о результатах исследований. Наиболее же существенны дефекты программирования экспериментов, методы интерпретации и графического отражения получаемых результатов.

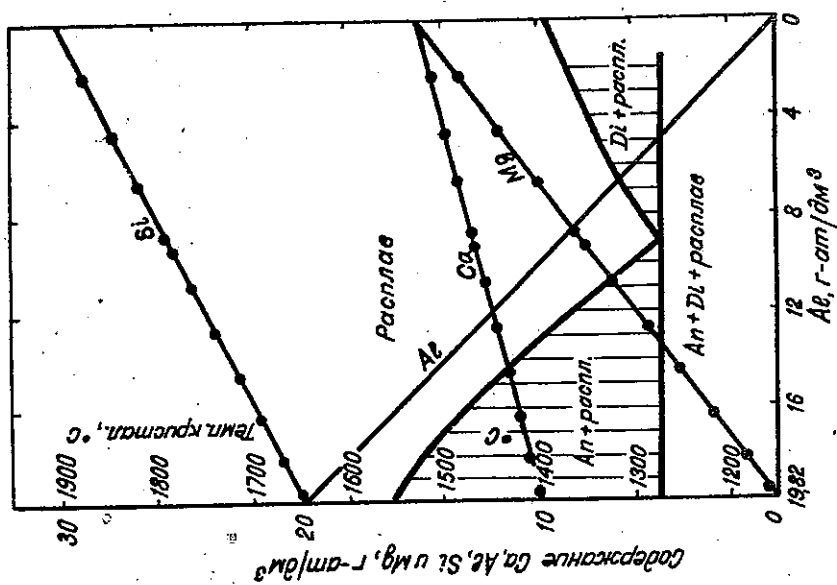
В литературе весьма часто упоминаются результаты исследований системы анортит-форстерит, выполненных О.Андерсеном (Andersen, 1915, табл.3), Е.Осборном и Д.Тэйтом (Osborn a. Tait, 1952, табл. I). Итоги пересчетов и обработки экспериментов отражены, как и у авторов, на прямоугольной диаграмме, но на оси абсцисс вместо весовых процентов показано содержание г-атом/ дм^3 алюминия, присутствующего в большинстве интересующих нас систем (рис. 12). Все точки, соответствующие содержаниям кальция, магния и кремния в единице объема смесей исходных компонентов расположились на прямых изменениях содержаний этих элементов при переходе от анортита дофорстерита. Конфигурация диаграммы, по сравнению с авторскими, изменилась незначительно, но на данном ее варианте четко видно, что по соотношениям весовых процентов анортита и форстерита практически никакие конкретные суждения не возможны. То же повторилось в остальных случаях, а поэтому на последующих рисунках содержания компонентов в весовых процентах не показаны.

Интересны результаты изучения Е.Осборном (Osborn, 1942, табл. 2) системы анортит-диопсид, которая одинакова с системой анортит-форстерит по комплексу элементов, но отличается от нее более высоким содержанием кальция и кремния и более низким - магния (рис. 13). Анортит кристаллизуется раньше диопсида до тех пор, пока в расплаве алюминий преобладает над магнием, а диопсид - наоборот. Высокое содержание кремния и кальция предопределяет невозможность кристаллизации форстерита и шпинели.

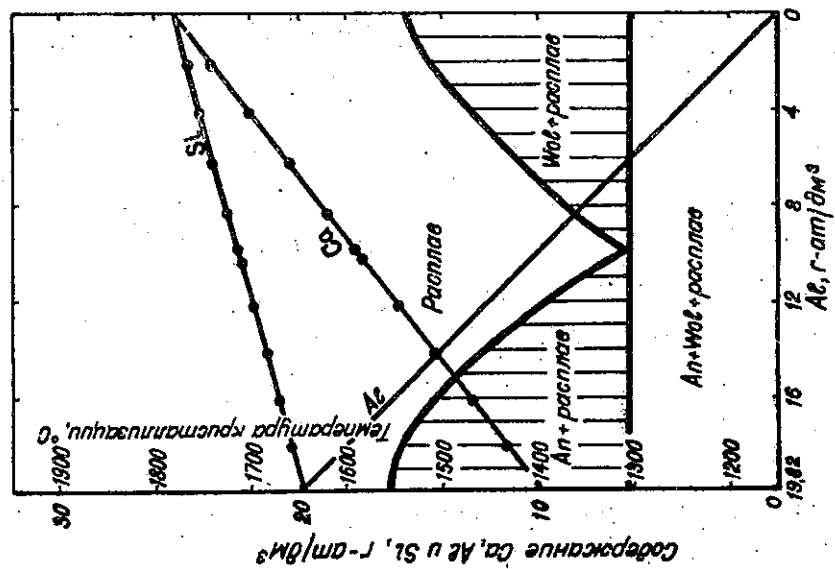
В системе анортит-волластонит, изученной Е.Осборном (Osborn, 1942, табл. I), в отличие от предыдущей, нет магния. Поэтому порядок кристаллизации минералов определяется соотношением содержаний в единице объема алюминия и кальция (рис. 14). Точка эвтектики соответствует равенству содержаний алюминия и остаточного от волластонита кальция. В данном случае наиболее наглядно подтверждается высказанное Ф.Ю.Левинсоном-Лессингом предположение, что "в кристаллизующейся магне минералы, вероятно, уже имеются в растворе готовыми, они не диссоциированы" (Левинсон-Лессинг, 1949, с. III). Судя по соотношению содержаний алюминия и кальция, кристаллизация волластонита должна начинаться гораздо раньше. Фактически же она начинается с преобладания волластонитовой молекулы над анортитовой. На рис. 12-14 видно, что в рассматриваемых системах кремний часто преобладает над другими элементами, но ни в одном случае кристаллизация кремнезема в свободном виде не зафиксирована. Вероятно, она возможна только за счет избыточного кремния после насыщения им всех возможных кремнийсодержащих силикатных минералов.



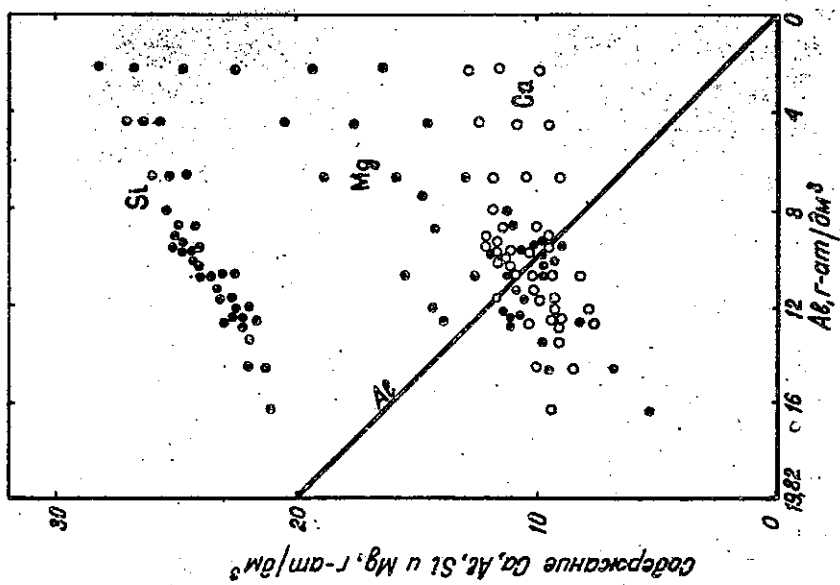
Р и с. 12. СИСТЕМА АНОРТИТ (Ан) - ФОРСТЕРИТ (Фo).
Sp - ШИНЕЛЬ



Р и с. 13. СИСТЕМА АНОРТИТ (Ан) - ДИОПСИД (Ди).



Р и с. 14. СИСТЕМА АНОРТИТ (An) - ВОЛЛАСТОНИТ (Wol)



Р и с. 15. СИСТЕМА АНОРТИТ-ФОРСТЕРИТ-ДИОПСИД

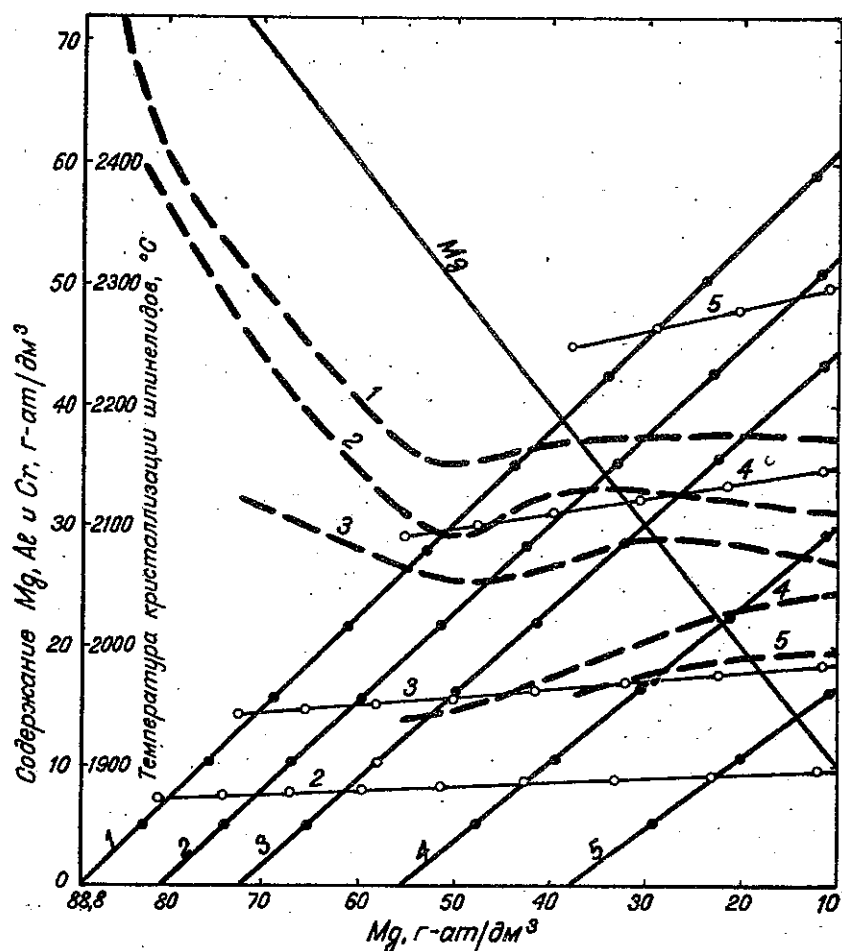
Весьма своеобразны результаты изучения системы анортит-форстерит-диопсид, выполненного Е. Осборном и Д. Тэйтом (1952, табл. 2, фиг. 5). По мнению авторов, эта система интересна тем, что анортит, форстерит и диопсид относятся к непрерывным изоморфным рядам минералов, а твердые растворы между ними не встречаются. Система принята тройной, а поэтому результаты 40 экспериментов отражены на треугольной диаграмме, в поле анортит-диопсид довольно равномерно покрытой точками, соответствующими сплавам с различным содержанием минералов в весовых процентах.

Наши пересчеты и построения (рис. 15) показали практически полную безрезультатность выполненной исследователями работы ввиду неверно запланированных экспериментов. Кальций присутствует в анортите и диопсиде, магний - в форстерите и диопсиде, а кремний - во всех трех минералах. За счет какого компонента введен в расплав тот или иной из них безразлично. Не учитывая это, Осборн и Тэйт исследовали не тройную систему, а четверную. Использовать результаты экспериментов невозможно при отражении их на любой диаграмме, так как в бесформенных "туманностях" разобраться трудно.

По тем же причинам можно лишь частично использовать результаты исследований большого количества сплавов "тройных" систем волластонит-диопсид-анортит (Osborn, 1942, табл. 3), анортит-форстерит-кварц (Anderson, 1915, табл. 4), анортит - окись алюминия - закись железа (Schairer, 1942, табл. 3) и многих других.

В. Вилд и В. Ризс (Wilde a. Rees, 1948), в отличие от большинства исследователей, изучили тройную систему, в которой исходные компоненты представлены только окислами (MgO , Al_2O_3 и Cr_2O_3). Ввиду большого различия молярных весов данных окисей учет их в весовых процентах внес серьезную неточность в интерпретацию результатов экспериментов. Неудачен и набор исходных смесей, которые составлялись с учетом равномерного заполнения соответствующими точками треугольной диаграммы. Графическое отражение примерно половины итогов пересчетов результатов экспериментов показывает, что при переходе от чистой окиси магния с 88,8 г-ат/дм³ магния к шпинелидам с высоким содержанием алюминия и хрома вначале происходит понижение, а затем выравнивание температур плавления (кристаллизации) минералов (рис. 16). Одновременно видно непрерывное изоморфное взаимозамещение хрома и алюминия, причем повышение содержания алюминия сопровождается понижением температуры плавления минералов. Все эти данные можно было получить при гораздо меньшем количестве экспериментов. Треугольная диаграмма с успехом заменяется более наглядной прямоугольной.

Как видно, методы построения диаграмм состояния поликомпонентных систем, так же как бинарных систем, продуманы явно недостаточно. Необходимость построения трех- и четырехугольных диаграмм весьма сомнительна. Не исключено, что их практически во всех случаях можно заменить более простыми и наглядными прямоугольными диаграммами. Ранее показано, что нельзя при графических построениях отражать состав любой системы в молярных (атомных) процентах и долях. Приведенные примеры свидетельствуют, что



Р и с. 16. СИСТЕМА ОКИСЬ МАГНИЯ - ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ - ОКИСЬ ХРОМА
(точки черные - содержание хрома, кружки не залитые - содержа-
ние алюминия; 1-5 - серии опытов).

пользоваться весовыми процентами, особенно без учета содержаний одина-
ковых элементов в разных компонентах смесей для сплавов, вообще недопу-
стимо. Учет атомно- или молярно-объемных процентов, по нашему мнению,
должен серьезно повысить результативность экспериментальных исследова-
ний и избавить их от весьма существенных недостатков.

ВЫВОДЫ

Вынужденная ревизия современных методов изучения взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых неорганических веществ привела к следующему основному выводу: строение и свойства любого кристаллического неорганического вещества определяются содержанием атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами при заданных условиях. Из него вытекает целый ряд весьма существенных положений и рекомендаций.

Атомные и молярные термодинамические константы, соответствующие одинаковому количеству атомов или молекул, но разным весам и объемам веществ, термические (термодинамические) свойства кристаллических веществ не отражают. Термические свойства кристаллических веществ объемные и имеют точно такое же соотношение с атомными (молярными) термодинамическими константами, как плотности веществ с г-атомами (молями). Они могут определяться непосредственно, путем деления атомных (молярных) констант на атомные (молярные) объемы или путем умножения удельных констант на плотности веществ. Химико-термодинамические расчеты на основе атомных (молярных) термодинамических констант, без учета объемов кристаллических веществ, не оправданы.

В процессе исследований выявлено, что стандартные объемные теплоемкости и энтропии простых кристаллических веществ изменяются периодически, в соответствии с периодическим изменением содержания атомов в единице объема. У сложных кристаллических веществ, вследствие разного количественного соотношения катионов и анионов и различия энергетических свойств анионов, периодичность изменения термических свойств (плотностей и др.) сильно затухает.

На примере полиморфных веществ видно, что при изменении интенсивных термодинамических параметров (заданных условий) термические свойства веществ изменяются в соответствии с изменением объемов, взаиморасположения, характера связи и содержания атомов (молекул) в единице объема. Сопоставление атомных (молярных) констант эти явления не вскрывает. Непосредственные взаимосвязи, взаимозависимости и взаимообусловленности переменных строения и свойств полиморфных веществ с неизменным составом в атомных (молярных) и весовых процентах отсутствуют.

Предварительное изучение энергетики эндогенных геологических процессов показало, что непосредственное использование для этой цели атомных (молярных) термодинамических констант невозможно. При учете объемных атомных и молярных термических свойств простых и сложных веществ подтвердилось большинство существующих представлений, сложившихся в итоге многовековых исследований. Одновременно наметилась возможность существенно углубить процесс познания недоступных для непосредственного наблюдения внутриземных явлений, в том числе дифференциации веществ, образования

магматических пород и магматогенных месторождений.

Расшифровка взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых растворов замещения выявила ряд ошибочных теоретических предпосылок. Поиски взаимозависимостей их строения и свойств с составом в атомных (мольных) и весовых процентах бесперспективны. При обычном различии атомных (молярных) объемов соотношения состава, строения и свойств твердых растворов всегда отстраиваются криволинейными. Аддитивные строение и свойства их искусственно переводятся в неаддитивные. Учет содержания атомов (молекул) в единице объема должен обеспечить радикальную рационализацию изучения твердых растворов, в том числе сплавов.

Термодинамика твердых растворов осложнена совокупностью двух отрицательных факторов: использованием при расчетах атомных (молярных) термодинамических констант, без учета объемов, и отражением состава растворов в атомных (мольных) процентах или долях.

Совершенно не оправданы статистические методы, в том числе с применением ЭВМ, поисков зависимостей строения и свойств твердых веществ с их составом в атомных (мольных) или весовых процентах. Истинные корреляционные взаимозависимости строения и свойств кристаллических веществ возможны только с содержаниями атомов (молекул) в единице объема, их строением и свойствами.

Главная причина создавшегося неудовлетворительного положения заключена в том, что многие представления не согласованы с основными положениями материалистической диалектики, а поэтому стихийно примыкают к метафизике. Чувствуется, что преклонение перед достижениями атомной физики ослабило внимание к твердым веществам. Не случайно забыто положение Д.И. Менделеева о необходимости периодического изменения свойств не только элементов (атомов), но и слагаемых ими веществ.

Выполненные исследования, потребовавшие колоссальных напряжений и выдержки, свидетельствуют, что изучение взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых веществ можно сделать более простым и результативным. Но это под силу только большому коллективу исследователей разной специализации.

Литература

- Б а з а р о в И.П. Термодинамика. Физматгиз, М., 1961.
Б а р р е т т Ч.С. Структура металлов. Металлургиздат, М., 1948.
Б е л о в Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.
Б е т е х т и н А.Г. Минералогия. Госгеолгиздат, М., 1950.

- Б о ж и й Г.Б. Кристаллохимия. "Наука", М., 1971.
- Б о р н М. Атомная физика. "Мир", М., 1970.
- Б о ч в а р А.А. Металловедение. Металлургиздат, М., 1956.
- В е й н и к А.И. Термодинамика. "Высш. школа", Минск, 1968.
- В е р я т и н У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. "Атомиздат", М., 1965.
- Г а р р е л с Р.М., К р а й с т Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. "Мир", М., 1968.
- Г л и н к а Н.Л. Общая химия. "Химия", Ленингр. отд., 1973.
- Г у р в и ч Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, I-II. Изд. АН СССР, М., 1962.
- Д и р У.А., Х а у и Р.А., З у с м а н Дж. Породообразующие минералы, I-5. "Мир", М., 1965-1966.
- Д у д а р е в А.Н. и др. Теплообмен в магматогенных процессах. "Наука", Новосиби., 1972.
- Е л и с е е в Э.Н. Рентгенометрическое изучение минералов ряда форстерит-фаялит. "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1957, вып. 6.
- Е л и с е е в Э.Н. Новые данные о кристаллической структуре оливина. "Кристаллография", т. 3, 1958, вып. 2.
- Е л и с е е в Э.Н., К а в а з и д и н Г.И. и Ю д и н Б.А. Оливин в ультраосновных и основных породах Кольского полуострова. Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., вып. 2, 1960, № 12.
- И д а н о в Г.С. Физика твердого тела. Изд. Моск. ун-та, 1961.
- З е м а н И. Кристаллохимия. "Мир", М., 1969.
- И с и х а р а А. Статистическая физика. "Мир", М., 1973.
- К а р а п е т ь я н ц М.Х. Химическая термодинамика. Госхимтехиздат, М.-Л-д, 1958.
- К а р а п е т ь я н ц М.Х., К а р а п е т ь я н ц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1968.
- К а р п о в И.К., К и с е л е в А.И., Л е т н и к о в Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Изд. Сиб. отд. АН СССР, Иркутск, 1971.
- К и р к и н с к и й В.А. и Я р о ш е в с к и й А.А. Физико-химический аспект изоморфизма. "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1967, вып. 5.
- К е д р о в Б.М. Философский анализ первых трудов Д.И. Менделеева о периодическом законе. Изд. АН СССР, 1959.
- К е д р о в Б.М. О теории научного открытия. В сб. Научное творчество. "Наука", М., 1969.
- К е д р о в Б.М., Т р и ф о н о в Д.Н. О современных проблемах периодической системы. "Атомиздат", М., 1974.
- К о б з а р ь П.Н. Метасоматоз на магнетитовых месторождениях Тургайского прогиба. Изд. КазИМСа, Алма-Ата, 1966.
- К о б з а р ь П.Н. Рациональный пересчет результатов химических анализов минералов, пород и руд. "Вестн. АН КазССР", 1972, № 1 (321).

- Кобзарь П.Н., Колотилов Л.И. и др. Закономерности размещения и образования магнетитовых и хромитовых месторождений Мугоджар и Тургайского прогиба. Изд. КазИМСа, Алма-Ата, 1968.
- Костов И. Кристаллография. "Мир", М., 1965.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. "Мир", М., 1971.
- Крестовников А.Н. и Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. "Металлургия", М., 1978.
- Кубо Р. Термодинамика. "Мир", М., 1970.
- Лазаренков Б.Г. О теплотах охлаждения и кристаллизации интрузий на разных глубинах. "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1967, вып. 8.
- Лазаренко Е.К. и Квитко И.С. О минералогической номенклатуре и терминологии. "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1972, вып. 4.
- Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. Ленингр. ун-та, 1957.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Исследования по теоретической петрографии в связи с изучением изверженных пород Центрального Кавказа. Избр. труды, I. Изд. АН СССР, 1949.
- Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. "Недра", М., 1965.
- Маракушев А.А. Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах. В сб. Очерки физико-химической петрологии, I, "Наука", М., 1969.
- Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. "Мир", М., 1964.
- Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Изд. АН Венгрии, Будапешт, 1969.
- Некрасов Б.В. Курс общей химии. Госхимиздат, М.-Л.-д, 1952.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии, I-2. "Химия", М., 1974.
- Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию; подупроводников. "Высшая школа", М., 1968.
- От Комиссии по новым минералам Всесоюзного минералогического общества (По поводу дискуссии о минералогической номенклатуре). "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1969, вып. 4.
- Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. "Химия", Ленингр. отд., 1974.
- Перчук Л.Л. Равновесия порообразующих минералов. "Наука", М., 1970.
- Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. "Наука", М., 1973.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. "Научная думка", Киев, 1966.
- Полняк Л. Общая химия. "Мир", М., 1974.
- Ремиз Г. Курс неорганической химии, I. "Мир", М., 1972.
- Роби Р.А. и др. Структурно-кристаллографическая характеристика, молярные объемы и плотности минералов. В кн. Справочник физических констант горных пород. "Мир", М., 1969.

- С а л ь д а у Э.П. Зависимость между показателями преломления, размерами элементарной ячейки и составом в изоморфном ряду форстерит-фаялит. "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1959, вып. 3.
- С а м с о н о в Г.В. и др. Физико-химические свойства элементов (справочник). "Наукова думка", Киев, 1965.
- С а т у р и н А.Н., С а т у р и н а Т.А., Ш е с т а к о в Ю.Г. О взаимозависимости параметров кристаллической решетки и степени железистости оливинов. ДАН СССР, 197, 1971, № 5.
- С и в е р т с е н Д.М., Н и к о л ь с о н М.Е. Структура и свойства твердых растворов. "Металлургия", М., 1964.
- С о л ь к о в В.К. Введение в химическую термодинамику. "Химия", М., 1974.
- Справочник химика, I-II. "Химия", Ленингр. отд., 1971.
- Термические константы веществ, I-III. Изд. АН СССР, 1965-1974.
- У л ь х Г. Химическая термодинамика. Госхимиздат, Ленингр. отд., 1933.
- У р у с о в В.С. Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещения (изоморфных смесей). В сб. Проблемы изом. замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
- У р у с о в В.С. Изоморфная смешимость в многокомпонентных системах. "Геохимия", 1972, № 13.
- Ф а й ф У.С. Введение в геохимию твердого тела. "Мир", М., 1967.
- Ф е р х у г е н Дж. и др. Земля. Введение в общую геологию, I. "Мир", М., 1974.
- Физический энциклопедический словарь, I-5. "Сов. энциклопедия", М., 1960-1966.
- Ф р а н к - К а м е н е ц к и й Д.А. Образование химических элементов в недрах звезд. "Знание", М., 1959.
- Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В.А. Информация о сессии Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (Англия, 1966г.). "Зап. Всес. минерал. о-ва", 1967, вып. 2.
- Ш и п у л и н Ф.К. Об энергии интрузивных процессов. В сб. Пробл. петрологии и генетической минералогии, I. "Наука", М., 1969.
- Ш о у Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. "Недра", Л-д, 1969.
- Ш т е й н б е р г С.С. Металловедение. Metallurgizdat, Свердловск, 1961.
- Э в е р е т Д. Введение в химическую термодинамику. ИЛ, М., 1963.
- A n d e r s e n O. The system anorthite - forsterite - silica. Am. Journ. sci., 4 ser., v. 39, 1915, p. 407-454.
- B l o s s F.D. Relationship between density and composition in mol per cent for some solid solution series. Am. mineral., v. 37, 1952, NN 11 a. 12.
- B o w e n N. L. The melting phenomena of the plagioclase feldspars. Am. Journ. sci., 4 ser., v. 35, art. 49, 1913.
- D e e r W.A. and W a g e r L.R. Olivines from the Skaergaard intra-

- sion, Kangerdlugssuak, East Greenland. *Am. mineral.*, v. 24, 1939, № 1.
- Heckroodt R.O. An X-ray method for the determination of olivine. *Trans. geol. soc. South Africa*, 61, 1958.
- Jahanbaggio C. X-ray diffraction study of olivine solid solution series. *Am. mineral.*, v. 54, 1969, № 1-2.
- Orville P.M. Unit - cell parameters of the microcline - low albite and the sanidine - high albite solid solution series. *Am. mineral.*, v. 52, 1967, № 1 a. 2.
- Osborn E.F. The system CaSiO_3 - diopside - anorthite. *Am. Journ. sci.*, Nov. 1942.
- Osborn E.F. and Tait D.B. The system diopside - forsterite - anorthite. *Am. Journ. sci.*, Bowen vol., p.2, 1952.
- Polder vaart A. Correlation of physical properties and chemical composition of the plagioclase, olivine and orthopyroxene series. *Am. mineral.*, v. 35, 1950, № 11 a. 12.
- Ramberg H., De Vore G. The distribution of Fe^{++} and Mg^{++} in coexisting olivines and pyroxenes. *Journ. of geol.*, v. 59, 1951, № 3.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K (25°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. Washington, 1968.
- Schairer J.F. The system $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: 1, results of quenching experiments on five joins. *Journ. of the Am. ceramic society*, v. 25, 1942, № 10.
- Vegard L. und Dale H. Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen. *Zeitschr. f. Krist.*, v. 67, 1928, 148-162.
- Vegard L. Investigations into the structure and properties of solid matter with the help of X-rays. *Skrifter utgitt av det norske videnskaps - akademi*, 1, Oslo, 1947.
- Wilde W.T. and Rees W.J. The ternary system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. *Trans. of the British ceramic soc.*, v. 42, 1943, № 7.
- Yoder H.S. and Saha T. G. Olivine X-ray determinative curve. *Am. mineral.*, v. 42, 1957, № 7 a. 8.
- Zen E-an. Validity of "Vegard's law". *Am. mineral.*, v. 41, 1956, № 5 a. 6.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	3
ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	3
Справочные сведения	4
Критический анализ общепринятых методов термодинамических ис- следований и его следствия	8
О взаимозависимости термических свойств твердых неорганических веществ и химических связей атомов	17
Трактовка периодического закона применительно к твердым неор- ганическим веществам	19
Предварительные выводы	21
Использование объемных термических свойств неорганических ве- ществ при расфировке энергетики эндогенных геологических процессов	22
Обобщение и рекомендации	33
ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ	35
Взаимозависимости состава, строения и свойств оливинов	35
Взаимозависимости состава и строения некоторых сплавов	54
Термодинамика твердых растворов	58
Экскурс в кристаллохимию	59
Обобщение и рекомендации	60
ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	62
ВЫВОДЫ	68
Литература	69

Павел Николаевич Кобзарь
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(Методические рекомендации)

Ответственный за выпуск Г.Х.Гильмутдинов

Редактор Р.Н.М а й р и н а
Технический редактор С.П.Г е л л е р

Подписано к печати 6.01.1975	УГ 07612
формат 70 x 90 1/16	Печати. л. 4,75
Тираж 1000 экз.	Уч.-изд.л. 5,00
	Цена 40 коп.
	Заказ № 178

Отпечатано на ротационной ОНТИ КазНИМСа.
г.Алма-Ата, К.Маркса 105