

А. С. ПОВАРЕННЫХ

О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МИНЕРАЛАХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 I 1956)

Еще сравнительно не так давно господствовало убеждение, что подавляющее большинство минеральных видов представляет собой ионные соединения, и лишь редкими исключениями среди них казались благородные металлы и относимые к ковалентным соединениям алмаз, сфалерит, кераргирит, сера и некоторые другие.

В последние два десятилетия вопрос о состоянии химической связи в соединениях значительно продвинулся вперед. Было показано (4), что между ионной и ковалентной связями существуют промежуточные ступени, постепенные переходы, хотя теоретические обоснования этого положения, исходящие из концепции резонанса, были оторваны от реальности и зашли в тупик.

Наличие переходов между связями подтверждается, как будто и расчетами электронной плотности в различных соединениях (1,7). Наилучшим свидетельством этому служат также и сами свойства соединений, изменяющиеся более или менее постепенно. Все это позволяет нам рассматривать большинство минералов как ионно-ковалентные соединения, часть которых очень близка к чисто ионным веществам, тогда как главная их масса имеет какое-то промежуточное состояние связи.

Приближение связи к тому или другому предельному типу зависит от степени химической противоположности взаимодействующих элементов, мерой которой является электроотрицательность атомов.

Электроотрицательность любого элемента (для соответствующего валентного состояния) может быть вычислена при помощи формулы: $E = \frac{I_m}{n} + F$, где I_m — потенциал ионизации атома до соответствующего валентного состояния в ккал/г-ат; n — валентность; F — сродство к электрону в ккал/г-ат (имеет существенное значение только для элементов IV, V, VI и VII групп).

Вычисленные по этой формуле значения электроотрицательностей важнейших элементов представлены в табл. 1. Сопоставление их с соответствующими данными Л. Паулинга (4) и Б. В. Некрасова (2) показывает в общем достаточно хорошее совпадение, несмотря на то, что последние вычислены несколькими иными способами и данные по электроотрицательности переходных элементов у них отсутствуют. Величины последних, приведенные в статье Файфа (8) из вычислений Гейссинского, представляются завышенными, так как получены, вероятно, менее точным способом (повидимому, из теплот образования), хотя и в наших подсчетах не учитывалось, например, влияние холостых d -электронов.

Чем выше разность электроотрицательностей атомов двух взаимодействующих элементов, тем сильнее выражена тенденция к перетягиванию одним из них (более электроотрицательным) электронов у другого, вплоть до образования типичных ионных связей между ними (например, CsF, RbF и др). С уменьшением разности электроотрицательностей взаимодействующих элементов все большую роль начинает играть ковалентная связь, осуществляемая попарным объединением атомами валентных электронов,

достигающая предела в гомоатомных соединениях (например, в алмазе, кремнии, сере и т. п.).

Переход от одного типа связи к другому, как видно и из различных численных значений электроотрицательностей элементов, происходит непрерывно-прерывистым образом, подобно тому, как изменяются свойства элементов в таблице Менделеева по группам и периодам.

Таблица 1
Электроотрицательности элементов*

Элемент	Элек-троотр. в ккал/г-ат	Элемент	Элек-троотр. в ккал/г-ат	Элемент	Элек-троотр. в ккал/г-ат	Элемент	Элек-троотр. в ккал/г-ат
H	328	Ti +4	260	As +5	305	Cs	89
Li	125	Ti +3	220	As +3	220	Ba	115
Be	210	V +5	315	Se	355	La	147
B	290	V +3	235	Br	425	Ce +3	(150)
C	380	Cr +6	370	Rb	97	Ce +4	190
N	460	Cr +3	250	Sr	125	Ta +5	(215)
O	530	Mn +4	310	Y	160	W +6	(245)
F	605	Mn +3	260	Zr	200	Re +7	260
Na	118	Mn +2	170	Nb +5	240	Pt +2	200
Mg	174	Fe +3	245	Mo +6	275	Au +1	212
Al	220	Fe +2	185	Ag +1	175	Hg +2	215
Si	270	Co +2	200	Cd	195	Tl +3	230
P	320	Ni +2	220	In	215	Tl +1	140
S	385	Cu +2	235	Sn +4	235	Pb +4	245
Cl	455	Cu +1	177	Sb +5	265	Pb +2	170
K	100	Zn	208	Sb +3	195	Bi +3	195
Ca	137	Ga	235	Te	315	Th +4	(165)
Sc	200	Ge	265	J	375	U +4	(195)

* В скобках стоят цифры, полученные путем экстраполяции (5).

Для бинарных соединений предлагается кривая зависимости (см. рис. 1) между разностью электроотрицательностей и степенью ковалентности (ионности) связей*. Она построена путем использования эмпирических данных о степени ионности связи в таких соединениях, как AsH₃, HJ, HBr, HCl, H₂O для которых, соответственно, указываются следующие значения: 1, 5, 12, 17 и 33% (3, 4). Кроме того, на основе данных расчета электронной плотности SiO₂ (6) и NaCl (1, 7) установлена степень ионности связи в последних, равная, соответственно, 48 и 68 %.

К сожалению, большая часть этих цифр, являющихся опорными точками предлагаемой кривой, не может претендовать на значительную

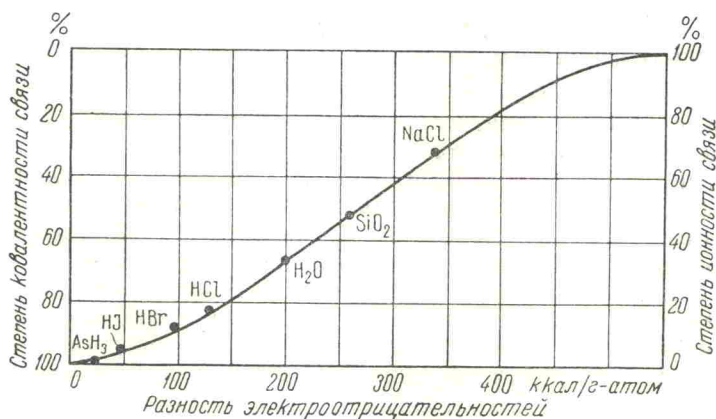


Рис. 1

точность, причем считают, что они завышены (10) и кривая дает преувеличение доли ионной связи (9), хотя недавно Уорхёрст (11) для некоторых из них (HCl, HBr и HJ) подтвердил, в основном, принятые нами значения.

* Кривая рис. 1 существенно отличается от кривой Паулинга (4) как по своему наклону, так и тем, что она полностью охватывает область от предельно ковалентных до предельно ионных соединений.