

В. И. ЛЕБЕДЕВ

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ОБЪЕМОВ И ЭНЕРГИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 11 X 1948)

В минералогии и петрографии широко известно так называемое «правило объемов». Классическим примером, иллюстрирующим это правило, является образование гранатов. Вместе с тем хорошо известно, что это правило выполняется далеко не всегда. Так например, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, рассматривая вопрос о последовательности кристаллизации (⁶), стр. 83), указывает, что только железисто-магнезиальные силикаты имеют меньший молекулярный объем по сравнению с окислами, их составляющими, а полевые шпаты, нефелин, лейцит и ряд других минералов, наоборот, имеют больший молекулярный объем. Далее он же отмечает, что эти давно подмеченные соотношения до сих пор не получили своего объяснения.

Правило объемов является частным выражением принципа Лешателье. Поэтому неподчинение правилу объемов наиболее широко распространенных минералов (полевых шпатов, фельдшпатов и др.), несомненно, требует объяснения. В настоящее время такое объяснение как будто может быть дано на основе выяснения взаимной зависимости энергии химической связи и стремления вещества к плотнейшей упаковке.

Недавно Н. В. Белов (¹) убедительно показал, что закон плотнейшей упаковки, положенный в основу расшифровки сложных химических соединений В. Л. Бреггом, является, несомненно, одним из общих законов кристаллических построек. Однако, как следует из сказанного выше, далеко не всегда из возможных комбинаций элементов образуются постройки наиболее плотные, даже в том случае, когда это как будто диктуется принципом Лешателье, например в случае кристаллизации магматических очагов на глубине, т. е. при значительных давлениях. Более того, при разрушении минералов, образующихся с повышенным молекулярным объемом на глубине, на дневной поверхности образуются соединения, удельный объем которых меньше, чем удельный объем минералов разрушающихся.

По кристаллохимическим представлениям всякий кристалл, анионная укладка центров атомов которого отвечает кубической или гексагональной укладке или закономерным комбинациям той или другой, а катионы располагаются в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении, является плотнейшей упаковкой; всякий же кристалл, анионная укладка которого в некоторых участках не отвечает таким укладкам, а некоторые катионы занимают более крупные, чем октаэдрические, полости, считается кристаллом, построенным с нарушением плотнейшей упаковки.

Однако такое деление вовсе не означает, что кристаллическая постройка, полностью отвечающая плотнейшей анионной укладке, будет вообще наиболее плотной, равно как и наоборот, неплотнейшая анионная упаковка будет всегда менее плотной.

Кианит и силлиманит полностью отвечают плотнейшей анионной упаковке, так как кианит сложен кубической, а силлиманит гексагональной укладкой, а Si и Al занимают тетраэдрические и октаэдрические пустоты, но кианит имеет удельный вес 3,60, а силлиманит 3,23. Следовательно, хотя анионная укладка в обоих минералах плотнейшая, распределение в них Si и Al таково, что оно, повидимому, и вызывает такое различие их плотности. Действительно, в первом случае из общего числа 10 тетраэдрических и 5 октаэдрических пустот Si и Al занимают, соответственно, 1 и 2, а во втором случае 2 и 1. Представляя кислород шарами и принимая за истинные пустоты сферические объемы, могущие быть вписанными между этими шарами, легко подсчитать, что в первом случае заполняется около 33% «истинного» объема пустот, а во втором случае только 20% пустот. За этот счет, видимо, и происходит уменьшение удельного веса силлиманита, так как объем Al при переходе из одного окружения в другое существенно меняться не должен.

Арагонит и кальцит построены несколько иначе. Если анионная укладка кальцита полностью отвечает плотнейшей упаковке, то анионная укладка арагонита лишь весьма приближенно может быть подведена под такую упаковку, так как Ca в кальците располагается в октаэдрическом окружении, а в арагоните окружен 9 кислородами. Однако арагонит имеет удельный вес 2,94, а кальцит 2,71. Следовательно, хотя арагонит и построен с нарушением плотнейшей анионной укладки, он оказывается более плотным, чем кальцит.

Из этих примеров следует, что плотнейшая анионная упаковка далеко не всегда указывает на истинно плотнейшую упаковку и наоборот. Поэтому необходимо различать плотнейшие и неплотнейшие анионные упаковки и плотнейшие и неплотнейшие упаковки вообще, имея в виду все атомы.

Развивая учение о законах строения кристаллических решеток, Магнус и Гольдшмидт⁽³⁾ показали, что наблюдающаяся зависимость геометрической укладки от отношения радиусов ионов R_k/R_a есть не что иное, как результат возникающего неравновесия электростатических сил притяжения и отталкивания в случае несоответствия этого отношения той или иной укладке. Например, при отношении R_k/R_a значительно меньше 0,4 октаэдрическое окружение катиона анионами вызывает взаимное отталкивание последних, что сопряжено со значительной затратой работы против кулоновских сил и наличием повышенной потенциальной энергии, которая и обуславливает неустойчивость такого окружения. С этой точки зрения нетрудно видеть, что стремление к плотнейшей упаковке вообще есть лишь геометрическое выражение более общего закона — закона энергетической выгодности. Так это до сих пор вообще и воспринималось. И действительно такие соединения, как CsCl, NH_4Cl и др., даже при повышении температуры из решеток с координационным числом 8 (более плотных) переходят в решетки с координационным числом 6 (менее плотные) с поглощением энергии.

Однако уже в приведенном примере кианит — силлиманит с этой точки зрения наблюдается странное явление, так как хорошо известно, что превращение кианита в силлиманит, т. е. минерала более плотного в минерал менее плотный, при значительном повышении температуры происходит с экзотермическим эффектом, который, согласно термохимическим измерениям, фиксирующимся также и на кривых нагревания, равен 2,8 ккал. на г-моль. Следовательно, в случае кианит — силлиманит, так же как и в случае соответствующих окислов — полевые шпаты

или фельдшпатида (о чем см. ниже), мы встречаемся с некоторым парадоксом, указывающим на то, что при расширении системы идет не поглощение энергии, а выделение ее. Этот парадокс с точки зрения электростатической теории связи может быть объяснен усилением явлений поляризации, которые резко возрастают с понижением координационного числа ниже 6⁽²⁾. Однако в настоящее время требуемое объяснение может быть дано на основе более современных представлений о химической связи — теории резонанса.

Теория резонанса позволяет считать, что в одном и том же соединении, особенно в соединении с многовалентными атомами, одновременно присутствуют два рода связей: электровалентная связь и ковалентная связь, их суперпозиция и переходное состояние вследствие возможной делокализации электронов⁽⁷⁾. Характерное различие обоих видов связи, если исходить из нейтральных атомов, заключается в том, что для возникновения электровалентной связи всегда необходима затрата энергии на ионизацию взаимодействующих атомов, для возникновения же ковалентной связи в большинстве случаев никакой затраты энергии не требуется. Вследствие такой особенности электровалентной и ковалентной связей легко себе представить, что хотя электровалентная связь, скажем, на расстоянии 2 Å более выгодна, чем на том же расстоянии связь ковалентная, однако в конкретных условиях соотношений атомов далеко не всегда первая связь будет более выгодна, чем вторая.

Возьмем, к примеру, SiO_2 и SiF_4 . Вследствие того, что на полную ионизацию 2O^{2-} , помимо затрат на ионизацию кремния, требуется затратить 332 ккал., а при ионизации 4F^- выигрывается 380 ккал., при реально доступном сближении ионов O^{2-} друг с другом и одновременно с Si и ионов F^- и друг с другом и с Si далеко не всегда будет выгодна ионизация кремния до Si^{4+} . И поэтому, если в SiF_4 можно предполагать связь существенно электровалентную, то в SiO_2 , например в кварце, вероятнее всего связь будет полуковалентная⁽⁵⁾.

Сравнение силлиманита и кианита, а также полевых шпатов и соответствующих окислов показывает, что, несмотря на меньшую плотность первых, т. е. силлиманита и полевых шпатов, такие постройки оказываются энергетически более выгодными. Главное отличие построек силлиманита и полевых шпатов от кианита и окислов заключается в том, что в первых атомы алюминия частично или целиком находятся в тетраэдрическом окружении, а во вторых полностью в октаэдрическом окружении. Энергетические расчеты показывают, что выигрыш энергии связи происходит главным образом за счет изменения октаэдрической упаковки Al в тетраэдрическую его упаковку и сокращения расстояния Al—O в среднем от 1,94 до 1,7 Å и составляет ~ 60 ккал. на г-атом алюминия⁽⁴⁾. Эти расчеты подтверждаются и термохимическими измерениями, если энергия не затрачивается на какие-либо другие явления, как, например, сцепление изолированных тетраэдров SiO_4 в цепочки, пояса и вязи. Последнее и подтверждается теплотой образования K-полевых шпатов из соответствующих окислов. При образовании K-полевых шпатов выигрывается 104—131 ккал.⁽⁸⁾

Имея в виду, что чем меньше координационное число и расстояние между центрами атомов, тем более вероятно ковалентная связь, следует предполагать, что переход более плотной октаэдрической упаковки алюминия к менее плотной (но энергетически более выгодной) тетраэдрической ведет к проявлению значительно большей роли ковалентной связи.

Становясь на точку зрения современной теории химической связи, позволяющей объяснить выигрыш энергии за счет изменения характера связи, и имея в виду, что возникновение ковалентной связи не требует или почти не требует затрат энергии на образование связи, легко прийти к заключению, что закон энергетической выгодности состоит из двух

слагаемых: из стремления к максимальному выигрышу энергии, когда связь происходит, и из стремления к максимальному выигрышу энергии, когда связь возникает. Последнее означает не что иное, как стремление к минимуму затраты энергии на возникновение связи. Стремление к максимальному выигрышу энергии связи непосредственно связано со стремлением к плотнейшей упаковке и имеет преимущественное значение при осуществлении электровалентной связи. Стремление же к выигрышу энергии возникновения связи непосредственно с явлением плотнейшей упаковки не связано.

Всякое реальное соединение есть результат сложной игры этих двух главных тенденций, и в зависимости от требований энергетической обстановки будет превалировать то одна, то другая тенденция. Например, в обстановке охлаждающего влияния среды на магматическую систему, вследствие принципа Лешателье, обуславливающего максимально экзотермические реакции системы, будет проявляться тенденция к минимальной затрате энергии на возникновение условий связи. В обстановке, когда сама среда богата свободной энергией, например в процессах метаморфизма, необходимости в проявлении тенденции к минимальной затрате энергии на возникновение условий связи нередко не существует. В последнем случае вероятно проявление действия правила объемов, так как постройки такого рода отвечают возможности превращения максимально большего количества свободной энергии в энтропное — неработоспособное состояние.

Итак, резюмируя все вышесказанное, можно сделать следующее заключение:

1. Необходимо иметь в виду, что закон энергетической выгодности проявляется через две тенденции: через тенденцию к максимальному выигрышу энергии связи, когда условия связи возникли, и через тенденцию к минимальной затрате энергии на возникновение условий связи. Стремление к плотнейшей упаковке есть геометрическое выражение главным образом первой тенденции. Вторая тенденция определяет характер возникающей связи и в случае ковалентной связи прямого отношения к плотнейшей упаковке в энергетическом значении, видимо, не имеет.

2. Четкое представление того, что стремление к плотнейшей упаковке не является идентичным закону энергетической выгодности, позволяет понять, почему наиболее распространенные минералы в земной коре (полевые шпаты, фельдшпатыды и т. д.) не подчиняются правилу объемов. Нарушение правила объемов вызывается более общим принципом — стремлением к максимальному выигрышу энергии, если это диктуется обстановкой.

Поступило
12 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, 1947.
² Ван Аркель, Химическая связь, 1934. ³ О. Гассель, Кристаллохимия, 1936.
⁴ В. И. Лебедев, ДАН, 51, № 1 (1946). ⁵ В. И. Лебедев, Вестн. Ленингр. ун-та, № 3 (1948). ⁶ Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, Петрография, изд. 5-е, 1940.
⁷ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946:
⁸ O. Muller Z. anorg. Chem., 75, 198 (1912).