

关于结晶粘土矿物“Hofmann 结构” 图示的不同见解*

汤向东 陈建勋 张慎举

(河南省商丘农业学校)

DIFFERENT OPINIONS ON DIAGRAMMATIC SKETCH OF “HOFMANN STRUCTURE” OF CRYSTALLINE CLAYS

Tang Xiangdong, Chen Jianxun and Zhang Shenju
(Shangqiu Agricultural Institute, Henan Province)

一、“Hofmann 结构”^[5]图示及存在问题

国内外大部分《土壤学》教材中,有关 1:1 型、2:1 型结晶粘土矿物的结构图示^[2,6-8]都沿用了“Hofmann 结构”图示^[5],用以说明结晶铝硅酸盐矿物 Si-O、Al-O 之间的结构关系。该结构图示是“根据正负价总和相等,从而知道在所画的单位晶胞里所有原子价都已饱和”^[5]为依据绘出来的。兰梦九的《土壤物理学》^[9]一书曾引用了“Hofmann 结构”图示(见图 1)。

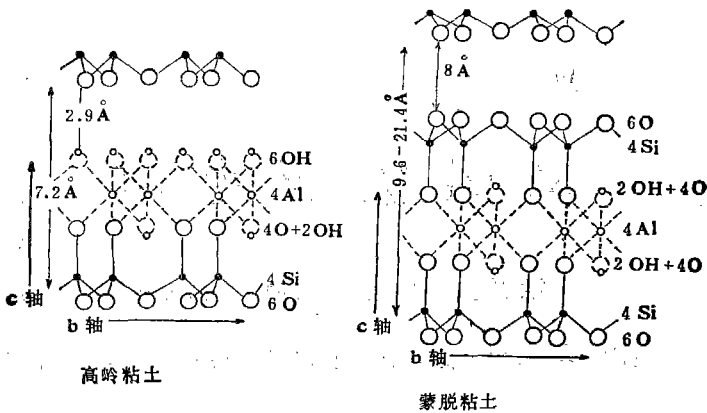


图 1 高岭粘土 $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})$ 和蒙脱粘土 $((OH)_2Al_2Si_4O_{20} \cdot H_2O)$ 构造

* 本文承蒙黄瑞采教授,许冀泉、鲁如坤研究员,张景略教授斧正,谨致谢忱。

近 30 年来,在中外土壤学、矿物学专著及教材中,有关结晶、粘土矿物结构图示,虽对“Hofmann 结构”图示作了不同形式的修改,但却未明确指出“Hofmann 结构”图示中关于 Si-O、Al-O 连接方式上的不全面性问题。笔者发现:“Hofmann 结构”图示只注意了构成结晶矿物的离子正负价的饱和方面,但忽视了反映 1:1 型、2:1 型矿物的理想结构的真实性一面。

二、对“Hofmann 结构”图示中硅氧四面体片结构连接方式的不同见解

在一些《土壤学》教材中^[2],把“Hofmann 结构”图分解为硅氧四面体片与铝氧八面体片,借以说明 Si-O、Al-O 之间的结构连接方式。图 2、3^[2] 分别示意硅氧四面体片的俯视与侧视图。图 3 中很明显地示意出相邻的两个 Si^{4+} 在底面 O^{2-} 层中共用了两个 O^{2-} , 这种共用连接方式只能从正负价平衡的理论可讲得通,但是,在实际的硅氧四面体片中是不可能存在的连接方式。目前都公认硅氧四面体是通过共用底面顶角 O^{2-} 构成具有六角形网孔结构的四面体片的,即象图 2 所示的硅氧片俯视图是正确的理想结构,那么在图 2 中是无法找到相邻的两个 Si^{4+} 在底面上共用两个 O^{2-} 的情况的。相邻的两个 Si^{4+} 之间只能共用一个 O^{2-} , 也必须共用一个 -1 才能连接成具有六角形网孔结构的四面体片。图 3 既然是图 2 的示意图,就应该示意出四面体片的结构实质,而不能只考虑离子间正负价的饱和就采用图 3 的共用连接方式。依据 Pauling 关于粘土层状结构的一般原理^[3],图 3 反映的两个四面体中的 Si^{4+} 共用两个作为顶点的 O^{2-} , 就等于这两个四面体共用了一条棱,这种结构由于两个 Si^{4+} 相距太近而产生较大的斥力,结构体处于很

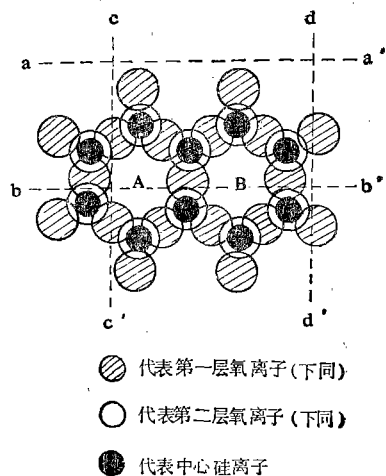


图 2 硅四面体在平面上相互连接成硅层的图形(图中 A、B 均为由六个氧离子所构成的晶穴)

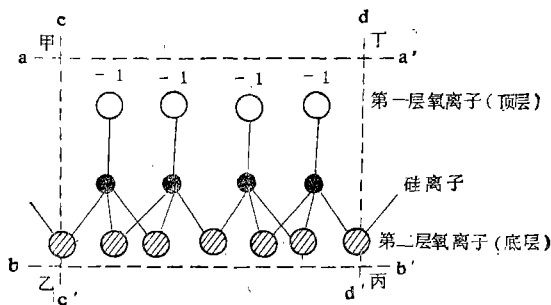


图 3 由硅四面体连成的四面体层(或称硅氧片层 $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$) 的简单图示法

不稳定状态,在四面体连接成的硅氧片中是不可能存在这种结构形式的。从制图学的原理出发,既然图 2 中 aa'、bb'、cc'、dd' 四条线所划出来的方框内,包括四个完整的顶面 O^{-2} 、四个完整的中心 Si^{+4} 和五个完整的底面 O^{-2} 以及四个均为半个的底面 O^{-2} (可并为两个完整的底面 O^{-2}), 而图 3 的四条线框内仍是这几个离子,只是从侧面透视投影,离子间用连线表示相互结合的关系。图 3 底面上的七个 O^{-2} 是不会重叠在一起的, 故不能采用图 3 表示 Si-O 共用连接方式。图 3 示意的结构形式若按制图原则恢复成俯视图时,只能如图 4 所示,这种结构不仅否定了四面体片的六角形网孔结构,同时也否定了四面体结构。因为在同一平面上,无论如何也不可能在距离仅为 $\frac{2r}{\sqrt{3}}$ ^[4] 的距离内,贴切地并列覆盖上

两个半径均为 r 的顶面 O^{-2} 的。既然图 3 是“Hofmann 结构”图中硅氧四面体片示意图,可见其不能全面地、准确地反映四面体片的理想结构状况。笔者设计的图 5 示意理想的硅氧四面体片结构更为全面和准确些。图 5 不仅满足了正负价的饱和,同时也正确地反映了四面体片的理想结构连接方式。图 5 底面上没有共用的 O^{-2} 实际上是与框外没有上图的 Si^{+4} 共用,故用虚线。

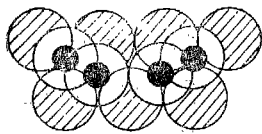


图 4 硅氧片层俯视图

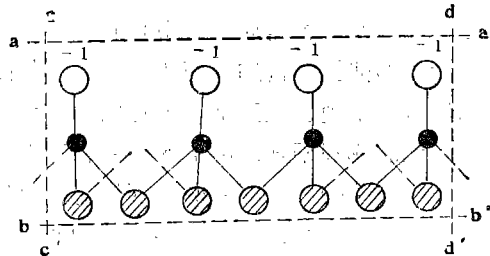


图 5 硅氧四面体片侧视图

三、对“Hofmann 结构”图示中铝氧八面体片结构连接方式的意见

有的教材用图 6、图 7^[2] 分别表示铝氧八面体片的俯视与侧视图。图 6 有误,因为构成铝八面体片的上、下具有密实结构的两个 O^{-2} 面是旋转 60 度堆叠在一起的,故上下 O^{-2} 面不可能像图 6 所示的排在一条直线上。正确的铝氧八面体片俯视图应如图 8 所示。从图 8 可清楚看出,相邻的两个 Al^{+3} 在同一 O^{-2} 面上是不可能共用两个 O^{-2} 的,这是因为具有密实结构的两个 O^{-2} 面,旋转 60 度堆叠时,所构成的正八面体中心空穴才是 Al^{+3} 填充的位置,而与八面体空穴伴生的四面体空穴是不能填充 Al^{+3} 和其它任何阳离子的。所以,八面体片中相邻的两个中心 Al^{+3} 在同一 O^{-2} 面上,只能共用一个 O^{-2} ,决不可能共用两个 O^{-2} ,图 7 所示意的八面体片共用连接方式显然是不符合铝氧八面体片实际结构的。若按图 7 的连接关系恢复成俯视图时,只能如图 9 所示,如此填充既不能构成理想的四面体,更不能构成八面体。故不论是二八或三八面体片中,都不会有此种连接

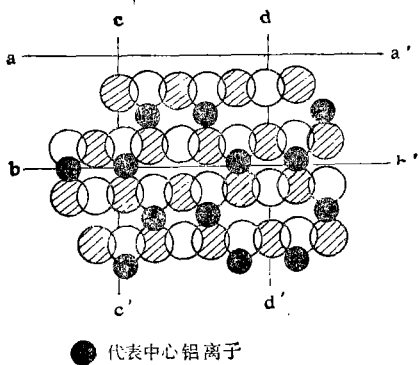


图 6 铝八面体在平面上相互连接成铝层的图形

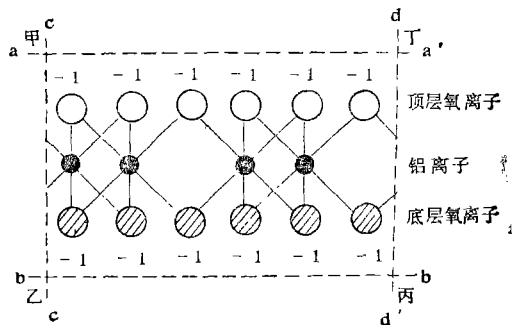


图 7 由铝八面体连成的铝氧八面体层 (或称水铝片层 $Al_2O_5 \cdot 3H_2O$) 的简单图示法

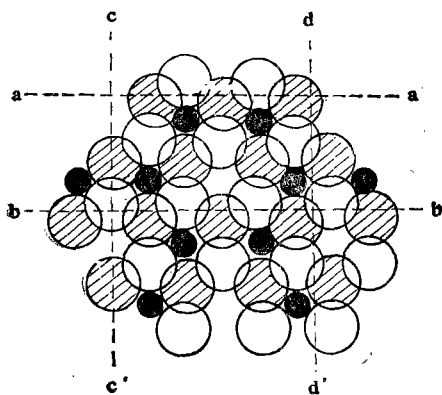


图 8 正确的铝氧八面体片俯视图

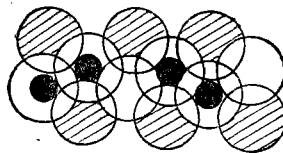


图 9 水铝片层俯视图

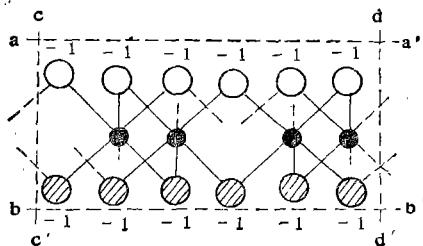


图 10 铝氧八面体片侧视图

方式。因此，“Hofmann 结构”图中的铝氧八面体片同四面体片的连接方式一样不能全面地、准确地反映八面体片的理想结构。笔者设计用图 10 表示的共用连接方式比较合适。

“Hofmann 结构”图示显然在 Si-O、Al-O 的共用连接方式上不能全面、准确地反映 1:1、2:1 型矿物的理想结构。笔者认为应采用图 11、12 分别示意 1:1、2:1 型矿物的理想结构较为准确。

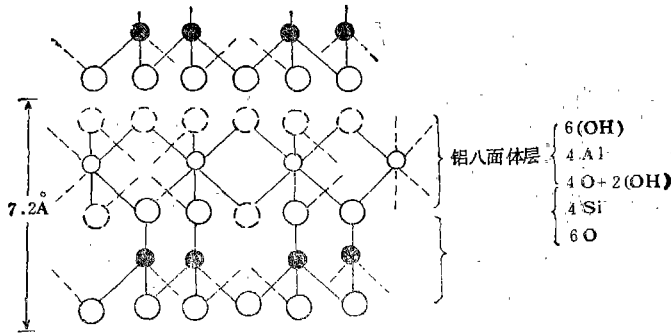


图 11 1:1 型结晶粘土矿物结构图

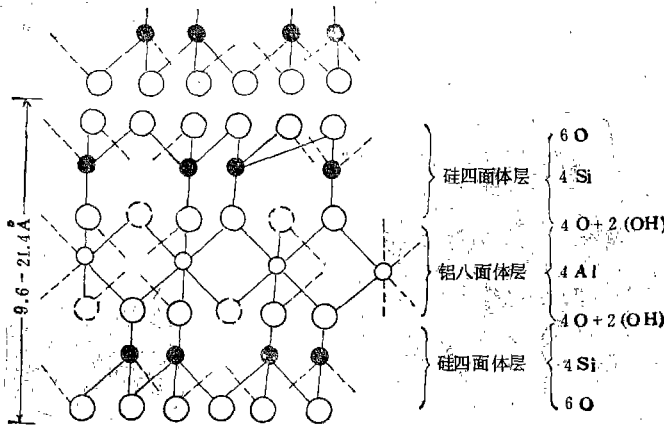


图 12 2:1 型结晶粘土矿物结构图

四、建 议

目前欧美、日本等国不少有关结晶粘土矿物结构图示,已采用模型照片或立体图示^{16,17}取代了传统的“Hofmann 结构”图示。国内学者亦有采用立体结构图示^{13,14}的。模型照片与立体图示都可给读者以更强的立体结构感,从而收到良好的理解效果。建议国内土壤学教材也能采用。

参 考 文 献

- [1] 兰梦九, 1953: 土壤物理学, 35—36 页, 中华书局出版。
- [2] 朱祖祥, 1983: 土壤学(上册), 27—29 页, 农业出版社。
- [3] 熊毅、许冀泉, 1985: 土壤胶体(第一册), 63—77 页, 科学出版社。
- [4] 周公度, 1982: 无机结构化学(第十一卷), 422—424 页, 科学出版社。
- [5] H. 范·奥尔芬(许冀泉等译), 1982: 粘土胶体化学导论, 57—64 页, 农业出版社。
- [6] H. D. 福斯(唐耀先等译), 1984: 土壤科学原理, 146—151 页, 农业出版社。
- [7] E. W. 腊塞尔(谭世文等译), 1979: 土壤条件与植物生长, 59—61 页, 科学出版社。
- [8] Roy L. Donahue, et al, 1983: soils, An Introduction to Soils and Plant Growth, pp. 89—92.