

Из данных табл. 1 вытекает, что кристаллы с существенно ковалентным состоянием связи являются более твердыми, чем те, в которых преобладает связь ионная. Причем относительная разница возрастает с увеличением валентности составляющих атомов и уменьшением межатомных расстояний (различие в твердости MgO и BeS несколько сглажено за счет снижения координационного числа Be).

Приблизительные расчеты показывают, что для минералов, построенных из двухвалентных элементов изменение состояния связи на 50% сопровождается следующими изменениями твердости: 1) при межатомных расстояниях 2,50—2,80 Å — на 1 балл; 2) при межатомных расстояниях 2,10—2,50 Å — на 1,5—2 балла шкалы Мооса. Разумеется, что для минералов со структурами координационного типа, состоящих из трех- и четырехвалентных элементов такое изменение должно быть соответственно еще более значительным.

Это действие состояния связи на твердость минералов и кристаллов проявляется всегда и накладывается на действие всех других определяющих твердость факторов. Так, например, повышение твердости кристаллов с увеличением валентности составляющих катионов несомненно

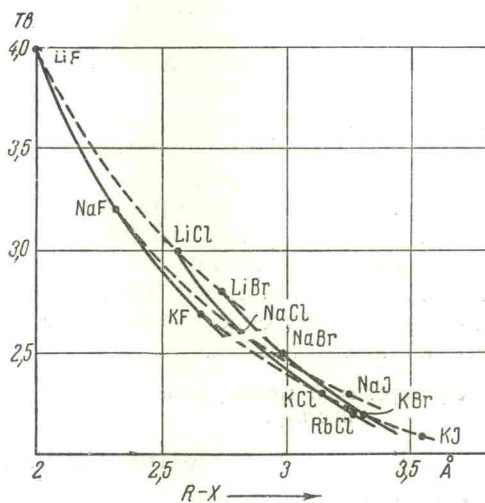


Рис. 1

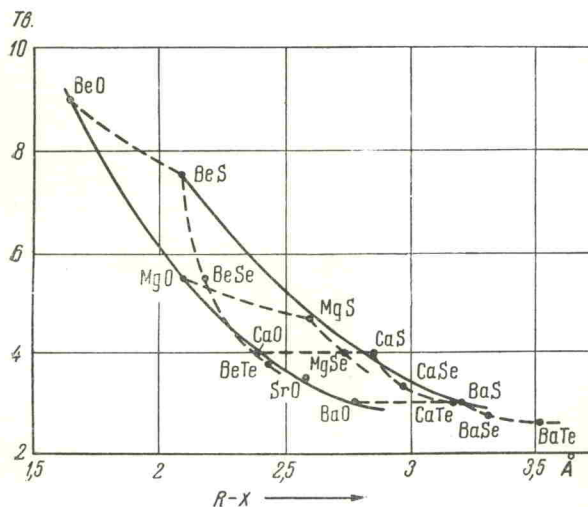


Рис. 2

усиливается одновременно с возрастающей в них степенью ковалентности связи, поскольку электроотрицательность катионов с повышением валентности увеличивается.

Ход изменения твердости кристаллических веществ с изменением межатомных расстояний также под влиянием изменения состояния химической связи не остается одинаковым. В случаях, когда вместе с увеличением межатомных расстояний ковалентность связи падает (что наблюдается в рядах аналогичных соединений при замещении катионов) умень-

шение твердости идет более быстро, чем когда ковалентность связи возрастает (что происходит в рядах аналогичных соединений при замещении анионов).

Это различие в ходе изменения твердости иллюстрируется двумя графиками (рис. 1 и 2), построенными для соединений, состоящих из одновалентных и двухвалентных элементов. Твердости некоторых минералов и кристаллов, например периклаза, кальцооксида, галита, LiF, NaBr, KJ, по сравнению с величинами, принятыми В. М. Гольдшмидтом⁽²⁾, немного исправлены на основании данных минералогических справочников^(1,9) и

работ по измерению микротвердости (^{3,8}). Сплошными линиями показано изменение твердости первого типа, пунктирными — второго.

Обращает на себя внимание резкий перелом в ходе изменения твердости второго типа, характерного только для солей двухвалентных металлов (точки BeS, NgS, CaS и т. д.), за которым следует более интенсивное изменение (особенно для Be- и Mg-солей), чем изменение первого типа. Природа этого нарушения пока с точностью неизвестна, но скорее всего связана с проявлением сил взаимного отталкивания анионов, возрастающих с увеличением их размеров, что как будто подтверждается постепенным сглаживанием этих аномалий с переходом к более крупным катионам (Ca, Sr, Ba).

Вероятно, на основании этого факта В. М. Гольдшmidt пришел к вышеупомянутому выводу об отрицательном влиянии поляризации на твердость кристаллов. Между тем известно, что ковалентная связь значительно прочнее ионной (⁴), и если она не встречает каких-либо помех, то в сочетании с высокой валентностью и малыми размерами атомов обеспечивает максимально высокую твердость минералов, как это мы видим на примере твердшего из них — алмаза.

Криворожский горнорудный институт

Поступило
11 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² В. М. Гольдшmidt, Основные идеи геохимии, в. 1 (1933). ³ С. Д. Дмитриев, Тр. Совещ. по микротвердости, Изд. АН СССР, 1951. ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁵ А. С. Поваренных, Зап. Всесоюз. минер. общ., 84, в. 4 (1955). ⁶ В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949. ⁷ А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937. ⁸ E. O. Bernhardt, Zs. f. Metallkunde, 33, Н. 3 (1941). ⁹ C. Palache, H. Berman, C. Frondel, Dana's System of Mineralogy, N. Y., 1—2, 1944—1951.