

Dudley

Д О К Л А Д Ы
АКАДЕМИИ НАУК СССР

1956

Том 109, № 5

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: $E = \frac{I_n}{n} + F$, где I_n — 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 несколько 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

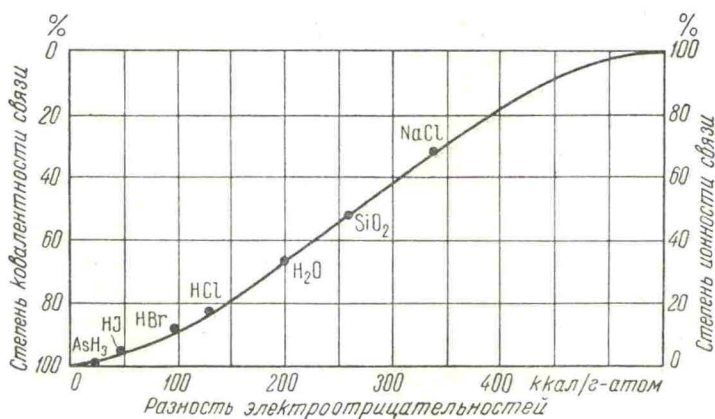


Рис. 1

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.

Существенным оправданием приемлемости этой кривой, как и всякой другой грубой шкалы (например, шкалы твердости минералов и т. п.), является однозначность получаемых при ее употреблении ошибок, что не затемняет относительных различий в состоянии связи у разных соединений.

Зная разность электроотрицательностей двух элементов, по данной кривой легко определить степень ковалентности связи между ними в соединении. Естественно, что таким путем получается все же довольно грубая оценка состояния химической связи, поскольку не учитывается ряд дополнительных факторов, так или иначе оказывающих на нее влияние (например, координационного числа, доли металлической связи и др.). Тем не менее мы полагаем, что этот метод представляет собой основу для количественной оценки химической связи, чего мы до сих пор в поляризационных представлениях не имели.

Исключительный интерес оценка состояния связи представляет для интерпретации большинства свойств минералов, поскольку во многих случаях ее влияние на них, по сравнению с другими факторами, оказывается решающим. Особенно отчетливо это сказывается на оптических и магнитных свойствах минералов, на их растворимости и плавкости, на температуре диссоциации, твердости, сжимаемости, теплопроводности и многих других.

Криворожский горнорудный
институт

Поступило
30 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Бриль, Х. Гримм, К. Герман, К. Петерс, Усп. хим., 9, в. 4 (1940). ² Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, в. 11 (1946). ³ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1954. ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁵ Справочник химика, 2, 1951. ⁶ W. L. Bragg, Trans. Farad. Soc., 25 (1929). ⁷ R. W. Brill, Ceram. Age, 61, № 3 (1953). ⁸ W. S. Fife, Am. Miner., 36, № 7—8 (1951). ⁹ W. S. Fife, Am. Miner., 39, № 11—12 (1954). ¹⁰ D. Z. Robinson, J. Chem. Phys., 17 (1949). ¹¹ E. Warhurst, Proc. Roy. Soc., 207, № 1088 (1951).

Sudley

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1957

Том 112 № 6