

Д.П.ГРИГОРЬЕВ

# **О**СНОВЫ КОНСТИТУЦИИ МИНЕРАЛОВ

Д. П. ГРИГОРЬЕВ

# ОСНОВЫ КОНСТИТУЦИИ МИНЕРАЛОВ

*ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ, ДОПОЛНЕННОЕ*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА» · МОСКВА · 1966

*УДК 548.0 : 53(01)*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Перед минералогией стоит неотложная задача использования для своих целей богатейшего материала, доставляемого атомной физикой и базирующейся на ней кристаллохимией как для познания химизма, свойств и форм минералов, так и для выяснения процессов минералообразования. Правда, в какой-то мере эта выдвинутая развитием науки задача уже разрешается, имеются журнальные статьи на такие темы и в отдельных книгах затрагиваются поставленные вопросы. Однако при рассмотрении науки в целом, т. е. в руководствах, изложение минералогической теории дается по преимуществу в слишком упрощенном виде, приспособленном к изучению науки о минералах при ее преподавании на первых курсах вузов. Между тем, специалисты, использующие в своей научной или практической работе данные минералогии, не могут ограничиваться лишь элементарными сведениями, да и в вузах, по мнению автора, есть надобность резко поднять теоретический уровень изучения минералогии. Короче говоря, давно назрела нужда в том, чтобы, аналогично математике, в нашей науке был создан курс «Высшей минералогии», как об этом писал проф. А. К. Болдырев еще в 1944 г. \*.

Настоящий очерк представляет собой попытку рассмотреть основы конституции минералов, опираясь на более обширные и глубокие, чем обычно привлекаемые данные о структуре атомов, химической связи и атомных группировках в минералах. Конституция, т. е. взаимосвязанные химический состав и структура, есть сущность каждого минерала: атомы, соединившиеся в соответствующую структуру, это и есть минерал — природное химическое вещество и физическое тело. На основе конституции становится

---

\* А. К. Болдырев. Очерки высшей минералогии. Бюлл. журн. «Колыма», № 1, 1944, стр. 1—106.



далее возможным объяснение, а поэтому и предсказание всего многообразия свойств, а также и процессов, и условий образования минералов. Автор хотел бы считать публикуемый очерк главой будущего курса «Высшей минералогии».

Используя сложные данные из атомной физики, автор стремился преподнести их в форме, рассчитанной на читателей с геологическим образованием. В конце очерка приводится список литературы по атомной теории, химической связи и кристаллохимии для более глубокого ознакомления с темой.

При подготовке рукописи очерка к печати были приняты во внимание ценные советы по улучшению его содержания и изложения, которые автор получил от Е. К. Лазаренко (Львовский университет), В. И. Лебедева (Ленинградский университет), В. А. Мокиевского (Ленинградский горный институт), Н. В. Петровской (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР, Москва), А. В. Сидорова (Иркутский политехнический институт), Л. В. Таусона (Институт геохимии Сибирского отделения Академии наук СССР, Иркутск). Автор глубоко благодарит своих коллег за оказанную таким образом большую помощь в его работе.

*Д. П. ГРИГОРЬЕВ*  
*Кафедра минералогии*  
*Ленинградского*  
*горного института*

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во втором издании глава «Основы конституции минералов», из задуманного автором курса «Высшей минералогии», значительно переработана. Новые данные, накопленные в учении о химической связи, позволили гораздо полнее показать роль ковалентной, направленной связи в минералах и вместе с тем заставили ограничить использование представления об электроотрицательности, которое в современном его состоянии вызывает серьезную критику.

Развиваемое на лабораторных и технических объектах учение о химической связи используется здесь применительно к минералам. Вследствие недостаточной изученности минеральных соединений объяснение связей в них дается в упрощенном виде, иногда лишь в форме прогнозов. Для более подробного ознакомления с очень сложной проблемой химической связи приводится пополненный список литературы.

При подготовке второго издания учтены по возможности советы, полученные автором при чтении лекций по конституции минералов для студентов, аспирантов и геологов в Ленинградском горном институте в течение ряда лет, Свердловском горном институте в 1963 г. и Саратовском государственном университете в 1964 г. Конечно, использованы и конструктивные замечания, высказанные при обсуждении первого издания «Основ конституции минералов» в рецензиях\*. Автору приятно выразить своим коллегам большую признательность за новые советы по улучшению публикуемой работы.

---

\* Первое издание переведено на английский язык: D. P. Grigor'ev. Fundamentals of the constitution of minerals. (Osnovy konstitutsii mineralov). Israel Programm for Scientific Translations, Jerusalem, 50 p., 8 Appendix (1964).

*Д. П. ГРИГОРЬЕВ*  
*Кафедра минералогии*  
*Ленинградского*  
*горного института*



# АТОМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ МИНЕРАЛОВ

## СОСТАВ И СТРУКТУРА АТОМОВ

Минералы состоят из атомов химических элементов. Соединяясь при образовании минерала друг с другом, атомы вносят в минерал присущие им качества. Однако в результате взаимодействия качества отдельных атомов проявляются в минерале в преобразованном виде. Минерал как целое получает свои, специфические качества, принципиально отличающиеся от качеств каждого из составляющих его атомов и не сводящиеся к простой сумме таковых.

Следовательно, атомы важны для минералогии как материал для построения минералов. Рассмотрим те особенности атомов, какие необходимо принимать во внимание при изучении природы минералов и при объяснении и предсказании их качеств, а также процессов минералообразования. При этом мы будем пользоваться данными квантовой физики атомов, принципы которой были установлены Н. Бором еще в 1913—1915 гг. и позднее усовершенствовались.

Атомы имеют свои составные части. Атом состоит из тяжелого атомного ядра и вращающихся вокруг него легких электронов, образующих «электронную атмосферу». В ядре находятся ядерные частицы — нуклоны двух сортов: положительно заряженные протоны  $p^+$  с массой  $1,672 \cdot 10^{-24}$  г и зарядом  $4,803 \cdot 10^{-10}$  эл.-ст. ед. и незаряженные нейтроны  $n^0$  с массой  $1,675 \cdot 10^{-24}$  г; электроны  $e^-$  имеют массу  $9,108 \cdot 10^{-28}$  г и отрицательный заряд  $4,803 \cdot 10^{-10}$  эл.-ст. ед. Нуклоны связаны между собой мощными силами ближнего действия в виде так называемого мезонного поля. Число протонов  $Z$  в ядре атомов известных в природе элементов изменяется от 1 до 94, и оно определяет принадлежность атомов к тому или иному химическому элементу начиная от водорода с  $Z=1$  и до плутония с  $Z=94$  \*. Число нейтронов  $N$  в ядре изменяется от

\* В трансурановых элементах  $Z$  достигает 103 (лоренций). В 1964 г. советские физики получили 104-й элемент.

0 до 146; при одном и том же содержании протонов оно может быть разным. Атомы с одинаковым числом протонов, но отличающиеся друг от друга по числу нейтронов, составляют различные изотопы начиная с изотопов водорода — протия с  $Z=1$  и  $N=0$ , дейтерия с  $Z=1$  и  $N=1$  и трития с  $Z=1$  и  $N=2$ ; изотопы урана (не имеющие особых названий) известны с  $Z=92$  и  $N=142$ , с  $Z=92$  и  $N=143$  и с  $Z=92$  и  $N=146$ . Сумма протонов и нейтронов, т. е. число нуклонов в ядре  $M=Z+N$ , называется массовым числом. При обозначении атомов указываются числа  $M$  и  $Z$ , тем самым и  $N$ , следующим способом — покажем это на примере водорода и урана, —  ${}_Z\text{H}^M$  и  ${}_Z\text{U}^M$ ; атомы водорода бывают  ${}_1\text{H}^1$ ,  ${}_1\text{H}^2$  и  ${}_1\text{H}^3$ , а атомы урана  ${}_{92}\text{U}^{234}$ ,  ${}_{92}\text{U}^{235}$ ,  ${}_{92}\text{U}^{238}$ .

Свойства ядра определяют важнейшие особенности атомов, в частности их устойчивость, т. е. прочность или, наоборот, способность к радиоактивному распаду и к различным ядерным реакциям.

Электроны  $e^-$  вращаются по своим орбитам вокруг ядра, образуя шаровое или более сложно устроенное «электронное облако». Их число в нейтральном атоме всегда равно числу протонов в ядре, т. е. бывает от 1 до 92 (у трансурановых элементов до 103). Электроны связываются с ядром, а также между собой силами взаимодействия.

Свойства электронов, их энергетическое состояние обуславливают способность атомов вступать в соединение, т. е. строить минералы. Поэтому их надо рассмотреть подробнее.

Энергетическое состояние электрона характеризуется определенными физическими величинами. Значения этих величин, имеющие, как всюду в мире микрочастиц атомного порядка, дискретную природу, выражаются квантовыми числами. Каждое состояние электрона в атоме определяется совокупностью четырех квантовых чисел, обозначаемых  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ .

Прежде всего состояние электрона определяется главным квантовым числом  $n$ , которое в основном характеризует энергию электрона. Значения  $n$  отвечают натуральному ряду целых положительных чисел 1, 2, 3, ..., и это число обозначает, к какой из возможных в атоме электронных оболочек принадлежит электрон: первой при  $n=1$ , второй при  $n=2$ , третьей при  $n=3$  и т. д. Второе квантовое число  $l$  характеризует орбитальный момент количества движения электрона, что отмечает также вращение (прецессию) орбиты электрона вокруг ядра. При данном  $n$  число  $l$  изменяется в виде натурального ряда целых положительных чисел от 0 до  $n-1$ , т. е.  $l=0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ . Затем, состояние электрона зависит от его третьего квантового числа  $m_l$ , определяющего магнитный момент, возникающий при движении электрона по орбите; число это изменяется от  $-l$  через 0 до  $+l$ , приобретая все целые значения, т. е.  $2l+1$  значений. Наконец, четвертое квантовое число — магнитное спиновое число, или спин,  $m_s$  характеризует вращение электрона вокруг соб-

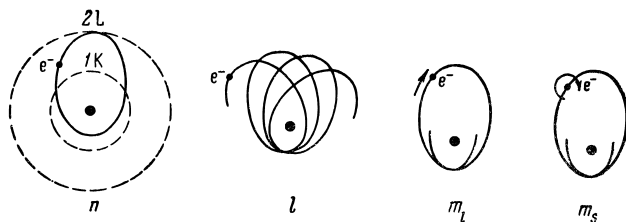


Рис. 1. Условное изображение особенностей электронов, обозначаемых квантовыми числами

$n$  — электронная оболочка, к которой принадлежит электрон (здесь электрон принадлежит второй оболочке 2 или L);  $l$  — орбитальный момент количества движения электрона по орбите и прецессия электронной орбиты;  $m_l$  — орбитальный магнитный момент;  $m_s$  — спиновый магнитный момент или спин

ственной оси, и так как возможны лишь два вращения — правое и левое, — то это число может иметь два, и только два, значения  $+1/2\hbar$  и  $-1/2\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$ , а  $h$  — постоянная Планка.

Для облегчения запоминания квантовых чисел дадим условное изображение тех особенностей электронов, которые обозначаются при помощи этих чисел (рис. 1).

Структура электронной оболочки атомов или электронная конфигурация определяется квантовыми числами электронов. Последние у каждого из электронов, присутствующих в атоме, непременно различны согласно принципу или «запрету», сформулированному швейцарским физиком-теоретиком В. Паули в 1925 г. Этот принцип гласит: в атоме не может быть двух или более электронов, которые характеризуются четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Различия квантовых чисел обуславливают распределение электронов по электронным слоям (в зависимости от  $n$ ), подгруппам электронов (в зависимости от  $l$ ), электронным ячейкам (в зависимости от  $m_l$ ) и по характеру спина электрона (в зависимости от  $m_s$ ).

В известных атомах  $n$  имеет значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, что указывает на образование в атомах до семи электронных слоев. Слои обозначаются этими цифрами или буквами в том же порядке: K, L, M, N, O, P, Q.

Значение  $l$ , согласно условию, что оно может изменяться от 0 до  $n-1$ , при разных  $n$  получается:

$n=1$	$l=0$
$n=2$	$l=0$ и 1
$n=3$	$l=0, 1$ и 2
$n=4$	$l=0, 1, 2$ и 3
$n=5$	$l=0, 1, 2, 3$ (и 4)
$n=6$	$l=0, 1, 2$ (3, 4 и 5)
$n=7$	$l=0$ (1, 2, 3, 4, 5 и 6)

Следовательно, в слое может быть до шести подгрупп электронов, но в природных атомах дело не доходит до заполнения всех



теоретически возможных подгрупп (нереализуемые заключены в скобки). Подгруппы электронов обозначаются буквами  $s$  ( $l=0$ ),  $p$  ( $l=1$ ),  $d$  ( $l=2$ ),  $f$  ( $l=3$ )\*.

Значение  $m_l$ , варьирующее от  $-l$  до  $+l$ , при разных  $l$  получается таким:

$l=0$ ( $s$ -электроны)	$m_l=0$
$l=1$ ( $p$ -электроны)	$m_l=-1, 0, +1$
$l=2$ ( $d$ -электроны)	$m_l=-2, -1, 0, +1, +2$
$l=3$ ( $f$ -электроны)	$m_l=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

Это означает, что в подгруппах электроны распределяются по разному числу ячеек: в подгруппе  $s$  в одной, в подгруппе  $p$  в трех, в подгруппе  $d$  в пяти и в подгруппе  $f$  в семи; ячейки будут обозначаться их цифровыми знаками.

Наконец, электронов в каждой ячейке может быть либо один, называемый неспаренным или холостым, либо два, непременно со спинами  $m_s$  разного знака  $+\frac{1}{2}\hbar$  и  $-\frac{1}{2}\hbar$ , называемых спаренными; знаки спинов обозначаются стрелками, у холостого  $\downarrow$  или  $\uparrow$ , у спаренных  $\uparrow\downarrow$ .

Структуры электронной оболочки атомов всех химических элементов охарактеризованы в прил. 1, где по горизонтали перечислены химические элементы (кроме недостаточно изученных трансурановых) и отмечены периоды Системы Д. И. Менделеева, а по вертикали обозначено распределение электронов по слоям, подгруппам и ячейкам и спины электронов\*\*. Структура всюду дана для основного состояния атомов, т. е. при максимальной устойчивости их электронной оболочки, что отвечает минимуму энергии. Отметим, что под влиянием внешних причин атомы могут переходить в возбужденное состояние с изменением электронной структуры и возрастанием энергии. Вступая в химическое соединение, атомы могут преобразовывать свою электронную структуру, но так, чтобы она в соединении оказывалась энергетически выгодной. Приобретаемое в процессе образования соединений состояние атомов называется валентным состоянием.

Используя цифровые и буквенные знаки, можно обозначить число электронов в разных слоях и подгруппах. В обозначении сначала указывается цифрой номер слоя, затем буквой — подгруппа и на месте показателя степени — число электронов в подгруппе.

\* Обозначения даются первыми буквами английских слов, описывающих вид спектральных линий, вызываемых соответствующими подгруппами электронов: sharp — резкая, principal — главная, diffuse — диффузная, fundamental — основная.

\*\* На рисунке, для того чтобы не загромождать его, изображены клетки со знаками электронов — их спинов (стрелки) только для внешних электронных подгрупп, последовательное заполнение которых рассматривается в тексте (стр. 11—13). Окончательно заполненные подгруппы далее графически уже не отмечаются, а вместо этого полный комплект соответствующих электронов указывается цифрами в пределах каждого периода Системы Д. И. Менделеева.

Электроны первой подгруппы (*s*) в прил. 1 имеют обозначение в первом слое  $1s^2$ , а в предпоследнем  $6s^2$  и т. д., все возможные электроны слоя 2 (*L*) обозначаются  $2s^2p^6$ , а слоя 4 (*N*)  $4s^2p^6d^{10}f^{14}$ .

Заполнение электронной оболочки вокруг ядра идет по слоям в порядке от 1 (*K*) до 7 (*Q*).

В каждом слое максимально возможное число электронов определяется простым выражением  $2n^2$ , где  $n$  — номер слоя. Так, в первых четырех слоях максимальное число электронов будет:

Слой	Номер слоя $n$	$2n^2$
K	1	2
L	2	8
M	3	18
N	4	32

Но общее число электронов в атоме по законам атомной физики не может превосходить 137.

Последовательное заполнение каждого электронного слоя (с соответствующим прибавлением числа протонов в ядре) отвечает формированию определенного периода в Системе Д. И. Менделеева.

Внутри подгруппы *s* в единственной ее ячейке сначала появляется один, т. е. холостой электрон, а затем спаренный с ним. В подгруппах *p*, *d* и *f* заполнение ячеек идет согласно высказанному немецким физиком Ф. Гундтом в 1927 г. эмпирическому правилу, которое гласит: электроны в пределах подгруппы распределяются так, чтобы суммарный спин-момент был максимальный. Поэтому сначала в каждой ячейке появляется по одному электрону с однообразным спином и лишь после этого начинается заполнение ячеек вторыми электронами с обратным спином. Это правило иногда закономерно нарушается, так как создаются энергетически более выгодные положения.

В атомах элементов первого периода заполняется слой 1 (*K*) (см. прил. 1), содержащий всего одну подгруппу *s*, и получают водород с  $1s$  и гелий с  $1s^2$ .

В атомах элементов второго периода за слоем 1 начинается заполнение нового слоя 2 (*L*), и появление электронов идет строго по указанным выше правилам от лития с  $1s^2 2s^1$  до неона с  $1s^2 2s^2 p^6$ .

Новые электроны в атомах элементов третьего периода располагаются в слое 3 (*M*), в котором имеются подгруппы *s*, *p* и *d*. Если бы все подгруппы последовательно заполнялись электронами, то этот период обнимал бы 18 элементов (по возможному числу электронов  $3s^2 p^6 d^{10}$ ). Однако в атомах элементов этого слоя подгруппа *d* остается пустой. Включая поэтому только восемь элементов, период начинается с натрия, имеющего  $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$ , и продолжается до аргона с  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$ . Такое нарушение порядка происходит вследствие того, что электроны подгруппы *3d* связываются с ядром менее прочно, чем электроны следующего слоя, именно

подгруппы 4s, т. е. уступают последним по энергетической выгоде. Аналогичное явление проявляется и далее, поэтому при анализе последующих периодов надо принимать во внимание прил. 2, на котором схематически показаны уровни энергии электронов различных слоев и подгрупп.

В атомах четвертого периода начинается заполнение слоя 4 (N) с подгруппами *s*, *p*, *d* и *f*. Оно осуществляется таким образом: как и прежде новые электроны появляются сначала в подгруппе *s* — у калия  $4s^1$  и у кальция  $4s^2$ . Затем, однако, вместо подгруппы 4*p* происходит заселение пропущенной в предыдущем слое подгруппы 3*d*, т. е. новые электроны прибавляются не во внешнем слое, а во внутреннем, по указанной выше причине, иллюстрированной прил. 2. Тем самым создается ряд в десять элементов от скандия с  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^1 4s^2$  до цинка, у которого в подгруппе 3*d*<sup>10</sup> присутствуют все теоретически возможные электроны.

При этом у некоторых элементов оказывается энергетически выгодным перескок одного из электронов с внешнего слоя, т. е. с подгруппы  $4s^2$  на внутренний слой, в подгруппу 3*d*, что придает особые черты химическим свойствам хрома и меди. Только после завершения комплектования подгруппы 3*d* до полного количества электронов, т. е. до 3*d*<sup>10</sup>, начинается заполнение следующей подгруппы внешнего слоя — 4*p* до нормы  $p^6$ , как получается у элементов от галлия до криптона. Существенно отметить, что подгруппы *d* и *f* в слое 4 остаются вакантными.

В начале пятого периода, когда начинается формирование электронного слоя 5 (O), наблюдается обычная картина: у рубидия и стронция новые электроны занимают места 5*s*; заранее надо обратить внимание на то, что отсюда перескок одного электрона в более глубокий слой будет случаться у пяти элементов, а в одном случае переместятся в глубину оба электрона  $5s^2$  (палладий). В дальнейшем намечается аналогия с предыдущим, так как в атомах элементов от иттрия до кадмия комплектуется во внутреннем слое подгруппа 4*d*; также пропущенная подгруппа 4*f* остается по-прежнему совершенно пустой. У последующих элементов периода от индия до ксенона возобновляется наращивание самой внешней подгруппы, в данном случае 5*p*.

Наиболее сложно устройство элементов шестого периода при заполнении оболочки 6 (P). Начало, впрочем, обычно: один, а затем другой электроны занимают места во внешнем слое в подгруппе 6*s* (цезий, барий). Перескоки отсюда вглубь отмечаются лишь вблизи конца периода у платины и золота. Но начинающееся заполнение пропущенной в предыдущем слое подгруппы 5*d* приостанавливается на первом же электроне. Следующие электроны, занимая позицию еще глубже — во втором внутреннем слое, — кладут начало комплектованию долго остававшейся пустой подгруппы 4*f*. При этом у 11 элементов одновременно происходит перескок *d*-электрона с его позиции также на внутренний слой *f*. Посредством такого механизма последовательно формируются ред-

козельные элементы от церия до кассиопея (их четырнадцать, по числу мест в ячейках  $4f^{14}$ ). Лишь после этого окончательного достраивания глубоко внутри слоя  $4f$  возобновляется прибавление электронов в первом внутреннем слое  $5d$  (элементы от гафния до рутити), а затем строится и наружный слой  $6$  (Р), его подгруппа  $p$  — в атомах элементов от таллия до радона. Подгруппа  $5f$  остается свободной.

Седьмой период оборван. Обычное начало имеет место у франция и радия, у которых электроны создают подгруппу  $7s$ . Затем опять процесс переключается на первый внутренний слой, т. е. в пропущенную подгруппу  $6d$ . Актиний имеет один  $d$ -электрон, торий — два. Но у протактиния и урана  $d$ -электроны, кроме одного, перескакивают внутрь, в ранее также пропускавшуюся подгруппу  $f$ .

Атомы последнего из распространенных в природе элементов — урана имеют весьма сложное электронное устройство, обозначаемое  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} f^3 6s^2 p^6 d^1 7s^2$ . Далее следует искусственно получаемые трансурановые элементы.

Помимо буквенных обозначений, для показа распределения электронов будем использовать графический способ, но станем изображать строение лишь интересующих нас внешних слоев или подгрупп. Для этого используются так называемые «матрицы» — разграфленные ячейки, возможные в слоях и подгруппах электронов, в которых стрелками изображаются электроны с присущими им спинами. Так, единственный  $s$ -электрон атома водорода изображается  $\downarrow$ , вся электронная оболочка углерода  $1s^2 2s^2 p^2$  —  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$ , внешняя часть оболочки, влияющая на химические свойства, у хлора  $3p^5$  —  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$ , у титана  $3d^2 4s^2$  —  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array}$  и т. д.

Заканчивая рассмотрение электронной оболочки атомов, надо отметить, что согласно квантово-механической теории электрон «размазывается» по орбите. Это значит, что масса и заряд электрона не сосредоточиваются в одной точке, а находятся так или иначе распределенными по всей орбите. При этом вероятность нахождения электрона, или плотность «электронного облака» или орбитали, в разных точках орбиты зависит от расстояния от ядра для  $s$ -электронов и от расстояния и направления для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов.

В свободном атоме облако  $s$ -электронов имеет форму шара (рис. 2, а). Облака  $p$ -электронов можно представить в виде объемной восьмерки, причем ориентировка  $p$ -электрона в каждой из трех  $p$ -ячеек, т. е. при разном магнитном моменте  $m_l$ , является разной. А именно, оси каждого из электронных «облаков» располагаются взаимно-перпендикулярно (рис. 2, б). В атоме серы с внешними электронами  $3p^4$   $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$  заселены все три ячейки, причем в одной из них находятся два спаренных электрона, а в остальных — по

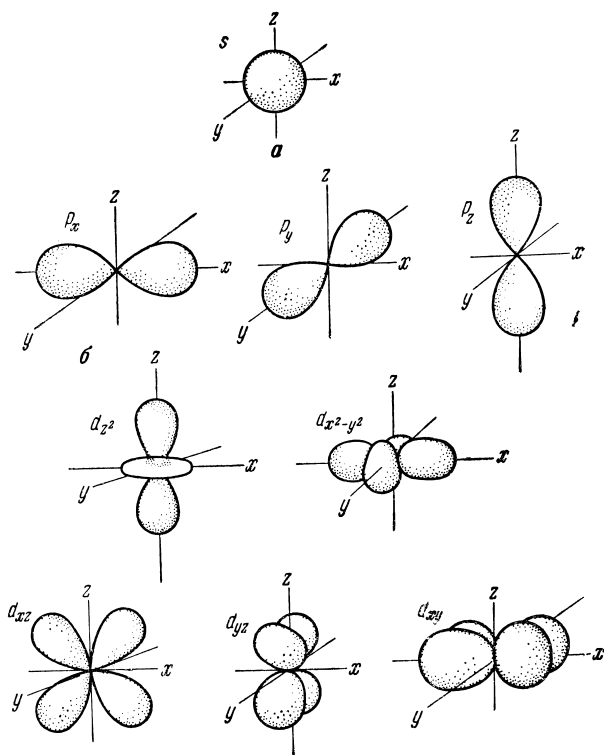


Рис. 2. Форма и ориентация электронных облаков

$a$  —  $s$ -электроны;  $b$  —  $p$ -электроны в трех разных ячейках:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ;  $в$  —  $d$ -электроны в пяти разных ячейках:  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$

одному, и расположение  $p$ -орбит в атоме этого элемента изображается на рис. 3.

Облака  $d$ -электронов имеют форму восьмерки с пояском или розеток из четырех лепестков (рис. 2,  $в$ ). Форма облаков  $f$ -электронов еще более сложная.

Когда атом вступает в соединение, то форма и ориентировка его электронного окружения несколько искажаются. Таким образом, атомы химических элементов строятся по-разному.

В Периодической системе Д. И. Менделеева, выражающей основной закон строения материи, имеются неодинаковые части (прил. 3).

Прежде всего в Системе есть участки, занимаемые элементами, атомы которых строятся путем прибавления электронов во внешний слой. На нашем рисунке такие элементы располагаются в белых клетках. К ним прежде всего относятся элементы первого периода, где их всего два — по числу мест  $s$ -электронов. В каждом последующем периоде таких элементов восемь — по числу

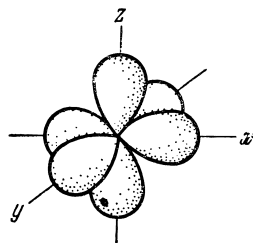


Рис. 3. Сочетание трех систем  $p$ -электронов

мест  $s$ - плюс  $p$ -электронов, за исключением оборванного последнего периода. Любой из элементов в периоде (т. е. по горизонтальному направлению Системы) отличается от соседей по числу внешних электронов, придающих ему ясную химическую индивидуальность. Вместе с тем в пределах группы (по вертикали таблицы в белых клетках) все элементы являются полными электронными аналогами, имея совершенно одинаковое устройство внешней части электронной оболочки (но отличаясь, конечно, по общему числу электронов и по наличию или отсутствию во внутренней части оболочки заполненных  $d$ - или  $f$ -подгрупп).

Далее в Системе имеются участки, занимаемые элементами, атомы которых строятся путем прибавления электронов не во внешнем, а в первом внутреннем слое. На рисунке такие элементы размещаются в красных клетках. Каждый законченный период содержит таких элементов десять — по числу мест  $d$ -электронов. Поскольку различия в строении атомов здесь осуществляются на некоторой глубине, химическая индивидуальность соседей в периоде уже не столь четкая. Из-за отмеченных перескоков внешних электронов иногда несколько нарушаются электронные аналогии между элементами в вертикальных группах таких элементов.

Наконец, в Системе есть участки, занятые элементами третьей категории, атомы которых строятся путем прибавления электронов не во внешнем и не в первом внутреннем слое, а на еще большей глубине — во втором внутреннем слое. Клетки таких элементов синего цвета. Число элементов подобного сорта в периоде определяется числом мест  $f$ -электронов, их — четырнадцать. Скрытые далеко внутри атома различия в строении нивелируют химические свойства элементов в пределах каждого периода, а частые перескоки электронов серьезно нарушают электронные аналогии в пределах групп таких элементов.

Можно себе представить, что в прил. 3 совмещены три системы (подсистемы). Основу таблицы составляет белая система. В ее разрывы вставлены части красной системы, а в разрывы последней вставлены части синей системы.

Представленные в Последовательной системе элементов (см. прил. 1) и в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева (см. прил. 3) особенности электронного состава и строения атомов химических элементов полностью предопределяют их роль в составе минералов.

## СВЯЗИ АТОМОВ

### Ионная связь\*

Строя минералы, атомы соединяются друг с другом при помощи связей различного типа. Учение о химической связи весьма продуктивно применяется, развиваясь далее, при изучении консти-

---

\* Этот тип связи в литературе называется также связью полярной, гетероатомной и электровалентной.



Потенциалы ионизации атомов и ионов (в эв)

Таблица 1

Атомный номер	Химический символ	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	U <sub>4</sub>	U <sub>5</sub>	U <sub>6</sub>	U <sub>7</sub>	U <sub>8</sub>	U <sub>9</sub>	U <sub>10</sub>
1	H	13,595									
2	He	24,58	54,40	122,42							
3	Li	5,39	75,62	153,85	217,66						
4	Be	9,32	18,21	37,92	259,30						
5	B	8,296	25,15	47,86	64,48	340,13					
6	C	11,264	24,376	47,426	77,45	391,99	489,84				
7	N	14,54	29,60	47,86	77,39	97,86	551,93	666,83			
8	O	13,614	35,15	54,93	87,23	113,87	138,08	739,11	871,12		
9	F	17,418	34,98	62,65	97,16	114,21	157,12	185,14	935,8		
10	Ne	21,559	41,07	63,5	98,88	126,4	157,9	207,2	264,2	1195,4	1360,2
11	Na	5,138	47,29	71,8	109,3	138,6	172,4	208,44	265,84	299,7	1464,7
12	Mg	7,644	15,03	78,2	109,3	141,23	186,8	225,3	285,13	328,0	367,2
13	Al	5,984	18,82	28,44	119,96	153,8	190,42	241,8	304,001	330,1	398,6
14	Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73	205,1	246,41	309,3	351,8	401,3
15	P	10,55	19,65	30,16	51,35	65,01	220,41	263,3	328,4	372,8	425,4
16	S	10,357	23,4	34,8	47,29	72,5	88,0	280,99	348,5	400,3	448,5
17	Cl	13,01	23,80	39,9	53,3	67,8	96,6	114,2	143,4	176,0	455,3
18	Ar	15,755	27,6	40,90	59,79	75,0	91,3	123,9	154,3	187,9	479,0
19	K	4,339	31,81	45,9	61,1	82,6	109	127,9	143,3	179,2	503,8
20	Ca	6,111	11,87	51,21	67,3	84	111	139	159,2	180,2	211,3
21	Sc	6,56	12,89	24,75	73,9	91,8	119	141	172	193,1	216,9
22	Ti	6,83	13,57	28,14	43,24	99,8	119	151	174	206	230,2
23	V	6,74	14,2	29,7	48,0	65,2	128,9	161,1	185	209	246
24	Cr	6,764	16,49	31	(51)	73	90,6	130	151	221	249
25	Mn	7,432	15,64	33,69	(53)	(76)	100	190,24	196,4	234,4	262
26	Fe	7,90	16,18	30,64	(56)	(79)	103	133	163	185,9	276,9
27	Co	7,86	17,05	33,49	(53)	(82)	(109)*	(143)	168	200	224
28	Ni	7,633	18,15	36,16	(56)	(79)	(113)	(148)	(182)	206	241
29	Cu	7,724	20,29	36,83	(59)	(83)	(109)	(144)	(188)	(224)	247
30	Zn	9,391	17,96	39,70	(62)	(86)	(114)	(149)	(183)	(231)	(271)
31	Ga	6,00	20,51	30,70	64,2	(90)	(118)				

32	Ge	7,88	15,93	34,21	45,7	93,4	(123)	(155)	(189)	(226)	(280)
33	As	9,81	18,7	28,3	50,1	62,9	127,5	(160)	(196)	(234)	274
34	Se	9,75	21,5	32,0	42,9	68,3	82,1	155	(202)	(241)	(282)
35	Br	11,84	21,6	35,9	47,3	59,7	88,6	103,0	193	(248)	(291)
36	Kr	13,996	24,56	36,9	52,5	64,7	78,5	111,0	126	234	(300)
37	Rb	4,176	27,56	40	52,6	71,0	84,4	99,2	136	150	277
38	Sr	5,692	11,026	43,6	57,1	71,6	90,8	106	122,3	162	177
39	Y	6,38	12,23	20,5	61,8	77,0	93,0	116	129	146,2	191
40	Zr	6,835	12,92	24,8	33,97	82,3	99,4	116	139	154	173,0
41	Nb	6,88	13,90	28,1	38,3	50	110,4	124	141	165	186
42	Mo	7,131	15,72	29,6	46,4	61,2	67	131	153	167	194
43	Tc	7,23	14,87	31,9	(43)	(59)	(76)	(94)	161	183	195
44	Ru	7,36	16,60	30,3	(47)	(63)	(81)	(100)	(119)	192	216
45	Rh	7,46	15,92	32,8	(46)	(67)	(85)	(105)	(126)	147	225
46	Pd	8,33	19,42	(33)	(49)	(66)	(90)	(111)	(132)	(155)	(178)
47	Ag	7,574	21,48	36,10	(52)	(70)	(89)	(116)	(139)	(162)	(187)
48	Cd	8,991	16,904	44,5	(55)	(73)	(94)	(115)	(146)	(170)	(195)
49	In	5,785	18,86	28,0	58	(77)	(98)	(121)	(144)	(178)	(204)
50	Sn	7,332	14,6	30,7	46,4	91	(103)	(126)	(151)	(176)	(213)
51	Sb	8,64	16,7	24,8	44,1	63,8	119	(132)	(157)	(184)	(211)
52	Te	9,01	18,8	31	38	66	83	149	(164)	(192)	(220)
53	J	10,44	19,0	33	(42)	71	83	104	182	200	(229)
54	Xe	12,127	21,2	32,1	(45)	(57)	89	102	126	218	238
55	Cs	3,893	25,1	34,6	(46)	(62)	(74)	108	122	150	256
56	Ba	5,810	10,00	37	(49)	(62)	(80)	(93)	127	144	158
57	La	5,61	11,43	19,17	(52)	(66)	(80)	(100)	(114)	151	165
58	Ce	6,91	12,3	19,5	36,7	(70)	(85)	(100)	(122)	(137)	(172)
59	Pr	5,76	—	—	—	—	(89)	(106)	(122)	(146)	(162)
60	Nd	6,31	—	—	—	—	—	(111)	(129)	(147)	(171)
61	Pm	—	—	—	—	—	—	—	(135)	(154)	(173)
62	Sm	5,6	11,2	—	—	—	—	—	—	(161)	(181)
63	Eu	5,67	11,24	—	—	—	—	—	—	—	(187)
64	Gd	6,16	12	—	—	—	—	—	—	—	—
65	Tb	6,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—
66	Dy	6,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—
67	Ho	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Атомный номер	Химический символ	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	U <sub>4</sub>	U <sub>5</sub>	U <sub>6</sub>	U <sub>7</sub>	U <sub>8</sub>	U <sub>9</sub>	U <sub>10</sub>
68	Er										
69	Tu	6,2	12,10	(19)	(31)	(45)	(61)	(79)	(99)	(121)	(146)
70	Yb	6,15	14,7	(21)	(33)	(48)	(65)	(89)	(104)	(127)	(153)
71	Lu	5,5	14,9	(22)	(35)	(51)	(68)	(92)	(109)	(133)	(159)
72	Hf	7,7	16,2	(24)	(38)	(54)	(72)	(96)	(114)	(139)	(166)
73	Ta	7,98	17,7	(26)	(40)	(57)	(75)	(98)	(117)	(142)	(173)
74	W	7,87	16,6	(27)	(39)	(58)	(77)	(94)	(120)	(145)	(169)
75	Re	8,7	17	(29)	(41)	(61)	(81)	(98)	(112)	(132)	(154)
76	Os	8,96	17,003	(30)	(44)	(64)	(84)	(103)	(117)	(142)	(173)
77	Ir	9,223	18,54	(34,2)	(46)	69,7	94,4	(107)	(127)	(148)	(169)
78	Pt	10,434	18,751	50	39,0	56,0	73	(112)	(132)	(154)	(176)
79	Au	6,106	20,42	29,8	45,3	61	78	(91)	(108)	(127)	(146)
80	Hg	7,415	15,03	31,93	38	(51)	(67)	(84)	(103)	(121)	(146)
81	Tl	7,287	19,3	25,6	38	(55)	(71)	(88)	(107)	(127)	(153)
82	Pb	8,2	19,4	27,3	(41)	(59)	(76)	(94)	(112)	(132)	(159)
83	Bi	9,2	20,1	29,3	(44)	(62)	(80)	(98)	(117)	(142)	(166)
84	Po	10,745	21,4	29,4	(46)	(65)	(84)	(103)	(121)	(145)	(173)
85	At	3,98	22,5	33,5	(43)	(59)	(76)	(95)	(109)	(123)	(146)
86	Rn	5,277	10,144	(34)	(49)	(62)	(80)	(94)	(115)	(130)	(154)
87	Fr	6,89	11,5	20,0	28,7	(65)	(84)	(100)	(115)	(138)	(162)
88	Ra	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	Th	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
91	Pa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	U	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. U<sub>1</sub> обозначает энергию, необходимую для отделения электрона от нейтрального невозбужденного атома; U<sub>2</sub>—энергию, необходимую для отделения электрона от однозарядного (положительного) невозбужденного иона, и т. д.

\* Недостаточно надежные данные заключены в скобки.

туции минералов в трудах советских ученых, в особенности основываясь на работах кристаллохимиков Н. В. Белова и Г. В. Бокия и исследователя природных химических процессов В. И. Лебедева.

Ионная связь осуществляется таким образом, что при взаимодействии атомов один из них перетягивает от другого электрон или несколько электронов и становится отрицательно заряженным ионом — анионом, тогда как другой становится положительно заряженным ионом — катионом. Между разнозаряженными ионами образуется электростатическая связь.

При отрыве электронов от нейтрального атома для превращения его в катион затрачивается энергия, называемая потенциалом ионизации (точнее сказать катионизации); она измеряется в электрон-вольтах (один электрон-вольт равен энергии, которую приобретает электрон при прохождении ускоряющей разности потенциалов в 1 в;  $1 \text{ эв} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,84 \cdot 10^{-23} \text{ ккал}$ ). Значения потенциалов ионизации, изменяющихся периодически, приведены в табл. 1.

При приобретении другим нейтральным атомом дополнительного электрона (или нескольких электронов), сверх ему присущих, затрачивается или приобретается энергия, называемая средством к электрону (энергия анионизации); она измеряется также в электрон-вольтах (эв), но ее значения определяются труднее, известные приведены в табл. 2.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Таблица 2

Элемент	Сродство к электрону (эв)	Элемент	Сродство к электрону (эв)	Элемент	Сродство к электрону (эв)
H	0,747	Na	0,47	Br	3,54
He	0,19	Mg	—0,32	Ag	2,5
Li	0,82	Al	0,52	Sb	>2
Be	—0,19	Si	1,46	Te	3,6
B	0,33	P	0,77	J	3,29
C	2,1	S	2,07	Au	2,1
N	0,05	Cl	3,81	Bi	1,54
O	1,47	K	0,82	Hg	2,1
F	3,58	Cu	2,4	Tl	≥0,7
Ne	—0,57	Se	3,5		

Рассмотрим некоторые особенности потенциалов ионизации, приведенные в табл. 1 и наглядно выраженные на рис. 4. Видно, что максимальные значения потенциалов ионизации первого (внешнего) электрона имеют атомы благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, т. е. констатируется, что атомы гелия с полным числом электронов в их единственной s-подгруппе (каковых 2) и атомы других благородных газов с полным числом s- плюс p-электронов (каковых в сумме 8) создают наиболее прочную электронную оболочку. Именно по этой причине благородные газы и отлич-

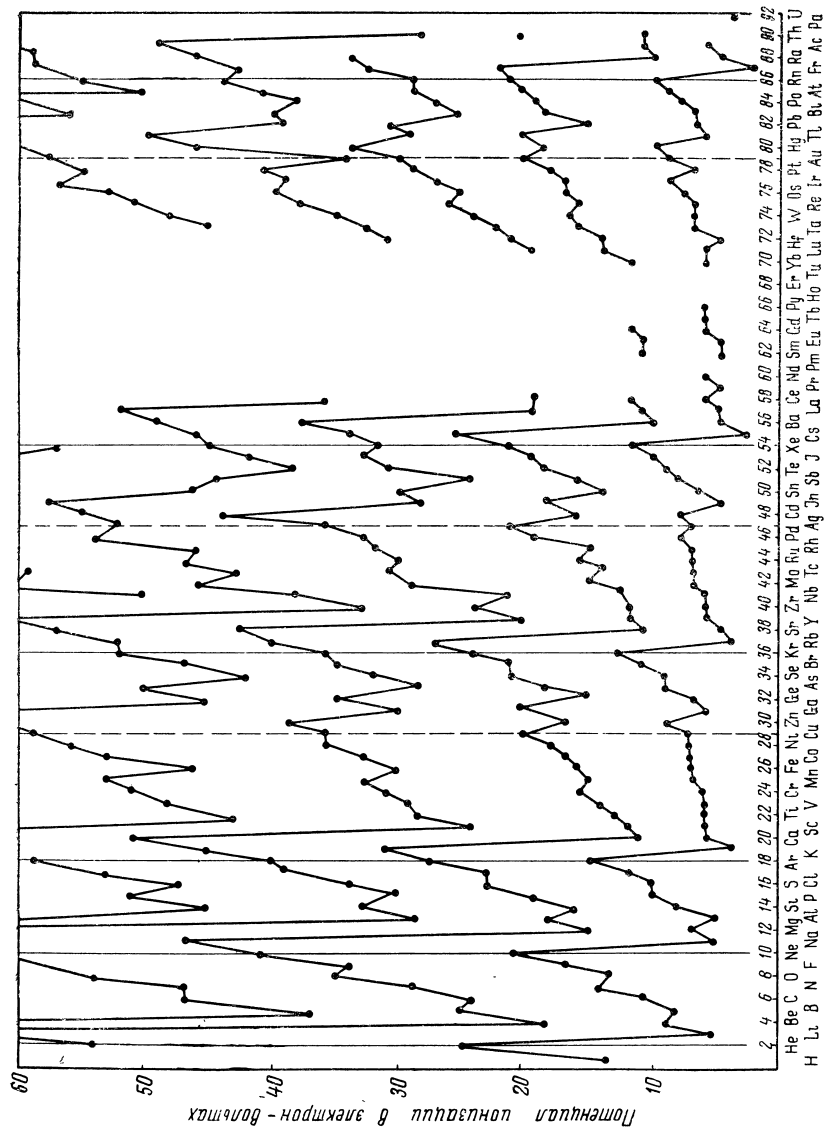


Рис. 4. График потен-  
циалов иониза-  
ции атомов

чаются крайней химической инертностью из-за полной законченности, а поэтому прочности, устойчивости электронной оболочки их атомов. Устанавливаемая на примере благородных газов высокая устойчивость заполненной 8-электронной  $s^2$ - плюс  $p^6$ -оболочки должна быть особо подчеркнута ввиду исключительной важности этого обстоятельства для рассмотрения связей атомов тех элементов, в которых происходит заполнение  $s$ - и  $p$ -электронных подгрупп, т. е. для элементов белых клеток Периодической системы (см. прил. 3).

Для подготовки анализа связей атомов тех элементов, в которых формируются  $d$ -подгруппы электронов, т. е. элементов красных клеток системы, здесь необходимо отметить другую важную особенность потенциалов ионизации, а именно — наличие максимумов потенциала ионизации второго электрона у благородных металлов — серебра (наиболее значительный максимум) и золота, а также и у аналогичной им меди, ничем не выделяющихся по величине потенциала ионизации из первого электрона. Это обстоятельство свидетельствует об относительной устойчивости той оболочки, которая получается у названных элементов после потери ими первого электрона, т. е. тогда, когда они становятся ионами  $Au^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ . В таком состоянии, без первого  $s$ -электрона, ионы имеют во внешней оболочке вполне укомплектованные подгруппы  $s^2$ - плюс  $p^6$ - плюс  $d^{10}$ -электронов (см. прил. 1). Отсюда следует интересный нас важный вывод об относительной прочности, устойчивости также и завершенной 18-электронной  $s^2p^6d^{10}$ -оболочки.

Другие максимумы потенциалов ионизации мы пока оставляем без рассмотрения.

Принимая во внимание сказанное о потенциалах ионизации электронов, можно сделать заключение, что образование ионной связи обуславливается тенденцией атомов к приобретению наиболее устойчивой оболочки с полным числом электронов во внешнем слое. Это и достигается «округлением» числа внешних электронов до нужного или путем отдачи излишних, или путем дополнения недостающими. В результате получается (если не говорить о водороде и гелии) структура типа атома благородного газа с полным числом  $s$ - плюс  $p$ -электронов, т. е. восемью ( $s^2p^6$ ), или структура типа иона благородных металлов золота, серебра и аналогичной им меди с полным числом во внешнем слое  $s$ -,  $p$ - плюс  $d$ -электронов, т. е. восемнадцатью ( $s^2p^6d^{10}$ ). Эта особенность образования ионов иллюстрируется прил. 4, из которого вместе с тем видно, что мы имеем не закон, а лишь тенденцию, так как атомы не всегда достигают предельно выгодного состояния.

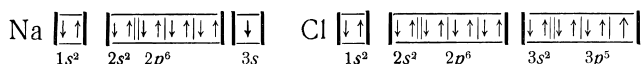
Явления, когда атомы вступают друг с другом в соединение с образованием ионной связи, означает, что соединение имеет энергетический уровень меньший, чем уровень системы до взаимодействия атомов.



Следует отметить, что в ионное взаимодействие вступают лишь атомы, имеющие внешние электроны со спинами разного знака.

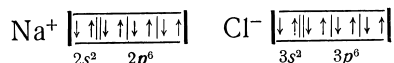
Примером минерала с ионной связью может быть галит, т. е. соединение NaCl.

Электронные оболочки взаимодействующих нейтральных атомов натрия и хлора имеют устройство



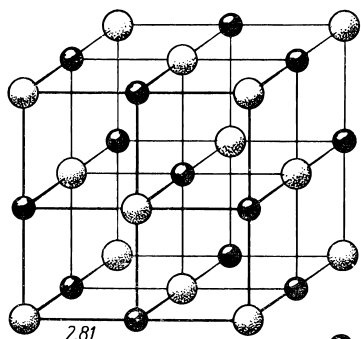
(далее мы будем изображать только внешние подгруппы электронов, участвующие в связи).

Потенциал ионизации внешнего электрона натрия  $3s$  равен  $5,09 \text{ эв}$ , сродство к электрону  $0,84 \text{ эв}$ . Аналогичные цифры для хлора: потенциал ионизации первого внешнего электрона  $3p$  равен  $13,01 \text{ эв}$ , сродство к электрону  $3,81 \text{ эв}$ . Соотношение этих величин таково, что, взаимодействуя, хлор перетягивает электрон от натрия к себе и оба атома ионизируются. Распределение электронов в соединившихся элементах получается таким



Тем самым оба иона получают целиком укомплектованную устойчивую  $8$ -электронную  $s^2p^6$ -оболочку типа благородного газа, а именно, натрий — неона, а хлор — аргона (см. прил. 1).

При таком упрощенном объяснении в образовании ионной связи участвует лишь пара атомов. В действительности, ионная связь не имеет направленности и при соединении ионы стремятся окружить себя максимальным числом ионов противоположного знака, причем каждая связь, так сказать, делится на любые дробные части и равномерно распределяется между всеми соседями. В частности, минеральные индивиды галита имеют кристаллическую структуру, в которой каждый катион натрия связан с шестью катионами натрия (рис. 5) \*.



Число единиц ионных связей атома определяется числом избыточных или недостающих электронов против оболочки типа благородного газа или благородного металла (см. прил. 4) и потенциалами ионизации атомов (см. табл. 1 и рис. 4). Это число — число зарядов катиона или аниона — называется зарядностью иона. В рас-

\* Размеры межатомных расстояний на рис. 5 и всех других приводятся в А (ангстремах). Соотношение абсолютного (физического) ангстрема и кристаллографического таково:  $1 \text{ А} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,00203 \text{ кХ (или А)}$ .

Рис. 5. Расположение атомов в галите

смотренном выше примере галита натрий однозаряден положительно, а хлор однозаряден отрицательно. Зарядность ионов далее будет изображаться соответствующим числом плюсов и минусов, так натрий имеет  $\text{Na}^+$  и хлор  $\text{Cl}^-$ , тот и другой ионы одновалентны.

Необходимо отметить, что при ионизации атома явление не ограничивается лишь отделением внешнего электрона (или нескольких электронов), а так или иначе сказывается и на оставшейся части электронной оболочки. При ионизации, с одной стороны, увеличивается доля влияния на оставшиеся электроны положительно заряженного ядра, а, с другой стороны, вызывающая ионизацию причина возбуждает электроны и может даже вызывать перескок электрона с одной орбиты на другую.

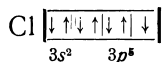
Перераспределение электронов в ионизированных атомах может существенно влиять на химические свойства элементов. Примеры преобразований в электронной оболочке взаимодействующих атомов даны ниже.

### Ковалентная связь\*

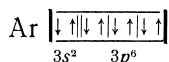
Ковалентная связь возникает непосредственно между атомами, она не сопровождается образованием ионов, т. е. отдачей или приобретением электронов. Связь эта осуществляется, когда взаимодействующие атомы имеют холостые электроны с противоположно ориентированными спинами. При этом электроны спариваются и получают возможность одновременно находиться в поле одного и другого атомов. В качестве причины, вызывающей соединение атомов ковалентной связью, опять выступает тенденция в первую очередь к заполнению внешнего электронного слоя до полного числа  $s$ - плюс  $p$ -электронов по образцу 8-электронного слоя благородного газа. В других же случаях образование ковалентной связи подчиняется более сложным законам.

Этот тип связи характерен прежде всего для соединения атомов одного и того же химического элемента, но ковалентная связь широко распространена и в сложных минеральных соединениях.

Так, внешняя электронная оболочка атома хлора имеет строение



Как видно, здесь во внешнем слое 3 не хватает только одного  $p$ -электрона для образования оболочки типа благородного газа аргона




---

\* Этот тип связи называется в литературе также связью гомоатомной, атомной, неполярной.

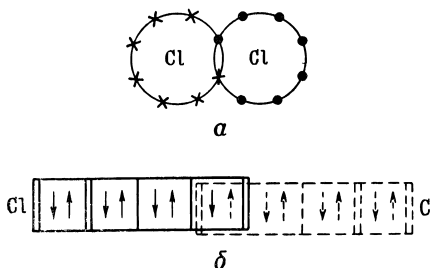


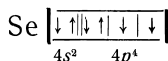
Рис. 6 Схема ковалентной связи в молекуле хлора

*a* — в обычном изображении; *б* — с указанием ориентировки спинов электронов

тогда как для ионной связи выше была отмечена ее ненаправленность. Эта важная особенность вызывается тем, что в образовании ковалентной связи участвуют электроны не с шаровой, а ориентированной формой электронного облака (стр. 13—14, см. рис. 2, б, в). При этом электроны не отрываются от атома, а, так сказать, остаются на своих местах, лишь спариваясь с электронами соседних атомов. Поэтому-то ковалентная связь, осуществляемая через *p*-, *f*- и *d*-электроны, всегда направленная; конечно, ковалентная связь через *s*-электроны будет ненаправленной.

Естественно, что от числа и ориентировки связей зависит число и расположение соседей. У атома хлора может быть только один сосед, поэтому получаются молекулы состава ClCl или Cl<sub>2</sub>.

Атомы селена имеют по два холостых *p*-электрона, у них внешний электронный слой имеет строение



Возможные две ковалентные связи атома этого элемента в кристаллах селена направлены в разные стороны под углом 105° (в свободном атоме селена облака двух соседних *p*-электронов расположены взаимно-перпендикулярно см. рис. 2). Поэтому для получения оболочки типа благородного газа необходимо соединение в обе стороны, т. е. с двумя другими атомами селена. Вследствие этого селен образует не изолированные молекулы, а «бесконечные» зигзагообразные цепочки, плоская схема ко-

При соединении друг с другом двух атомов хлора со спинами электронов разного знака получается строение, показанное в виде двух схем на рис. 6.

Таким образом, как у одного, так и у другого атома за счет совместного владения двумя электронами достраивается оболочка типа атома благородного газа.

Для ковалентной связи вообще характерна ее неделимость, а для связи через *f*-, *p*- и *d*-электроны еще и ориентированность,

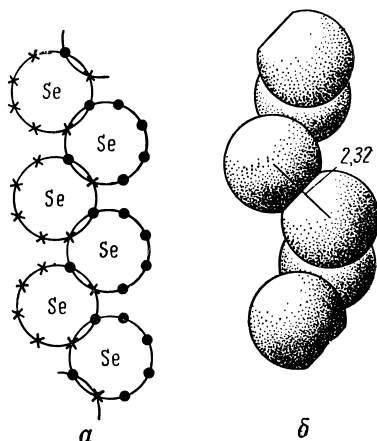


Рис. 7. Соединение атомов селена в цепочки посредством угловой ковалентной связи

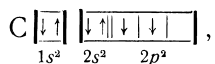
*a* — схематическое изображение внешней части электронного облака электронов в плоской цепочке; *б* — объемное изображение зигзагообразного соединения атомов в цепочку

торых с внешними электронами дается на рис. 7, а, а на рис. 7, б изображено пространственное строение таких цепочек в структуре кристаллов самородного селена. Каждый атом в цепочке получает 8-электронную оболочку типа благородного газа криптона.

Связь ковалентного типа, отличающуюся от ионной, будем именовать ковалентностью атомов и изображать, как принято, соответствующим числом стрелок — знаков неспаренных электронов, так хлор имеет  $\text{Cl}^\downarrow$ , а селен  $\text{Se}^{\downarrow\downarrow}$ . Таким образом, ковалентность определяется числом неспаренных электронов.

Помимо того, что для связи используются уже имеющиеся холостые электроны, атомы при взаимодействии могут возбуждать друг друга и производить распаривание электронов, т. е. переводить один из спаренных электронов в свободную ячейку, на незанятый энергетический уровень.

Рассмотрим это явление на примере углерода. Электронная оболочка его атомов имеет строение



т. е. углерод обладает только двумя холостыми  $p$ -электронами и имеет одну  $p$ -ячейку свободной. При взаимовозбуждении атомов один из  $2s$ -электронов переходит в свободную  $2p$ -ячейку, на что затрачивается всего 3,48 эв (в то время как на отрыв электрона надо 11,24 эв, см. табл. 1), таким образом, получается четыре холостых электрона



Связи таких электронов направлены по вершинам правильного тетраэдра. При соединении четырехвалентных атомов  $\text{C}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$

друг с другом получаются кристаллы алмаза, в структуре которых атом имеет четырех соседей и находится в тетраэдрическом окружении (рис. 8). Надо отметить, что в образовавшемся соединении уже нельзя непосредственно различать бывший  $s$ - и  $p$ -электроны: все четыре электрона сместились со своих орбит и находятся на смешанных или так называемых гибридных орбитах — произошла гибридизация  $s$ - и  $p$ -электронов.

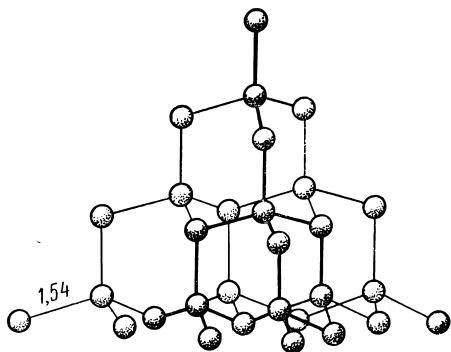


Рис. 8. Соединение атомов углерода в алмазах посредством тетраэдрической ковалентной связи. Показаны только центры атомов

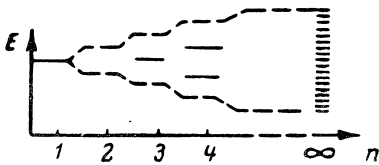


Рис. 9. Строение полосы энергетических уровней в металлическом кристалле

$E$  — энергия,  $n$  — число соединившихся атомов

положительно заряженным ионом — так называемым «атомным остовом». Отданные электроны не закрепляются за какими-либо другими атомами, а все находятся в общем пользовании. Соединение в таком случае представляет собой совокупность положительно заряженных ионов — «атомных остовов», между которыми свободно перемещаются электроны в виде «электронного газа». Разница между изолированным атомом в соединении — металлическом кристалле — заключается в том, что вместо строго определенных энергетических уровней электронов в отдельном атоме в металлическом кристалле для электронов имеются широкие области, близкие по значению энергии. Точнее, эти области прерывны, подчиняясь «запрету» В. Паули, но значения отдельных более дробных уровней энергии, чем указываемые четырьмя квантовыми числами, в них весьма близки. Это качество связано с расщеплением электронных уровней. На рис. 9 показано, как при соединении атомов металлической связью электронный уровень последовательно расщепляется соответственно числу соединившихся атомов, сначала путем расширения энергетической полосы или зоны, а затем, когда число атомов делается большим,

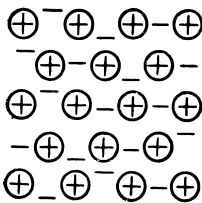


Рис. 10. Схема «атомного остова» из положительно заряженных частиц и заполняющего пространство между ними «электронного газа»

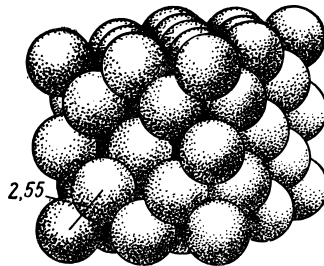


Рис. 11. Соединение атомов меди в кристаллах самородной меди посредством металлической связи. Каждый атом окружен двенадцатью соседями

путем ее дробления на очень мелкие уровни. В кристалле металлического минерала уровни в каждой зоне так многочисленны и близки друг к другу, что электроны очень легко переходят с одного уровня на другой, они подвижны. По этой причине металлические кристаллы отлично проводят электрический ток, обладают хорошей теплопроводностью.

Металлическая связь не имеет направленности, и при соединении каждый ион стремится окружить себя максимальным числом соседей. Поэтому в типичных металлических кристаллах получается плотнейшая укладка атомов — либо кубическая (золото, серебро, медь, платина, гамма-железо), либо гексагональная (цинк, осмий).

Такая связь схематически показана на рис. 10.

Металлическая связь наиболее типично представлена в кристаллах самородного золота, серебра и меди, в структуре которых каждый ион окружается двенадцатью соседями (рис. 11). При металлической связи ионы каждого из этих элементов, отдавая по одному электрону, получают 18-электронную оболочку.

### Молекулярная связь \*

Молекулярная связь действует между молекулами, внутри которых силы связи уже другие.

Хотя молекулы не имеют связей в виде зарядов или ковалентности, между ними может происходить притяжение в результате разных причин. Значение имеет дисперсионный эффект, вызываемый тем, что в молекуле электроны движутся и создают мгновенные диполи, способные создать притяжение между молекулами. Вместе с тем молекулы вообще могут быть в той или иной мере полярными, т. е. опять получится взаимодействие диполей, но совершенно иного масштаба, называемое ориентационным эффектом. Наконец, появляются еще одни силы в виде наведенного или индукционного эффекта, связанные с поляризующим действием электрических полей соседних молекул. В разных соединениях соотношение этих сил сильно колеблется, в частности у полярных молекул, например молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$  (из них строится минерал лёд), ориентационный эффект выходит на первое место: для воды ориентационный эффект 190,0, дисперсионный эффект 47,0 и наведенный 10,0 эрг  $\cdot 10^{-6}$ .

Молекулярная связь, хотя она и весьма слабая, вызывает образование соединения и взаимную ориентированность молекул.

Примером соединения с молекулярной связью может служить минерал сенармонтит. Его кристаллы строятся из молекул состава  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , имеющих форму многогранника с десятью вершинами, показанную на рис. 12. (Внутри молекул связи ковалентные — у ато-

---

\* Такая связь называется также остаточной или Ван-дер-Ваальсовской.



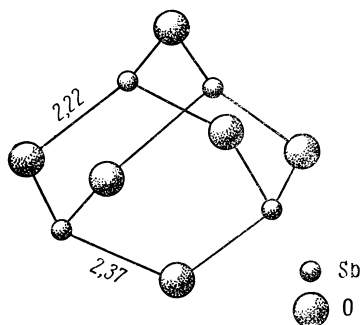


Рис. 12. Соединение атомов сурьмы и кислорода внутри молекулы  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  в кристаллах сенармонита посредством молекулярной связи. Показаны только центры атомов

мов сурьмы их по три, а у атомов кислорода — по две.) Строя кристалл, молекулы соединяются друг с другом при помощи межмолекулярной связи и, взаимно ориентируясь, располагаются все в параллельном положении.

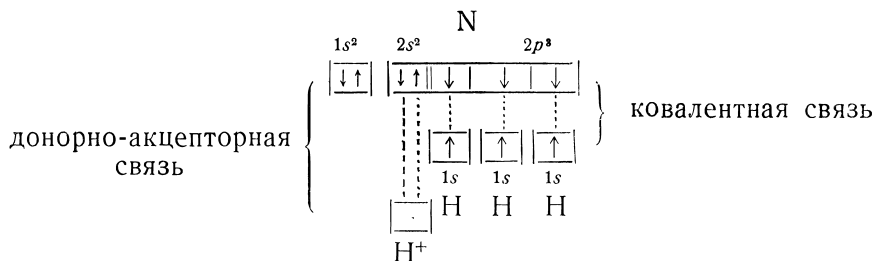
### Донорно-акцепторная связь

Донорно-акцепторная химическая связь осуществляется так, что два спаренных электрона одного атома используются в свободной ячейке другого атома. При этом электронная пара не просто перетягивается от одного атома к другому, а становится общей для того и другого атома. Предоставляющий пару электронов атом называется донором, а использующий свободную ячейку — акцептором\*. Донорно-акцепторная связь может рассматриваться как разновидность ковалентной связи.

Представление о донорно-акцепторной связи можно составить на примере аммония, участвующего и в некоторых реакциях минералообразования, так как известны минералы нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , тешемахерит  $(\text{NH}_4) \text{H}[\text{CO}_3]$ , масканьит  $(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]$  и другие соли аммония. В химии ион аммония получается при реакции



Схема образования соединения такова



В верхних клетках изображена электронная структура атома азота, имеющего три неспаренных  $p$ -электрона. Ниже указаны три атома водорода, в каждом из которых имеется лишь по одному, значит неспаренному,  $s$ -электрону. Когда образуется аммиак (т.е.  $\text{NH}_3$ , еще не интересующий нас ион аммония  $\text{NH}_4^+$ ), то это про-

\* Названия происходят от латинских слов *dono* — дарю и *acceptor* — получение. Иногда эта связь называется координационной.

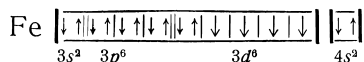
исходит путем спаривания трех  $p$ -электронов одного атома азота и трех  $s$ -электронов трех атомов водорода в порядке обычной ковалентной связи; возникает нейтральная молекула  $\text{NH}_3$ . Далее аммиак соединяется с ионом водорода по указанной химической реакции. А ион водорода, т. е.  $\text{H}^+$ , лишен своего единственного электрона и его  $1s$ -ячейка пуста, она изображена внизу схемы. Донорно-акцепторная связь между  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}^+$  происходит так, что атом азота как донор выделяет пару своих  $2s^2$ -электронов, почему у азота, значит и у аммиака, возникает эффективный положительный заряд, а ион водорода как акцептор использует эту пару в своей свободной  $s$ -ячейке, получая эффективный отрицательный заряд.

Неподеленная пара электронов находится на энергетическом уровне, общем как для донора, так и для акцептора. Суммарное число электронов обуславливает в аммонии в целом один положительный заряд. Следует иметь в виду, что, присоединившись при помощи механизма донорно-акцепторной связи, четвертый водород далее равноправно использует связи атома азота и ничем не отличается от других трех атомов водорода.

Таким образом, донорно-акцепторная связь возникает путем обмена электронами, когда одни атомы предоставляют неподеленные пары электронов, а другие атомы получают их на свободные орбиты. И здесь проявляется общая тенденция атомов иметь законченную, энергетически выгодную электронную оболочку\*.

В минералогии донорно-акцепторная связь отмечается для некоторых дисульфидов железа, диарсенидов и тетраарсенидов кобальта и ряда их аналогов. Познакомимся с такого рода связью на примере атомов железа и серы, соединенных в минерале пирите  $\text{Fe}[\text{S}_2]$ , в упрощенном виде.

Железо — элемент, занимающий красную клетку, имеет незаполненную  $d$ -подгруппу в слое 3, в то время как в слое 4 уже появились оба  $s$ -электрона. Структура внешних оболочек его нейтральных атомов такова:

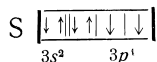


При образовании соединения атомы серы перетягивают к себе от атомов железа оба внешних  $4s^2$ -электрона. Однако потеря этих двух электронов не приводит к тому, что у железа остается выгодная электронная структура, так как для получения 18-электронной  $s^2p^6d^{10}$ -оболочки типа иона благородных металлов у него не хватает четырех  $d$ -электронов. Отметим попутно, что другой вариант — отдача не только  $4s^2$ -электронов, но и всех  $3d^6$ -электронов, чтобы осталась 8-электронная  $3s^2p^6$ -оболочка типа атома благородного газа, не реализуется из-за того, что энергия отрыва

\* Рассмотренная выше (стр. 24) ковалентная связь в молекуле  $\text{Cl}_2$  сопровождается донорно-акцепторной связью с участием пары  $3p$ -электронов и незаполненной  $3d$ -ячейки.

(потенциал ионизации) для такого числа электронов очень велика, достигая для последнего из них 162,8 эв (см. табл. 1). Но прежде чем рассмотреть действительное распределение электронов в атомах железа, необходимо обратиться к электронной структуре серы. Указываемые в эмпирической формуле пирита  $\text{FeS}_2$  два двухвалентных атома серы действительно спариваются, образуя  $[\text{S}_2]^{2-}$  по способу  $-\text{S} - \text{S}-$ .

Внешний слой нейтрального атома серы имеет строение с шестью электронами:



У двух атомов серы своих внешних электронов двенадцать, а, кроме того, в пирите любая пара  $[\text{S}_2]^{2-}$  имеет два лишних электрона, отнятых у железа, и общее число внешних электронов оказывается равным четырнадцати. Используя каждый атом по одному, а всего два холостых  $p$ -электрона для ковалентной связи между собой, пары  $[\text{S}_2]^{2-}$  получают электронную конфигурацию, которую можно условно изобразить так



Обратим внимание на то, что вокруг каждого атома серы имеется выгодное число электронов — восемь и что при этом число электронов, не употребляемых для внутренней связи, находящихся на периферии, здесь двенадцать.

Теперь вернемся к железу. Для его атомов в пирите открывается третий способ создания энергетически выгодной электронной оболочки. Дело в том, что ион железа может получить необходимую структуру путем добавления электронов до образования структуры типа атома благородного газа. С этой целью к иону требуется прибавить двенадцать электронов, из которых четыре необходимы для пополнения ячеек подгруппы  $3d$ , а остальные восемь — для создания подгрупп  $4s^2p^6$ . В таком случае ион железа станет обладать на периферии законченной электронной структурой типа криптона. Имеющиеся двенадцать внешних электронов у радикала серы вполне подходят для такой цели. Конечно, совсем перетянуть к себе электроны от другого атома железа не в состоянии, к этому нет предпосылок. И в пирите получается так, что электроны часть времени проводят в оболочке двойных радикалов серы и часть времени в оболочке иона железа. При этом четыре электрона от радикала серы спариваются с четырьмя  $3d$ -электронами железа по существу в порядке ковалентной связи\*, а восемь, образуя четыре неподеленные пары, занимают у иона железа позиции — два (одна пара) в опустевшей  $4s$ -ячейке и шесть

\* О спаривании всех электронов в пирите свидетельствует диамагнитность этого минерала.

(три пары) заполняют прежде отсутствовавшие три  $4p$ -ячейки. Лишь последняя связь выступает по механизму как собственно донорно-акцепторная.

Как акцепторы, получающие временами электроны в минеральном мире, обычно выступают катионы элементов с незаполненной  $d$ -подгруппой, т. е. занимающие в Системе Д. И. Менделеева красные клетки, которые стремятся создать у себя 18-электронную оболочку. А как доноры ведут себя крупные и с небольшим зарядом анионы, получающие после ионизации внешнюю 8-электронную оболочку, к числу которых прежде всего относятся атомы элементов белых клеток  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $As^{3-}$ ,  $Cl^{1-}$ , иногда и  $F^{1-}$ . Последнего рода ионы слабо удерживают получающиеся у них октеты электронов (т. е. комплекты из восьми электронов) и позволяют им проводить некоторую часть времени в оболочке присоединенного иона.

Обрисованное на примере пирита поведение атомов железа вызывается важной причиной, имеющей значение также для его соседей в красных клетках Периодической системы и для связей другого типа. Здесь мы видим, что энергетическое состояние  $3d$ -электронов близко к таковому для электронов, главное квантовое число которых на единицу больше, т. е.  $4s$ - и  $4p$ -электронов, а не с энергетикой  $s$ - и  $p$ -электронов того же слоя 3 (см. прил. 2). Поэтому можно говорить о том, что с химической точки зрения для образования связей в химических соединениях имеет значение не только укомплектование третьего слоя с его  $3s^2p^6d^{10}$ -электронами — в одних случаях, но и заполнение энергетически сближенных подгрупп из соседних слоев 3 и 4, т. е. подгрупп  $3d^{10}4s^2p^6$  — в других. Аналогично обстоит дело для всех «вставных» участков менделеевской системы — красных и синих. Сказанное подтверждается и тем, что в Системе Д. И. Менделеева конец IV периода и аналогично периодов V и VI завершается комплектованием у элементов не целых электронных слоев 4 (N), 5 (O) и 6 (P), а так называемых «химических» электронных групп, представленных электронами из разных слоев, соответственно  $3d^{10}4s^2p^6$ ,  $4d^{10}5s^2p^6$  и (с добавлением  $f$ -подгруппы)  $4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$  \*.

### Смешанные связи

Кроме соединений с каким-либо одним типом связи между атомами, имеются соединения, в которых связи должны интерпретироваться как смешанные.

Рассмотрим вопрос на примере минерала натровой селитры,  $Na[NO_3]$ .

\* Помимо рассмотренных связей в химии выделяется еще дативная связь (или обратная донорно-акцепторная), пока не установленная в минералогии. Специфична и так называемая водородная связь, создающаяся через  $H^+$ , т. е. через протон. Еще редко доказанная в природных соединениях водородная связь удобнее рассматривается при описании соответствующих минералов.

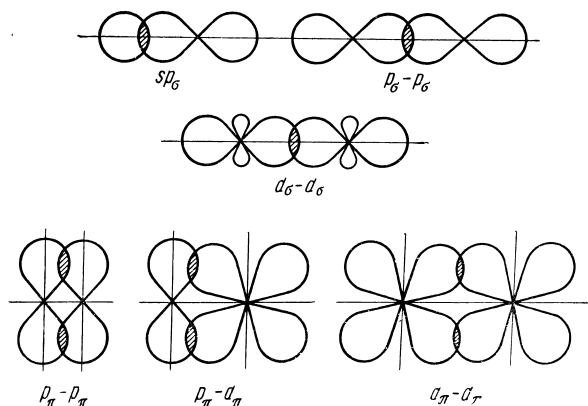
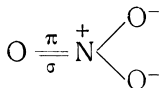


Рис. 13. Формы электронных облаков при  $\sigma$ -связи через  $s$ - и  $p$ -, через  $p$ - и  $p$ -электроны, и через  $d$ - и  $d$ -электроны, при  $\pi$ -связи через  $p$ - и  $p$ -электроны и через  $p$ - и  $d$ -электроны и через  $d$  и  $d$ -электроны

Находящийся в центре кислотного радикала атом азота имеет внешний электронный слой  $2s^2p^3$ . Во время реакции с кислородом в атоме азота проявляются присущие ему связи при помощи всех пяти валентных электронов, однако разными способами. Для рассмотрения последних требуется ввести новые понятия. Нужно различать сигма-связи, действующие между центрами атомов за счет того или иного взаимодействия электронных облаков по линии связи. Это схематически показано на рис. 13 для связей через  $s$ - и  $p$ -электроны или через  $p$ - и  $p$ -электроны. Другой случай — образования пи-связей, когда взаимодействие электронных облаков имеет место не между центрами атомов по линии связи, но параллельно в плоскости связи, как показано на том же рис. 13 для связей через  $p$ - и  $p$ -электроны и через  $p$ - и  $d$ -электроны\*.

Азот в радикале  $[\text{NO}_3]$  за счет трех (из пяти валентных) гибридизированных  $sp^2$ -электронов создает ковалентные  $\sigma$ -связи (т.е. электроны азота и кислорода спариваются), а четвертый электрон образует  $\pi$ -связь. Кроме того, азот в минерале имеет одну ионную связь.

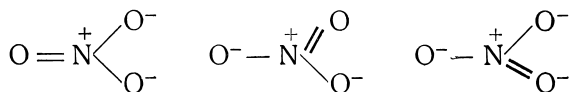
Изображение радикала  $[\text{NO}_3]$  может даваться так



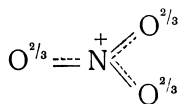
Как видно, при таком написании в радикале указываются разные атомы кислорода: два со смешанными связями — одной ковалентной (к азоту), а другой ионной (вне радикала, к иону нат-

\* Для обозначения сигма-связи использована греческая буква  $\sigma$ , аналогичная латинской  $s$ . Последней обозначаются  $s$ -электроны с шаровой формой облака, не имеющие орбитального момента количества движения (у всех  $s$ -электронов второе квантовое число  $l=0$ ) и участвующие поэтому только в  $\sigma$ -связях. Другая связь обозначается греческой  $\pi$ , аналогичной латинской  $p$ , так как эта связь часто бывает у  $p$ -электронов. Кроме того, различается дельта-связь, осуществляемая при посредстве  $d$ -электронов, здесь не рассматриваемая.

рия, от которого перетянут один электрон), а у третьего атома кислорода изображается  $\sigma$ -связь и  $\pi$ -связь. Однако этот радикал в селитре устроен так, что он имеет форму совершенно правильного плоского треугольника со всеми углами между связями точно в  $120^\circ$  (электроны были гибридизованы, т. е. сделаны одинаковыми) и в этом факте видно свидетельство равнозначности всех связей (именно поэтому натровая селитра оказывается тригональной). Следовательно, равноправны три схемы связей в радикале



В действительности, четвертый электрон, осуществляющий  $\pi$ -связь, делокализован, т. е. равномерно обслуживает все кислородные атомы, принадлежит радикалу в целом. Поэтому формально каждый из трех атомов кислорода приобретает одинаковый заряд, когда два заряда радикала разделяются на три части, т. е. по  $2/3$ . Тогда радикал изображается как



Однако и такое представление имеет недостаток, так как не предусматривает кратности ковалентных связей.

Во всяком случае для кислорода устанавливается совмещение ковалентной и ионной связей, и его состояние следует изображать как  $\text{O}^{\frac{1}{2}-}$ . Имея в основном состоянии во внешнем электронном слое лишь  $s^2p^4$ -электроны (всего шесть электронов), атомы кислорода получают при помощи указанных двух связей целиком сформированную 8-электронную оболочку типа благородного газа. Как видно, и углерод достигает нужной 8-электронной конфигурации. Такое состояние кислорода со смешанной связью является весьма обычным для его соединений в минеральном мире.

Помимо сочетания ковалентной и ионной связей, среди минералов имеется целый ряд случаев, когда атом образует одновременно и ковалентную и межмолекулярную связи. О таких случаях, в сущности, уже была речь выше. При рассмотрении ковалентной связи атомов селена выяснилось, что, вполне насыщая свои две ковалентные связи, атомы составляют цепочки. Такие цепочки строят структуру минерала самородного селена путем соединения друг с другом при помощи межмолекулярной связи. Когда же речь шла об общей характеристике молекулярной связи и приводился пример минерала с такой связью — сенармонтита, то внутри молекул  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  подразумевались связи ковалентные,

а соединение молекул в кристалл описывалось при помощи межмолекулярной связи. В пирите рассматривалась сложная картина формирования разных связей путем ионизации, спаривания холодных и обмена неподеленных электронов.

### Промежуточные связи

Описанные выше типы связи ионной, ковалентной, металлической, донорно-акцепторной и молекулярной излагались сначала как случаи, когда каждая из связей проявляется в чистом виде и затем уже говорилось о сочетании разных типов связей. Наряду с представлением о смешанных связях в химии развивается точка зрения о промежуточном характере связи между ионной и ковалентной.

Выше отмечалось, что типичная ионная связь возникает между атомами так, что один атом целиком перетягивает к себе электрон другого; ковалентная же связь возникает между атомами, когда атомы при соединении начинают владеть валентными электронами совместно (стр. 23).

При промежуточной связи возможно не полное, а частичное перетягивание электрона атомом. Мерой способности атома притягивать электрон указывается особая величина, названная электроотрицательностью (обозначается через  $X$ ).

В разных случаях используются разные величины в качестве значения электроотрицательности. Так, эту характеристику определяют в виде полусуммы первого потенциала ионизации атома (см. табл. 1) и его сродства к электрону (см. табл. 2), вычисляют по термохимическим данным (что характеризует энергию связи), выводят из межатомных расстояний, устанавливают по данным спектроскопии атомов. Положивший начало учению об электроотрицательности американский ученый Л. Полинг (Паулинг) дает систему электроотрицательностей элементов, определенных термохимическим методом, в виде относительных единиц (табл. 3).

За меру же степени ионности — ковалентности связи принимается в первом приближении величина разницы электроотрицательности соединяющихся атомов.

Определение доли ионной и ковалентной связей атомов в бинарных соединениях  $A_mB_n$  производится при помощи графика зависимости между разностью электроотрицательности  $X_B - X_A$  соединяющихся атомов,  $\Delta X$  и долей ионности связи  $i$ . По Л. Полингу, зависимость эта нелинейная, она выражается формулой

$$\text{степень ионности связи} = 1 - e^{-0,18(X_B - X_A)}.$$

При пользовании уравнением и графиком во внимание принимается полная электроотрицательность каждого из атомов независимо от их количественных соотношений в формуле. На рис. 14

СИСТЕМА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ( $\chi$ )

Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$
Li	1,0	B	2,0	V	1,6	Tc	1,9
Na	0,9	Al	1,5	Nb	1,6	Re	1,9
K	0,8	Sc	1,3	Ta	1,5	Np—No	1,3
Rb	0,8	In	1,2	Pa	1,5	F	4,0
Cs	0,7	La—Lu	1,1—1	N	3,0	Cl	3,0
Fr	0,7	Ac	1,1	P	2,1	Br	2,8
Cu <sup>I</sup>	1,9	Ga	1,6	As	2,0	J	2,5
Cu <sup>II</sup>	2,0	In	1,7	Sb	1,9	At	2,2
Ag	1,9	Tl	1,8	Bi	1,9	Fe <sup>II</sup>	1,8
Au	2,4	Ti	1,5	Cr	1,6	Fe <sup>III</sup>	1,3
Be	1,5	Zr	1,4	Mo	1,8	Co	1,8
Mg	1,2	Hf	1,3	W	1,7	Ni	1,8
Ca	1,0	Th	1,3	U	1,7	Ru	2,2
Sr	1,0	C	2,5	O	3,5	Rh	2,2
Ba	0,9	Si	1,8	S	2,5	Pd	2,2
Ra	0,7	Ge	1,8	Se	2,4	Os	2,2
Zn	1,6	Sn	1,8	Te	2,1	Ir	2,2
Cd	1,7	Sn <sup>IV</sup>	1,9	Po	2,0	Pt	2,2
Hg	1,9	Pb	1,8	Mn	1,5		

приводится график, на котором нанесены также зависимости, выведенные некоторыми другими авторами.

График по Л. Полингу показывает, что при разности менее 1,9 связь имеет преимущественно ковалентный характер, а при разности более 1,9 связь преимущественно ионная. В кристаллической структуре галита NaCl, являющегося типично ионным соединением, доля ионной связи по этому графику только 0,6, так как разность электроотрицательности натрия и хлора 3,0—0,9=2,1. В кристаллах кварца SiO<sub>2</sub>, при разности электроотрицательности кислорода и кремния 3,5—1,8=1,7 связь на 0,4 ионная, на 0,6 — ковалентная. При соединении серы и цинка с образованием кристаллов сфалерита ZnS (цинковой обманки) связь по-

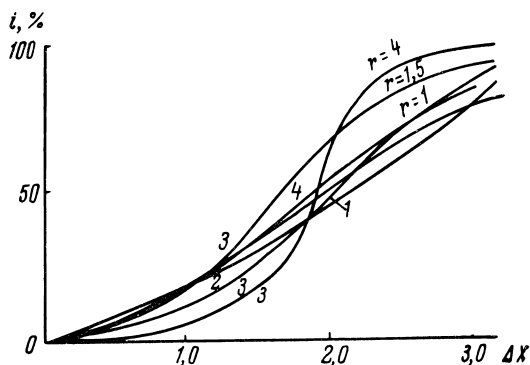


Рис. 14. Зависимость степени ионности — ковалентности связи от разности электроотрицательности атомов в бинарном соединении  
1 — кривая по Л. Полингу, 2 — по Н. Ханей и К. Смайсу, 3 — по Дж. Барроу (три варианта, для разных значений  $r$  — межъядерного расстояния), 4 — по С. С. Бацанову



лучается приблизительно с долей ионности 0,2 и ковалентности 0,8, так как здесь разность электроотрицательности  $2,5 - 1,6 = 0,9^*$ .

По новым исследованиям электроотрицательность не может считаться какой-то индивидуальной постоянной величиной для элемента (подобно, скажем, атомному весу). Она изменяется не только при перемене валентности (что отчасти учитывается в таблицах электроотрицательности), но также зависит от других особенностей состояния атомов в каждом из соединений и в каждом соединении будет разной.

### Валентность и связи атомов

Валентность атомов указывается количественными соотношениями элементов в формулах соединений на основании числа валентности каждого элемента, известного из химии. Вместе с тем валентность отвечает качественно разным связям в соединениях.

Соединяясь посредством ионной связи, атомы имеют валентность в виде зарядности положительного или отрицательного знака, число которой определяется числом отданных или приобретенных электронов. Валентность — зарядность указывается, как уже было условлено, соответствующим числом знаков плюс и минус. Так, у атомов в формуле виллиомита следует отмечать  $\text{Na}^+\text{F}^-$ , а в формуле флюорита —  $\text{Ca}^{++}\text{F}_2^{--}$ .

Валентность, реализующаяся в виде связи на основе совместного владения электронами, выше была названа ковалентностью. Ковалентность не имеет знака, а ее число отмечается числом находящихся в совместном использовании электронов. Такую валентность принято обозначать стрелками, разно ориентированными у соединяющихся атомов, чтобы показать разное значение спинов электронов. Так, в молекуле хлора атомы одновалентны, одноковалентны  $\text{Cl}^{\uparrow}\text{Cl}^{\uparrow}$ , в цепочках самородного селена атомы двухковалентны  $\text{Se}^{\uparrow\downarrow}\text{Se}^{\uparrow\downarrow}$ , в кристаллической структуре алмаза атомы углерода четырехковалентны  $\text{C}^{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}\text{C}^{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}$ , в молекуле сенармонтита атомы сурьмы трехковалентны, а кислорода двухковалентны  $\text{Sb}_4^{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}\text{O}_6^{\uparrow\uparrow}$ .

При металлической связи атомы соединяются при помощи валентных электронов, отдаваемых в коллективное пользование. Число таких электронов определяет число валентностей, а знак должен отмечать наличие положительно заряженных «атомных остовов» и равное число электронов в «электронном газе». Это можно изображать таким образом, на примере самородной меди  $\text{Cu}^+ \text{---} \text{Cu}^+$ . В минерале медь одновалентна.

---

\* Цифры приведены для степени ионности-ковалентности соединений при отказе от так называемого резонанса структур. Значение 0,6 ионности кажется слишком низким для  $\text{NaCl}$ . Появившиеся в последнее время экспериментальные определения степени ионности и ковалентности связи дали следующие цифры: галит  $\text{NaCl}$  0,75 и 0,25, сильвин  $\text{KCl}$  0,80 и 0,20, периклаз  $\text{MgO}$  0,90 и 0,10, виллиомит  $\text{NaF}$  0,95 и 0,05; для сфалерита  $\text{ZnS}$  получено 0,25 и 0,75.

Для валентности, осуществляющейся в виде донорно-акцепторной связи, нет простого способа указания в формулах соединений, хотя предложено у элемента-донора ставить две точки (электронная пара), а у элемента-акцептора помещать квадратик (знак свободной ячейки). Тогда формула аммония (стр. 28) окажется такой  $(\text{N}^{\downarrow\downarrow}\text{H}_3^{\uparrow\uparrow})^+$ . Во многих же соединениях связи бывают смешанными (или промежуточными). Например, связи кислорода в кальците — одна ковалентная, другая ионная, этот случай валентности еще легко записать так:  $\text{O}^{\downarrow-}$ . В некоторых же соединениях вообще невозможно явно отмечать тип связи, приходится ограничиваться указанием лишь числа валентности и ее положительного или отрицательного знака, как это обычно делается в химии и минералогии:  $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$  и т. п.

Рассматривая валентность в виде молекулярной связи, надо опять отмечать как ее характер, так и число валентностей. В минералогии приходится сталкиваться с такой связью как между молекулами, так и между ионно-ковалентными частями формул и молекулами; связь эта всюду будет обозначаться через точку на середине строки без цифры, так как число соединяемых через точку компонентов формулы уже обозначает число валентностей. Например, для кристаллической структуры хлора надо писать  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_2$ , для самородного селена  $\text{Se}_n \cdot \text{Se}_n$ , для сенармонтита  $\text{Sb}_4\text{O}_6 \cdot \text{Sb}_4\text{O}_6$ ; в составе гипса — водного сульфата кальция — присутствуют вдвое больше, чем ионов  $\text{Ca}^{++}$  или групп  $[\text{SO}_4]^{--}$ , молекул воды, поэтому его формула  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## РАЗМЕРЫ АТОМОВ

### Атомные радиусы

В качестве характеристики размера частиц, из которых строятся минералы, используются атомные и ионные радиусы.

Расстояния между центрами атомов или ионов в кристаллической структуре, определяемые экспериментально, позволяют вычислить радиусы этих составных частей минералов при предположении их шаровой формы.

Атомными радиусами считаются числа, получаемые подобным способом, для случаев ковалентной и металлической связи в соединениях.

Известные значения атомных радиусов приведены в прил. 5, они представляют собой усредненные данные. Последнее означает, что в конкретных случаях в зависимости от внешних условий минералообразования радиусы могут несколько отклоняться от этих цифр. Так, отклонения будут прежде всего у полиморфических модификаций одного и того же вещества. Например, у углерода в структуре кубического алмаза межатомные расстояния равны 1,54 Å, а в структуре другой модификации углерода — гексаго-

нального графита — ближайшие расстояния равны 1,42 А. Половины этих значений, т. е. атомные радиусы, будут соответственно 0,77 и 0,71 А, но в прил. 5 приведено только значение 0,77 А. Имеются и другие обстоятельства, сказывающиеся также и на величине ионных радиусов, при рассмотрении которых они будут разобраны.

Как видно из прил. 5, атомные радиусы элементов, занимающих места в белых клетках Периодической системы, закономерно возрастают в каждой группе в направлении сверху вниз, т. е. при увеличении числа электронных слоев в атоме. В пределах каждого периода, по направлению слева направо, т. е. при увеличении числа электронов в слое, радиусы, наоборот, уменьшаются за счет возрастания сил взаимодействия с ядром, заряд которого увеличивается. После заполнения внешних подгрупп электронов в периоде у атомов благородных газов радиус резко возрастает, но это вызывается другой причиной — тем, что их атомы в структурах соединены лишь остаточной («молекулярной») связью.

Атомы элементов, занимающих красные клетки, т. е. наращивающие *d*-электроны, в своем ряду сначала также уменьшают радиусы, но перед концом ряда радиусы начинают возрастать из-за уже значительного числа электронов. В синих клетках, у атомов, заполняющих *f*-подгруппу, на фоне небольшого сокращения радиуса в пределах ряда наблюдается несколько отклонений от общей тенденции, связанных с тонкими особенностями структуры электронной оболочки. В целом рассматриваемая величина колеблется в пределах от 0,46 А у водорода до 2,68 А у цезия, следовательно, колебания достигают 5,7 раза.

## Ионные радиусы

Радиусы ионов, вернее сказать атомов, в состоянии, когда при соединении у них проявляется ионная связь, приведены в прил. 6. Это усредненные цифры, требующие некоторого уточнения в каждом отдельном случае. Причина здесь та, что при одном и том же заряде размер иона изменяется в зависимости от внешних условий и от числа и влияния окружающих его соседей в структуре минерала. Так, ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$  дают соединение, кристаллизующееся при температуре выше  $184,3^\circ$  в кубической структуре, где каждый из названных ионов имеет по шесть соседей (рис. 15, а), а при более низкой температуре образует минерал нашатырь, другой — кубической симметрии, в котором число соседей уже восемь (см. рис. 15, б). В первом расстояние между центрами ионов 3,27 А, во втором 3,35 А.

Однако общие закономерности могут быть отмечены на основе таблицы, где все цифры даются для числа соседей шесть (прил. 6).

Радиус иона зависит прежде всего от его валентности. При возрастании положительной валентности радиус уменьшается по сравнению с атомным, а при отрицательной валентности возра-

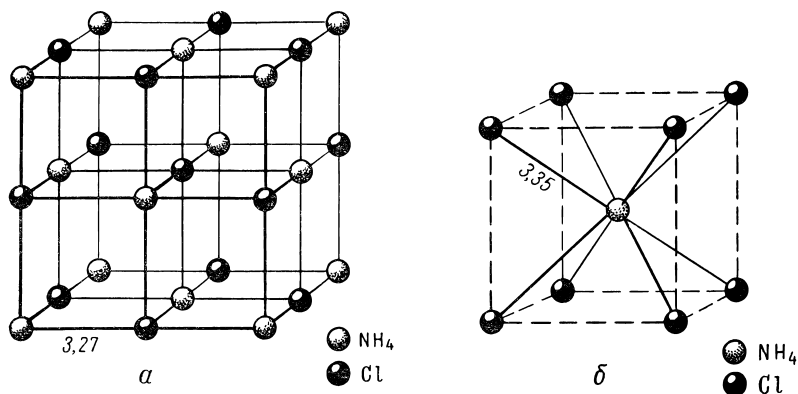


Рис. 15. Кристаллические структуры двух полиморфических модификаций хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
 $\alpha$  —  $\beta$ -формы (такого минерала нет) и  $\beta$  — нашатырь, в которых межионные расстояния различны

стает, что хорошо можно продемонстрировать на примере меди и селена

$\text{Cu}$	$\text{Cu}^{+1}$	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Se}$	$\text{Se}^{-2}$
$r = 1,28$	0,98	0,80	1,16	1,93 \text{ \AA}

Поэтому размеры анионов в общем больше, чем размеры катионов. Максимальная разница показана между азотом  $\text{N}^{+5}$  (0,15 \text{ \AA}) и йодом  $\text{I}^{-1}$  (2,20 \text{ \AA}), здесь предел колебаний достигает 14,7 раза. (Нужно отметить, что здесь и ниже знаки валентности, например у азота  $\text{N}^{+5}$ , не обязательно означают число зарядностей, а указывают только общее число валентностей и общий их характер.)

В пределах каждого периода Периодической системы слева направо радиус катионов при их валентности, отвечающей номеру группы, т. е. возрастающей от элемента к элементу на единицу, резко уменьшается из-за все увеличивающегося притяжения ядра. Радиус анионов при их валентности, равной восемь минус номер группы, т. е. возрастающей справа налево, изменяется незначительно, причем в первых периодах в сторону небольшого сокращения, а в следующих периодах — в сторону небольшого возрастания.

Такая закономерность наблюдается равным образом у элементов в белых и красных клетках Системы. Любопытную особенность имеют элементы синих клеток. Глубоко скрытые различия в числе  $f$ -электронов обуславливают то, что обычно эти элементы имеют преимущественно валентность три (иногда два или четыре) и что даже при равной валентности (т. е. при возрастании общего числа электронов) радиус ионов все же постепенно уменьшается во всем этом ряду. Данное явление в группе редкоземельных эле-

ментов носит название лантанидного сжатия. Аналогичная картина в актиноидах может называться актиноидным сжатием.

В вертикальных группах Системы радиус, естественно, возрастает от элемента к элементу сверху вниз по той же причине, как и атомный радиус.

Отмеченные два обстоятельства создают третью закономерность в Периодической системе: близость ионных радиусов по направлению диагонали, проходящей слева сверху вниз направо. Это направление заслуживает большого внимания, так как оно предопределяет возможность изоморфного замещения атомов одних элементов другими в целом ряде случаев образования минеральных соединений переменного состава.

### КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА АТОМОВ

Вступая в соединение, атомы окружаются определенным числом соседей, расположенных соответствующим образом. Число ближайших соседей называется координационным числом.

Расположение атомов и число соседей зависят, с одной стороны, от соотношения их размеров и, с другой стороны, от направления и числа связей.

При соединении атомов с ионной или металлической, т. е. ненаправленной, связью на первое место выступает влияние соотношения размеров. В ионных соединениях катионы имеют меньший, а анионы — большие размеры, выражаемые через ионный радиус. При металлической связи размеры атомов равны. Соединяясь, атомы с ненаправленной связью стремятся окружить себя максимальным числом соседей. В зависимости от отношения радиуса меньшего иона  $r_k$  к радиусу большего иона  $r_a$ , т. е.  $x = \frac{r_k}{r_a}$ , возможны координационные числа от 4 до 12 (табл. 4, рис. 16).

Таблица 4

#### ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОТНОШЕНИЯ РАДИУСОВ ИОНОВ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА

Отношение радиусов $x = \frac{r_k}{r_a}$	Координационное число	Расположение соседей
$0,225 < x < 0,415$	4	Тетраэдрическое $ka_4$
$0,415 < x < 0,732$	6	Октаэдрическое $ka_6$
$0,732 < x < 1,000$	8	Кубическое $ka_8$
1,000	12	Кубооктаэдрическое $ka_{12}$

В упоминавшемся выше примере ионного соединения — минерала галита NaCl — координация катиона и аниона одинакова — октаэдрическая, так как радиус  $\text{Na}^+$  равен 0,98 А, радиус  $\text{Cl}^-$  —

1,81 Å (см. прил. 6 и табл. 4) и их отношение 0,487. В структуре получают окружения  $\text{Na}^+\text{Cl}_6^-$  и  $\text{Cl}^-\text{Na}_6^+$  (см. рис. 5). В других структурах координация катиона и аниона может быть различной. В структуре флюорита  $\text{CaF}_2$  (рис. 17), составленной катионами  $\text{Ca}^{++}$  с радиусом 1,04 Å и анионами  $\text{F}^-$  с радиусом 1,33 Å, отношение 0,781. Поэтому вокруг катиона кальция анионов фтора восемь,  $\text{Ca}^{++}\text{F}_8^-$ , т. е. кубическая координация, а вокруг фтора четыре атома кальция составляют тетраэдр  $\text{F}^-\text{Ca}_4^{++}$ .

Направленность ковалентных связей зависит от конфигурации того электронного облака, в виде которого электрон «размазан» по орбите. Ввиду того, что  $s$ -электрон распределен равномерно по шаровой орбите, связь при его помощи ненаправленная. Наоборот, устройство облака  $p$ -электрона в форме восьмерки создает направленность связей. Аналогично  $d$ -электроны дают связи направленные.

Различные сочетания электронов обуславливают различное расположение ковалентных связей (главные случаи см. в табл. 5 и на рис. 18).

Рассмотренные выше ковалентные связи между атомами селена за счет  $p^2$ -электронов относятся ко второму случаю в табл. 5, и они располагаются под углом  $105^\circ$ . А когда речь шла о ковалентном соединении углерода в алмазе, то отмечалось, что связь в этом минерале получается за счет  $sp^3$ -электронов, которые создают тетраэдрическое расположение связей. По этой причине координационное число всех атомов в кристаллах алмаза равно 4, что хорошо видно на рис. 8.

При описании смешанных связей азота в натровой селитре было показано, что его атомы обладают тремя ковалентными  $\sigma$ -связями при помощи гибридных электронов  $sp^2$ . Такому сочетанию по табл. 5 отвечает расположение связей в виде плоского треугольника. Поэтому в селитре азот и окружающий его

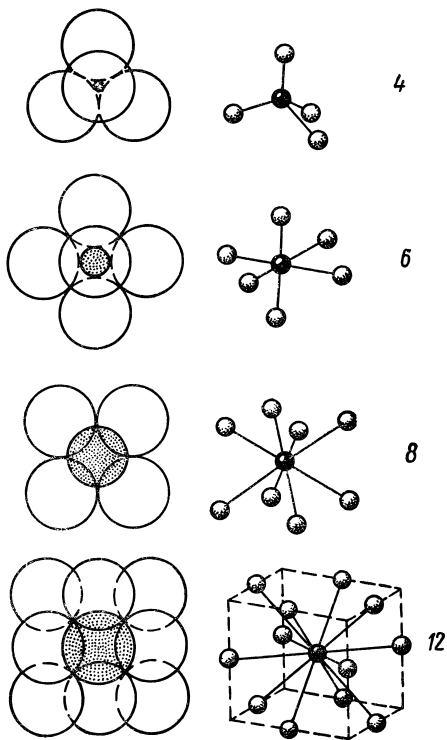


Рис. 16. Координационное окружение атомов 4, 6, 8 и 12

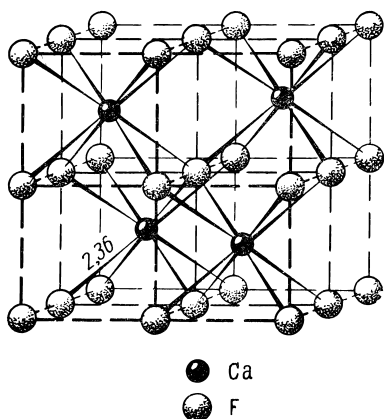


Рис. 17. Кристаллическая структура флюорита  $\text{CaF}_2$ , в которой координационное число  $\text{Ca}^{++}$  — восемь,  $\text{F}^-$  — четыре

виях связи при помощи  $sp^3$ - или  $d^3s$ -электронов располагаются точно по направлениям вершин правильного тетраэдра, т. е. под углом друг к другу в  $109^\circ 28'$ , и в таком случае получается фигура тетраэдра кубической симметрии. Однако в других случаях тетраэдр оказывается тетрагональным, ромбическим или связи дают иную фигуру.

Координационное число обозначается при знаке элемента римской цифрой, например для флюорита будет  $\text{Ca}^{\text{VIII}}$  и  $\text{F}^{\text{IV}}$ .

Весьма существенно отметить необязательность совпадения числа валентности и координационного числа (к. ч.) и в ковалентных соединениях. Так, в алмазе углерод находится в виде  $\text{C}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$  и его к. ч. 4, т. е. здесь рассматриваемые величины совпадают. Но

кислород образуют симметричный треугольник  $[\text{NO}_3]^-$  с отрицательным зарядом. В кристаллической структуре селитры (рис. 19) такие треугольные группы располагаются параллельно друг другу, соединяясь посредством расположенных между ними катионов  $\text{Na}^+$ , находящихся в шестерной координации между атомами кислорода из групп  $\text{NO}_3$ . Структура получается тригональной.

Расположение одних и тех же связей у атомов разных элементов, конечно, несколько варьирует по величине углов между ними, изменяется под влиянием внешних факторов — температуры и давления и под воздействием соседних частиц. Так, у одних атомов в одних усло-

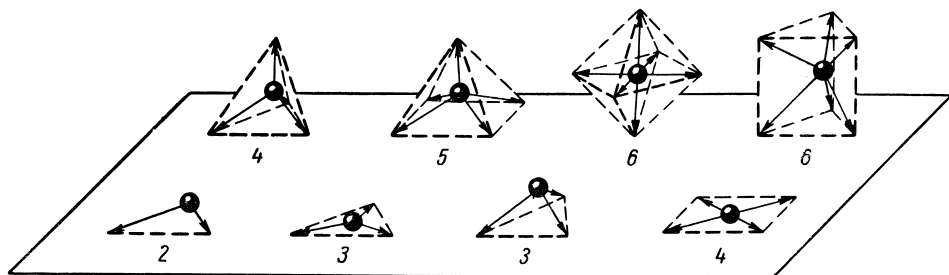
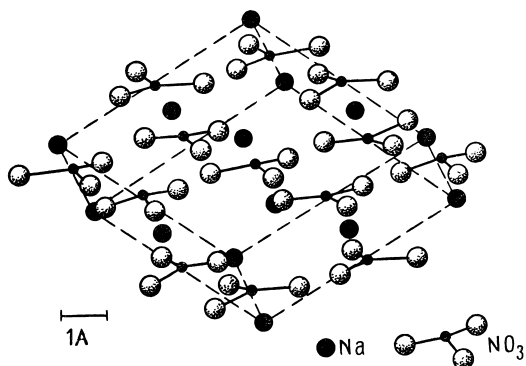


Рис. 18. Расположение ковалентных связей, создаваемых разными группами электронов. Цифрами указано число связей

Рис. 19. Кристаллическая структура селитры  $\text{Na}[\text{NO}_3]$



в сфалерите к. ч. больше числа валентности и при формуле  $\text{Zn}^{\downarrow\downarrow\downarrow}\text{S}^{\uparrow\uparrow}$  координационные числа равны 4 и 4, так как в этом минерале  $s^2$ -электроны цинка и  $s^2p^4$ -электроны серы обобществляются (сумма 8) и делятся по четыре на каждый атом, образуя тетра-

Таблица 5

РАСПОЛОЖЕНИЕ СВЯЗЕЙ У РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ЭЛЕКТРОНОВ

Группы электронов	Число связей	Расположение связей	Координационное число
$sp$ или $dp$	2	Линейное или „гантель“	2
$p^2, ds$ или $d^2$	2	Угловое	2
$sp^2$	3	Треугольное плоское	3
$p^3$	3	Треугольное пирамидальное	3
$dsp^2$ или $d^2s^2$	4	Квадратное	4
$sp^3$ или $d^3s$	4	Тетраэдрическое	4
$d^2sp^2$	5	Пятистороннее	5
$d^2sp^3$	6	Октаэдрическое	6
$d^4sp$ или $d^5p$	6	По вершинам тригональной призмы	6

эдрические  $sp^3$ -связи. Формулу сфалерита правильнее писать  $\text{Zn}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{S}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ . А в выше разобранный пример с селитрой  $\text{Na}^+[\text{N}^{\downarrow\downarrow\downarrow\pi+}(\text{O}_3)^{\uparrow\uparrow\uparrow\pi-}]$  к. ч. пятивалентного азота меньше его валентности, оно равно только числу ковалентных  $sp^2$ -связей, т. е. трем.



# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛОВ

## РОЛЬ АТОМОВ РАЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛАХ

Роль атомов в минералах обуславливается, с одной стороны, их особенностями и, с другой стороны, влиянием на них тех атомов, с которыми происходит соединение при построении минерала. Конечно, то и другое зависит от условий минералообразования.

Строя минералы, атомы подчиняются тенденции образовывать энергетически выгодное, т. е. наиболее устойчивое соединение, сформировав у себя энергетически выгодную электронную оболочку путем отдачи излишних или приобретения недостающих электронов, путем спаривания электронов, путем обмена неразделенными парами электронов. Способы реализации этой тенденции, т. е. выбор соседей в соединении и типа связи с ними, и определяют роль атомов в минералах.

Выбор атомов для соединения и типа связи зависит в данных условиях от особенностей атомов, отраженных в их позиции в Периодической системе элементов. Так как влияние оказывают структура электронной оболочки, потенциал ионизации электронов, размер атомов и ионов и некоторые другие факторы, то зависимость получает сложное выражение. В весьма упрощенном виде, обращая внимание только на ионную и ковалентную связи, зависимость можно рассмотреть на примере атомов наиболее простого устройства — с валентными электронами лишь в подгруппах *s* и *p*.

К выбранным для рассмотрения объектам принадлежат важнейшие элементы, они занимают место в белых клетках Периодической системы. Эти элементы отдельно представлены на рис. 20 за исключением водорода и гелия. Не имея никаких других, кроме *s*-электронов, последние два элемента специфичны и должны рассматриваться отдельно. На рис. 20 обозначено устройство внешних электронных оболочек атомов, которые прежде всего участвуют в формировании валентности. Элементы в каждом периоде по горизонтали располагаются, как обычно в Периодической системе, в порядке возрастания числа внешних электронов в ато-

Группы		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Число внешних электронов		1	2	3	4	5	6	7	8	
Ячейки внешнего электронного слоя	p					↓	↓	↓	↓ ↓ ↑	
					↓	↓	↓	↓ ↑	↓ ↑	
				↓	↓	↓	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	
	s	↓	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	↓ ↑	
Периоды и предпоследний электронный слой		II 2 (L)	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
		III 3 (M)	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
		IV 4 (N)	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
		V 5 (O)	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe
		VI 6 (P)	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
		VII 7 (Q)	87 Fr	88 Ra						

Рис. 20. Элементы белых клеток Периодической системы Д. И. Менделеева

мах, а в каждой группе по вертикали находятся элементы — электронные аналоги с равным числом внешних электронов и одинаковым устройством *s*- и *p*-подгрупп.

У атомов элементов восьмой группы — благородных газов Ne, Ar, Kr, Xe, Rn — внешние оболочки полностью укомплектованы восемью электронами, что определяет их устойчивость, и эти элементы нульвалентны, они не дают минеральных соединений.

Свойства атомов всех других химических элементов распределяются так, что на рис. 20 противоположный характер обнаружи-

вается у элементов, находящихся в противоположащих углах таблицы: с одной стороны — в нижнем левом, с другой стороны — в верхнем правом.

Атомы элементов первой группы — щелочных элементов — все имеют по одному валентному  $s$ -электрону. Отдавая легко этот электрон (потенциал ионизации очень низок, см. табл. 1 и рис. 4), атомы приобретают оболочку типа благородного газа и поэтому становятся однозарядными катионами. Так как у них нет никаких неспаренных электронов в других оболочках, то все элементы первой группы Системы выступают в минералах в роли однозарядных катионов, соединяющихся с другими при помощи существенно ионной связи, —  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  (франций распространен в природе ничтожно мало). Из-за ионного характера связи катионы получают высокие координационные числа: 6, 8, 12 (литий из-за малого размера атомов нередко имеет число 4).

Атомы элементов второй группы — щелочноземельные элементы — могут выступать в различной роли. У них два внешних спаренных  $s$ -электрона.

Открывающий эту группу бериллий обнаруживает в минералах устойчивую тетраэдрическую ориентацию связей, что свидетельствует о его ковалентном состоянии  $sp^3$  (табл. 5); у его атомов всего четыре электрона. Связи типа  $sp^3$  наблюдаются не только в таком простом соединении, как бромеллит  $\text{BeO}$ , но и в сложных соединениях бериллия, например в фенаките  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . Первый минерал обычно рассматривается как окись бериллия  $\text{Be}^{+2}\text{O}^{-2}$ , а второй — в виде силиката бериллия, когда минералу можно приписывать формулу  $\text{Be}_2^{+2}[\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]^{-4}$ . Ковалентная же роль бериллия должна отображаться формулами  $\text{Be}^{\uparrow\uparrow}\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  и  $\text{Be}_2^{\uparrow\uparrow}[\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}_4^{\uparrow\uparrow}]$ , если указывать только валентности (кислород в бромеллите имеет тетраэдрическую, а в фенаките угольную связи, кремний в фенаките имеет также  $sp^3$ -связи, т. е.  $\text{Be}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$  и  $\text{Be}_2^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}[\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}_4^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}]$ ).

Занимающий следующее место в группе магний уже отличается от бериллия, так как этому элементу в основном присуща шестерная координация, когда элемент считается катионом  $\text{Mg}^{+2}$ , отдающим свои  $3s^2$ -электроны для того, чтобы осталась 8-электронная оболочка из  $2s^2p^6$ -электронов. Правда, в некоторых случаях и магний проявляет тетраэдрические  $sp^3$ -связи, переводя свои электроны на новые уровни. Это обнаруживается в шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . В структуре названного минерала магний, вопреки соотношению размеров с ионом кислорода при радиусах для  $\text{Mg}^{+2}$  0,78 и для  $\text{O}^{-2}$  1,36 (см. табл. 4), находится между четырьмя кислородными атомами.

Последующие элементы второй группы:  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  (и  $\text{Fr}$ ) уже не проявляют  $sp^3$ -связи, ведут себя, в общем, как  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ .

Поведение бериллия, частично и магния, нарушая зависимость роли элементов в составе минералов от расположения элементов

в таблице рис. 20 по горизонтали, кладет начало другой зависимости от положения по указанной выше диагонали. Влияние диагонального направления усиливается тем, что индий, таллий и свинец также принадлежат к более электроположительным элементам. Как минерал, свинец находится даже в металлическом состоянии.

Рассмотренные электроположительные элементы занимают левый нижний угол таблицы, их клетки одинаково заштрихованы. Валентность этих элементов равна номеру группы N Системы Д. И. Менделеева.

В противоположном углу таблицы находятся наиболее электрически отрицательные элементы — галогены. Все галогены имеют по семи внешних электронов, и для создания оболочки типа благородного газа их атомам достаточно присоединить только по одному электрону, что легко достигается вследствие высокой степени сродства к электрону (см. табл. 2). Так получается у фтора, хлора и брома в минеральных соединениях, в которых все три элемента выступают в роли однозарядных анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ , образуя, например, виллиомит  $Na^+F^-$ , флюорит  $Ca^{++}F_2^-$ , галит  $Na^+Cl^-$  и другие минералы. Иногда же атомы предпочитают не приобретать недостающий электрон, а достигать восьми-электронной оболочки, спаривая свой единственный холостой электрон, как это получается, вероятно, в минерале хлоралюмините  $Al^{\uparrow\uparrow\uparrow}Cl_3^{\uparrow} \cdot 6H_2O$  с ковалентной ролью хлора и алюминия; в таких случаях галоген соединяется с элементом из средней части таблицы. А бром известен только в одновалентной форме — в бромаргирите  $AgBr$ . Но в то же время четвертый галоген — йод ведет себя совсем иначе (мы не будем говорить о неустойчивом астатине). В одних условиях он также выступает в роли одновалентного элемента, например в иодирите  $AgI$ . Но в других минерагенетических условиях йод образует трехугольный радикал  $[JO_3]$  в иодидах, например в минерале лаутарите  $Ca[JO_3]_2$ . Из-за такого поведения йод отделяется от вышерасположенных галогенов и поэтому участок только одновалентных отрицательных элементов создается лишь в верхнем правом углу таблицы. Этот участок на рис. 20 заштрихован особо и к нему примыкает кислород. Наиболее распространенный в минеральном мире кислород — 58% по числу атомов и 47,2% по весу особенно важен для понимания конституции минералов.

Атомы кислорода имеют во внешней оболочке  $s^2$  и  $p^4$  всего шесть электронов, среди них два холостых  $p$ -электрона. Следовательно, создание оболочки типа благородного газа у кислорода кажется возможным либо путем присоединения электронов, либо путем совместного их использования с другими атомами. В минералогии считается, что обычное состояние этого элемента в природных соединениях есть  $O^{--}$ . В химии же за последнее время делается вывод о трудности присоединения к кислороду двух электронов, так как у этого элемента со сродством к электрону (пер-

всего) всего в 1,47 эв, реакция  $O + e^- = O^-$  приводит к энергетической выгоде, а реакция  $O^- + e^- = O^{--}$  требует, наоборот, затраты, т. е. прибавления энергии, что тормозит ее осуществление\*.

Если же придерживаться традиционной позиции, то прежде всего надо отметить, что кислород в минералах может быть в виде  $O^{--}$  в таких окислах, как переклаз  $MgO$ , кальцоксид  $CaO$ , где координационное число катиона — шесть, что обычно для ионных соединений. Однако очень часто кислород в иной обстановке проявляет смешанный характер связи, а именно, он присоединяет только один чужой электрон (от соединяющегося с ним атома), но вместе с тем спаривает один из собственных  $p$ -электронов с электроном соседнего атома. Следовательно, получается ион  $O^{\downarrow -}$ , и в соединении возникают одна ионная и одна ковалентная связи. Такое состояние атомов кислорода уже указывалось в формуле натровой селитры. Третье состояние кислорода с двумя ковалентностями  $O^{\downarrow \downarrow}$  также фигурировало ранее — в молекулах сенармонтита  $Sb_4O_6$ , где наблюдаются угловые  $p^2$ -связи (согласно табл. 5). Итак, кислород в минералах, приведенных в качестве примеров, выступает в виде  $O^-$  (?),  $O^{\downarrow -}$  и  $O^{\downarrow \downarrow}$ .

Совершенно новыми для минералогии являются указания химиков на возможности образования кислородом, при сохранении его двувалентности, связей через гибрилизированные электроны  $sp^3$  (четыре  $\sigma$ -связи),  $sp^2p$  (три  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ -связь) и  $spp^2$  (две  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи). Хотя ни один из минералов еще не изучен в этом отношении, вероятные примеры сразу намечаются. Так, в ковалентном цинките  $ZnO$  кислород окружает себя четырьмя атомами цинка по направлениям вершин тетраэдра, что отвечает ориентации  $sp^3$ -связей (табл. 5); цинк имеет также четверную координацию.

Так или иначе кислород в минералах играет роль более электроотрицательного элемента подобно тем элементам — галогенам, к которым он присоединен на рис. 20. Подчеркнем, что у этих элементов валентность (суммарная) постоянно равна  $8 - N$ , где  $N$  — опять номер группы Системы Д. И. Менделеева (правило Юм-Розери, 1930 г.).

Рассмотрим теперь среднюю часть рис. 20. Расположенные здесь элементы весьма своеобразны.

Атомы элементов средней части таблицы, расположенные во II, III, IV, V и VI группах, заключают во внешнем слое разное число электронов, но всегда в какой-то доле холостых (или легкодоступных для распаривания).

Перед атомами большей части этих элементов, ввиду расположения их в средней части Системы, открывается возможность создания восьмизлектронной оболочки обоими путями — как ис-

---

\* Отметим, что по величине сродства к электрону кислород далеко уступает фтору и хлору, у которых соответствующие значения 3,58 и 3,81 эв (см. табл. 2).

пользованием избыточных электронов при валентности равной номеру группы N, так и присоединением или совместным использованием недостающих электронов, когда валентность получается  $8 - N$  в зависимости от того, каковы будут их партнеры. Следовательно, эти элементы могут обнаруживать разные связи. Вместе с этим такая позиция их в Системе, с которой согласуются промежуточные потенциалы ионизации и другие свойства среднего качества между качествами элементов двух крайних участков таблицы, предопределяют меньшую химическую определенность этих элементов. Отсюда несоблюдение постоянства числа валентности, т. е. постепенность, ступенчатость в отдаче, приобретении или совместном использовании электронов. Естественно, поведение разных элементов этого широкого участка Системы является переменным и промежуточным в неодинаковой степени.

Занимающий в средней части таблицы самое левое место бериллий ведет себя в минералах наиболее однообразно, всегда оставаясь двухвалентным с координацией четыре за счет  $sp^3$ -связи, как это отмечалось для бромеллита  $Be^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}O^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$  и фенакита  $Be_2^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}[Si^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}O_4^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}]$ .

Разнообразие появляется, начиная с бора и алюминия (галлий мало распространен, почти не изучен, но он — аналог алюминия). Ковалентная связь алюминия  $Al^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$  уже отмечалась в хлоралюмините  $Al^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}Cl_3^{\uparrow} \cdot 6H_2O$ , во многих же минералах этот элемент получает тетраэдрическую координацию — через направленную, ковалентную и, как ниже будет показано, донорно-акцепторную связи, или же занимает позиции между шестью соседями, что более типично для ионной связи. Выступая в качестве аналога кремния, этот элемент образует алюмоокислородные тетраэдры  $AlO_4$  в алюмосиликатах, тогда как в силикатах алюминия и в оксидах алюминий находится в полиэдрах  $AlO_6$ .

В противоположном углу промежуточного участка таблицы расположена сера — элемент с особенно большим разнообразием роли в минералах. У атомов серы шесть валентных электронов, среди них два холостых. В соединениях с металлическими элементами сера ведет себя электроотрицательно и в той или иной мере перетягивает недостающие ей два электрона, наиболее сильно, вероятно, от кальция в ольдгамите, который обычно понимается как соединение  $Ca^{+2}S^{-2}$ , хотя возможно, это полуковалентный минерал. В таких сульфидах, как сфалерит  $Zn^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}S^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$  с тетраэдрами  $ZnS_4$  и  $SZn_4$ , т. е. с  $sp^3$ -связями, киноварь с цепочками  $Hg^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}S^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ , где связи уголковые, надо уже показывать спаривание электронов серы и партнера. Галенит  $PbS$  и ряд других сульфидов обладают в той или иной мере металлическими свойствами, пока точно не объясненными (структура типа  $NaCl$ ). Электронные аналоги серы — селен и теллур — дают подобные соединения, например клаусталит ( $PbSe$ ) и алтаит ( $PbTe$ ).

Ковалентные связи серы с угловой  $p^2$ -конфигурацией в виде  $S^{\downarrow\uparrow}$  известны в молекулах самородной серы  $S_4^{\downarrow\uparrow}S_4^{\uparrow\uparrow}$  и в сероводороде  $H_2^{\downarrow}S^{\uparrow\uparrow}$ . Селен и теллур также встречаются в самородном состоянии с молекулами в виде цепочек, в которых связи  $Se^{\downarrow\uparrow}Se^{\uparrow\uparrow}$  и  $Te^{\downarrow\uparrow}Te^{\uparrow\uparrow}$  при угловой  $p^2$ -конфигурации.

Наоборот, взаимодействуя с кислородом, сера пускает в ход все свои шесть валентных электронов. Так, в сульфатах сера представляет собой  $S^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$ , образуя тетраэдрические  $sp^3$ -связи и входит в радикал  $[S^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}O_4^{\uparrow}-]^-$ . Обычно указываемого в сульфатах иона  $S^{+6}$  в смысле  $S^{+++++}$  в действительности не существует, так как не находится партнера, способного оторвать такое количество электронов при потенциале ионизации шестого электрона 285,7 эв.

В средней части участка нашли место элементы, отдающие также лишь часть своих валентных электронов, используя другие для ковалентной связи, или полностью ковалентные. Назовем углерод, которым мы уже выше занимались, играющий разные роли:  $C^{\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow}$  в карбонатах, например в кальците, и  $C^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$  в алмазе; кремний  $Si^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$ , например в фенаките; азот, дающий  $N^{\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\pi}$  в нитратах — селитре и других и  $N^{\downarrow\downarrow\downarrow}$  в аммиаке и аммонии, входящем в состав некоторых минералов (в аммонии есть и донорно-акцепторная связь). Не разбирая еще отдельные примеры, надо в целом отметить то общее важное явление, что для элементов этой таблицы весьма специфично формирование за счет разнородных связей различных радикалов, типа таких, какие указаны в составе карбонатов, силикатов и нитратов. Радикалы получаются как с кислородом  $O^{\downarrow-}$  или  $O^{\downarrow\uparrow}$ , так и с серой  $S^{\uparrow-}$  или  $S^{\uparrow\uparrow}$ . Они играют весьма существенную роль в минеральном мире.

Наличие в радикалах ковалентных  $\sigma$ -связей при помощи  $p$ -электронов или гибридных  $s$ - и  $p$ -электронов придает связям направленный характер. Поэтому вокруг центральных атомов  $Si^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$ ,  $N^{\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\pi}$  и других окружающие их атомы кислорода или другие составляют фигуры соответственно ориентировке ковалентных связей, перечисленных в табл. 5. Так,  $\sigma$ -связь в силикат-ионе при помощи  $sp^3$ -электронов приводит к тетраэдрической координации, в нитрат-ионе при помощи  $sp^2$ -электронов — к координации в форме плоского треугольника. В табл. 6 перечислены различные радикалы и примеры их участия в составе минералов.

Подводя итог сказанному, необходимо акцентировать внимание на том, что элементы рассмотренной части Периодической системы разделяются по их роли в минералах на три группы: 1) всегда более электроположительные, 2) всегда более электроотрицательные и 3) элементы промежуточного характера с различным поведением. Не касаясь деталей, мы отметили, в частно-

сти, характерную черту последних — формирование при их участии различных комплексных ионов — радикалов так называемых минеральных кислот.

Теперь коротко рассмотрим роль в минералах элементов «вставных» частей Периодической системы, обозначенных в прил. 3 красным и синим цветом.

Атомы таких элементов строятся путем заполнения электронами *d*-подгрупп у элементов красных клеток и *f*-подгрупп у элементов синих клеток, но в ряде случаев происходят изменения также и в *s*-подгруппе в связи с «перескоком» электронов. Связи таких элементов бывают очень сложными.

Элементы красных клеток, расположенные в двух группах слева, имеют целиком заполненные *d*-ячейки, причем у Cu, Ag, Au это получается за счет «перескока» одного из электронов *s*-подгруппы, где остается лишь один электрон, а у Zn, Cd, Hg заполнена и *s*-ячейка. Понятно, что первые, вступая в соединение, медь легко, серебро труднее, а золото весьма редко, являются одновалентными и образуют, например, минералы куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , тессит  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , петцит  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$ . Однако при формировании дру-

гих минералов эти же элементы выступают в качестве двухвалентных, например в тенорите  $\text{CuO}$ , эмпрессите  $\text{AgTe}$ , в мутманните; последний является химической смесью  $\text{AgTe}$  и  $\text{AuTe}$ . Чтобы показать необычность явления формирования связей здесь, опишем оба окисла меди.

Куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  устроен так, что в его структуре медь имеет совершенно странное для крупного иона с радиусом 0,98 А координационное число два, при координации кислорода — четыре (рис. 21). У последнего сразу узнается ковалентная тетраэдрическая связь через гибридные  $sp^3$ -электроны. А для объяснения координации два у атома меди необходимо предполагать

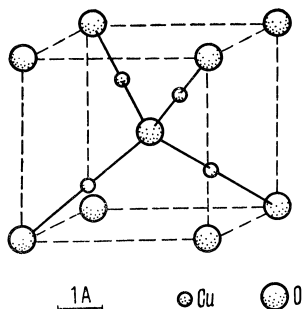


Рис. 21. Кристаллическая структура куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$

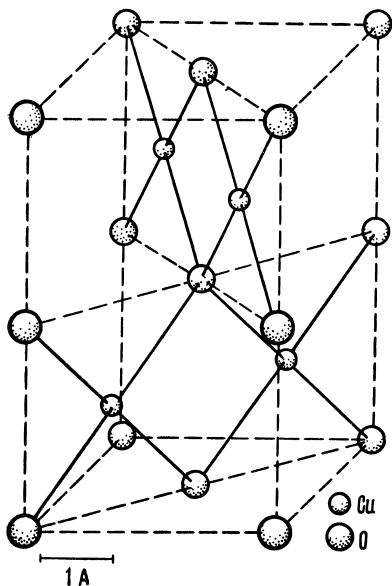


Рис. 22. Кристаллическая структура тенорита  $\text{CuO}$  (идеализована)

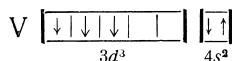


окружение его кислородом при помощи линейной ковалентной связи, реализуемой  $sp$ -электронами (по табл. 5).

В тенорите  $\text{CuO}$  также очень своеобразна координация меди, которая здесь находится в центре почти правильного квадрата из четырех атомов кислорода, тогда как у кислорода положение такое же, как в куприте — с тетраэдрической  $sp^3$ -связью (рис. 22). Координационное число атомов меди должно объясняться квадратной ориентацией ковалентных  $dsp^2$ -связей (по табл. 5).

В другом смысле усложняются связи у атомов с незаполненной  $d$ -подгруппой. Важное это обстоятельство было иллюстрировано примером пирита с ионной, ковалентной и донорно-акцепторной связями в пределах одного минерала.

У элементов средних частей красных клеток мы опять встречаемся со способностью создавать радикалы. Путем спаривания холостых электронов с электронами кислородных атомов и отдачи каких-либо электронов могут получаться радикалы. Так, атом ванадия, имеющий внешнюю электронную структуру



создает радикал  $[\text{V}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]^{---}$  тетраэдрической формы посредством  $d^3s$ -электронов (см. табл. 5). Примеры радикалов и содержащих их минералов приведены также в табл. 6.

Таблица 6

РАДИКАЛЫ В СОЛЯХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Радикалы	Группы электронов центрального атома ( $\sigma$ -связи)	Расположение $\sigma$ -связей	Минералы
$[\text{BO}_3]^{--}$	$sp^2$	Треугольное плоское	$\text{H}_3[\text{BO}_3]$ — сассолин
$[\text{CO}_3]^{--}$	"	То же	$\text{Ca}[\text{CO}_3]$ — кальцит
$[\text{NO}_3]^{-}$	"	" "	$\text{K}[\text{NO}_3]$ — селитра
$[\text{JO}_3]^{-}$	"	" "	$\text{Ca}[\text{JO}_3]_2$ — лаутарит
$[\text{AsO}_3]^{---}$	$p^3$	Треугольное пирамидальное	$\text{Mn}_3[\text{AsO}_3]_2$ — армангит
$[\text{AsS}_3]^{---}$	"	То же	$\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ — прустит
$[\text{SbS}_3]^{---}$	"	" "	$\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ — пираргирит
$[\text{SeO}_3]^{--}$	"	" "	$\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — халькоменит
$[\text{TeO}_3]^{--}$	"	" "	$\text{Fe}_2[\text{TeO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — майкейнит
$[\text{SiO}_4]^{---}$	$sp^3$	Тетраэдрическое	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ — форстерит
$[\text{PO}_4]^{---}$	"	То же	$\text{Ce}[\text{PO}_4]$ — монацит
$[\text{AsO}_4]^{---}$	"	" "	$\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — скородит
$[\text{SO}_4]^{---}$	"	" "	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$ — барит
$[\text{TeO}_4]^{--}$	"	" "	$\text{Cu}[\text{TeO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — тейнеит
$[\text{VO}_4]^{--}$	"	" "	$\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$ — ванадинит
$[\text{MoO}_4]^{--}$	"	" "	$\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ — повеллит
$[\text{WO}_4]^{--}$	"	" "	$\text{Ca}[\text{WO}_4]$ — шеелит

Весьма специфично для ряда элементов самородное состояние — для Cu, Ag, Au; Zn, Hg; Ta; Fe; всех платиноидов: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Что касается элементов последних вставных частей Периодической системы (в синих клетках), у которых атомы наращивают глубоко скрытые  $f$ -подгруппы электронов, то в минералогии приходится сталкиваться с ролью всех их только в качестве более положительных составных частей минералов, как например  $\text{Ce}^{+3}$  в монаците  $\text{Ce}[\text{PO}_4]$ .

## ГОМОДЕСМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Минералы — минеральные индивиды (кристаллы и зерна) строятся из атомов, соединяющихся при помощи присущих им связей в кристаллическую структуру. Изредка минералы получают некристаллическую структуру (аморфные тела), но и они могут рассматриваться в свете данных кристаллохимии в качестве своего рода антитезы.

В зависимости от особенностей атомов, проявляющихся в условиях образования минералов, получаются соединения атомов одного и того же химического элемента или соединяются друг с другом атомы различных элементов. При этом используются какие-либо из рассмотренных выше связей. В результате формируются минералы того или иного химического состава и соответствующей кристаллической структуры. Состав и структура минералов взаимно связаны, так как каждое сочетание атомов может равновесно иметь при данных условиях образования минерала лишь определенную структуру.

При соединении атомов с одинаковыми связями в структуре возникают гомодесмические соединения (от греч.  $\text{ὁμοζ}$  — одинаковый и  $\text{δεσμός}$  — связь).

Гомодесмические соединения имеют структуру, в которой связи только одного типа — ионные, ковалентные или металлические и они одинаковы по всем направлениям, присущим каждой из связей. Такие соединения далее подразделяются по характеру связи.

В гомодесмических ионных минералах катионы и анионы соединяются друг с другом так, что каждый ион имеет всех соседей на равных расстояниях от себя. Так, в виллиомите  $\text{Na}^+\text{F}^-$  каждый катион натрия окружается шестью анионами фтора, причем расстояния от центра иона натрия до центров каждого из ионов фтора равны 2,31 Å, а каждый ион фтора окружается шестью же ионами натрия при том же одинаковом расстоянии между центрами атомов (рис. 23, а). Во флюорите  $\text{Ca}^{++}\text{F}_2^-$  (см. рис. 17) каждый ион кальция имеет восемь соседей — ионов фтора на равном расстоянии 2,58 Å, а любой ион фтора окружается четырьмя ионами кальция на таком же расстоянии (2,58 Å). Понятно, что от минерала к минералу может меняться не только

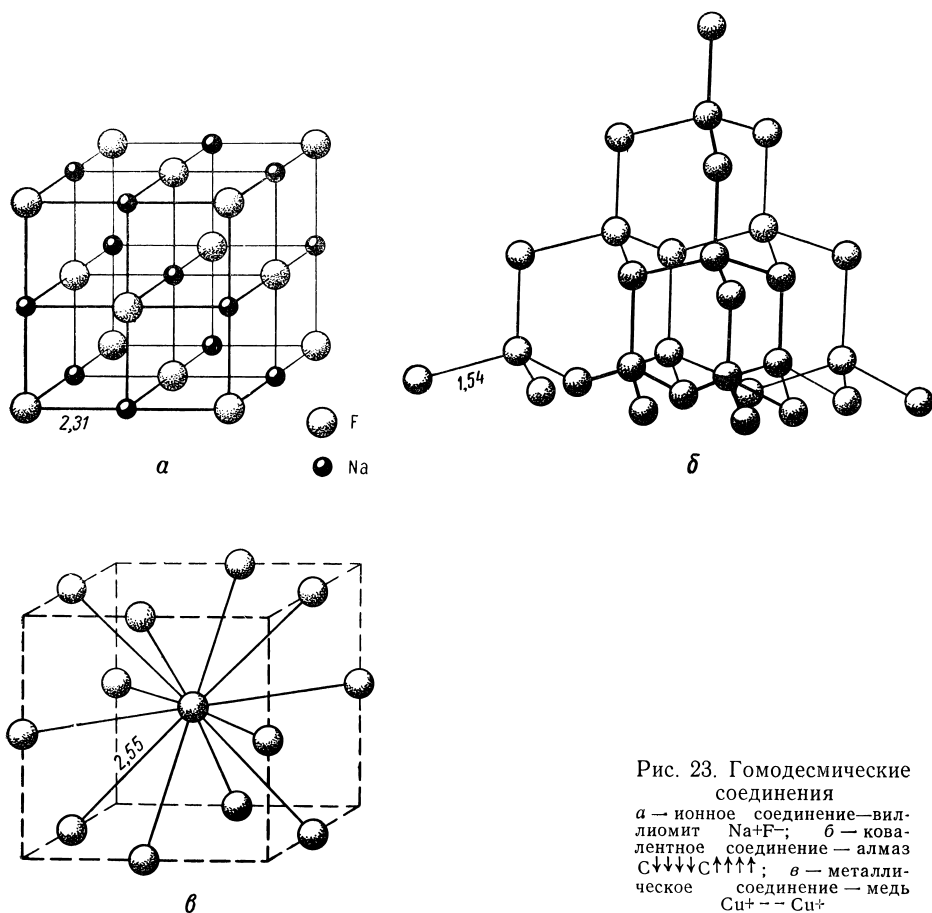


Рис. 23. Гомодесмические соединения  
 а — ионное соединение — виллиомит  $\text{Na}^+\text{F}^-$ ; б — ковалентное соединение — алмаз  $\text{C}\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\text{C}\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ; в — металлическое соединение — медь  $\text{Cu}^+ \text{---} \text{Cu}^+$

число соседей у ионов, но и симметрия структуры, вовсе не обязательно кубическая, как в рассмотренных примерах.

Гомодесмические ковалентные минералы строятся также путем равномерного окружения одних атомов другими с равным расстоянием до соседних атомов. Так, в структуре алмаза каждый атом углерода с тетраэдрически расположенными связями окружается четырьмя соседями на одинаковом расстоянии в 1,54 Å (рис. 23, б). Формула минерала  $\text{C}\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\text{C}\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ .

В третьем случае гомодесмических соединений — в металлических минералах окружение атомов опять равномерное и расстояния между атомами равные. Самородная медь (рис. 23, в) устроена так, что каждый атом, «атомный остов» окружается двенадцатью такими же соседями, центры которых отстоят один от другого на 2,55 Å. Получается соединение  $\text{Cu}^+ \text{---} \text{Cu}^+$ .

# Соединения с островными группами

При соединении атомов с различными связями образуются гетеродесмические соединения (греч. ἑτεροζ — другой, различающийся).

Гетеродесмические соединения имеют в разных частях кристаллов и по разным направлениям неодинаковые связи. Из-за этого в гетеродесмических минералах выделяются атомы, соединенные друг с другом одним способом, тогда как связь их с другими атомами осуществляется иным способом.

Разделение таких соединений основывается прежде всего на устройстве обособляющихся в них групп атомов.

В гетеродесмических соединениях с островными группами имеются со всех сторон обособленные в той или иной степени группы. Такие соединения далее подразделяются по характеру связи внутри островных групп и между ними.

Одни гетеродесмические соединения с островными группами являются ковалентными и молекулярными. В них наблюдаются группы атомов, образующие молекулы. Внутри молекул связи ковалентные, но между собой такие группы связываются в общую постройку при помощи молекулярных связей. С примерами таких соединений мы уже встречались — это был минерал сенармонтит, формулу которого можно писать как  $[Sb_4^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}O_6^{\uparrow\uparrow\uparrow}] \times [Sb_4^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}O_6^{\uparrow\uparrow\uparrow}]^*$ , и указывалось, что самородная сера строится из молекул  $S_8$  с ковалентными связями внутри и молекулярными между такими восьмичленными группами, как это отражает формула  $[S_4^{\uparrow\uparrow\uparrow}S_4^{\uparrow\uparrow\uparrow}] \cdot [S_4^{\uparrow\uparrow\uparrow}S_4^{\uparrow\uparrow\uparrow}]$ .

В других гетеровалентных соединениях с островными группами связи носят ковалентный и ионный характер. Здесь внутри островных групп обычно имеется ковалентная  $\sigma$ -, может быть и  $\pi$ -связь, а между группами — связь ионного характера. Наглядный представитель соединений такого рода — натровая селитра. В кристаллах селитры, как мы видели (стр. 43), имеются группы — радикалы  $[NO_3]^-$  в форме плоского треугольника, внутри которых связи ковалентные, при делокализации электронов, а связываются такие группы в общую структуру при помощи ионных сил через катионы натрия (рис. 24, б). Все это отражает формула минерала  $Na^+[N^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\pi+}(O_3)^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\pi-}]^-$ .

К последнему случаю гетеродесмических соединений с островными группами относятся минералы с тремя типами связей: ковалентной, ионной и молекулярной. Случай этот хорошо иллюстрируется на примере гипса (рис. 24, в). В этом ми-

\* Условимся обособленные группы атомов в формулах островных гетеродесмических соединений помещать в квадратных скобках.

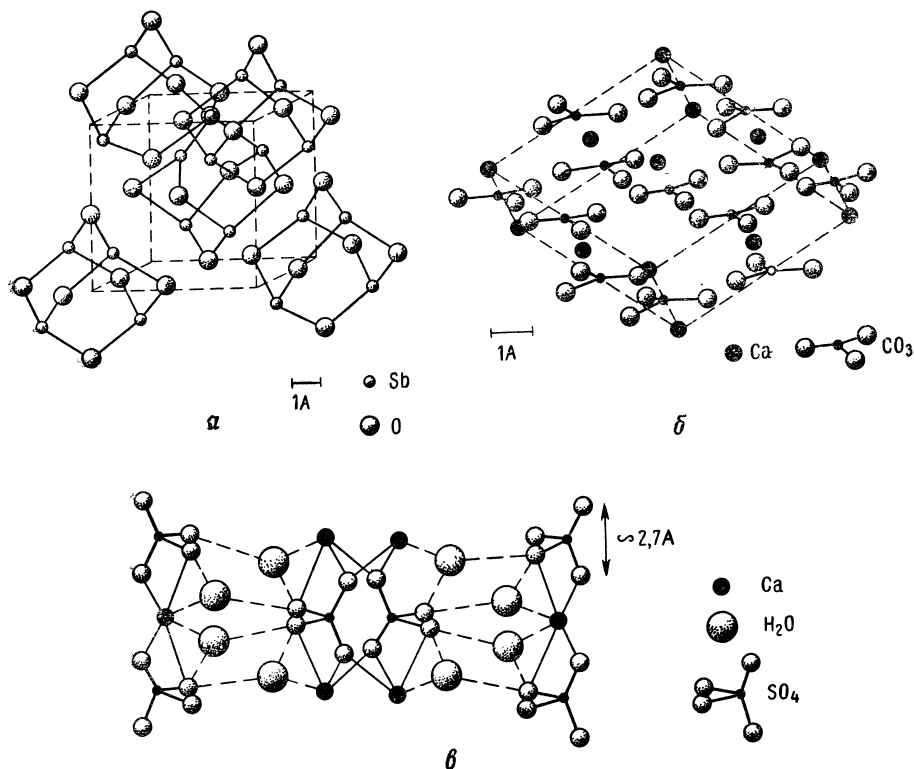
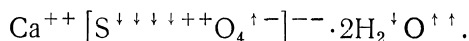


Рис. 24. Гетеродесмические островные соединения

- $a$  — ковалентное и молекулярное — сенармонтит  $[Sb_4^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}O_6^{\uparrow\uparrow\uparrow}] \cdot [Sb_4^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}O_6^{\uparrow\uparrow\uparrow}]$ ;  
 $b$  — ковалентное и ионное — натровая селитра  $Na^+ [N^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\pi^+(O_3)^{\uparrow\uparrow\uparrow}\pi^-]$ —;  
 $c$  — ковалентно-ионно-молекулярное — гипс  $Ca^{++} [S^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\pi^+(O_4)^{\uparrow\uparrow\uparrow}]^- \cdot 2H_2^{\downarrow}O^{\uparrow\uparrow}$

нерале имеются островные группы — тетраэдрические, также с де-локализацией электронов, сульфат-ионы  $[SO_4]$ — с ковалентными связями между серой и кислородом, которые соединяются друг с другом через катионы кальция, кроме того, в структуре имеются прокладки из молекул воды. Эти особенности конституции минерала отражаются такой его формулой



В гетеродесмических соединениях данного типа островные группы могут располагаться, образуя различные узоры. В одних из них изолированные группы соединяются друг с другом при помощи тех или иных связей равномерно во все стороны, так что может получиться даже кубическая симметрия, как в сенармонтите (см. рис. 24,  $a$ ). В других минералах такого типа отдельные

группы укладываются рядами, а в некоторых случаях островные группы располагаются слоями, как, например, в гипсе, в котором имеются также и слои из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 24, в). С учетом этих особенностей гетеродесмических минералов с островными группами возможна их более подробная классификация.

### Соединения с цепочечными группами

Второй вид гетеродесмических соединений представляется соединениями с цепочечными группами. В таком случае в минерале наблюдаются «бесконечные» группировки атомов в виде цепочек различного устройства со связями одного характера вдоль цепочки и связями другого характера между цепочками. И в этом случае подразделение соединений осуществляется прежде всего на основании характера связей. Сначала отметим такие гетеродесмические соединения с ковалентными и молекулярными связями.

Ранее рассмотренный самородный селен может служить примером этого рода соединений. Атомы селена имеют по две направленные под углом в  $105^\circ$  ковалентные связи и при их помощи соединяются в «бесконечные» цепочки, которые можно рассматривать как чрезвычайно протяженные в одном направлении молекулы. Кристалл строится путем соединения цепочек в параллельном положении посредством молекулярной связи (рис. 25, а). Состав и связи этого соединения изобразим формулой  $[\text{Se}^{\downarrow\downarrow}\text{Se}^{\uparrow\uparrow}] \times \times |\text{Se}^{\downarrow\downarrow}\text{Se}^{\uparrow\uparrow}|^*$ .

В некоторых гетеровалентных соединениях с цепочечной структурой наблюдаются ковалентные и ионные связи. Такие цепочечные соединения встречаются среди минералов силикатов.

Примеры различных силикатов будут фигурировать ниже неоднократно и поэтому здесь необходимо дать общие сведения о конституции этого важного класса минералов, на долю которого приходится свыше 80% (по объему) состава всего известного нам минерального мира.

Атомы кремния в основном состоянии имеют внешние валентные  $s^2p^2$ -электроны (в третьем слое М), причем  $s^2$  — спаренные, а  $p^2$  — холостые. В силикатах кремний показывает совершенно постоянную чрезвычайно прочную тетраэдрическую координацию, окружаясь четырьмя атомами кислорода. В этом явно проявляется тетраэдрическая ориентация атомных связей. Валентные  $s^2p^2$ -электроны кремния в силикатах должны быть в состоянии  $sp^3$  с тетраэдрическим расположением орбит (см. табл. 5), что достигается путем распаривания  $s^2$ -электронов и перевода одного  $s$ -электрона

---

\* Условимся, что цепочечные группировки в формулах гетеродесмических соединений будут помещаться между двумя вертикальными прямыми линиями.

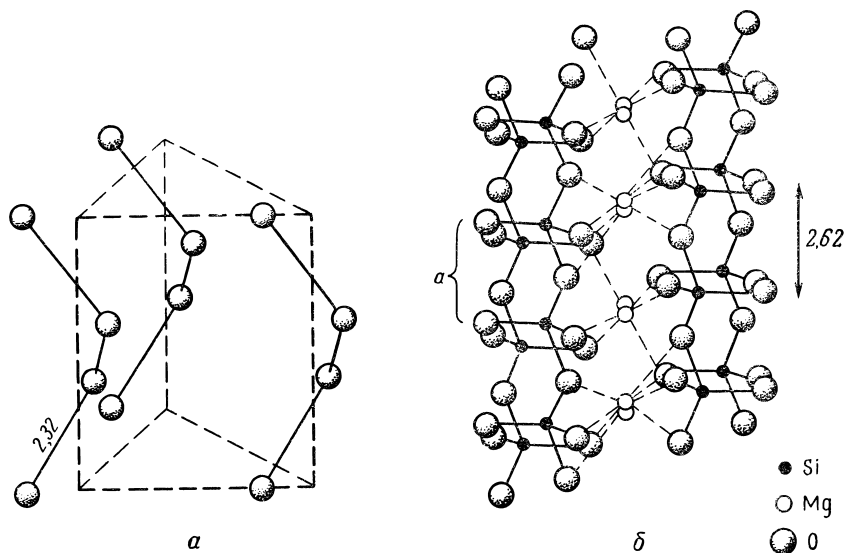
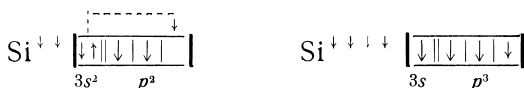


Рис. 25. Гетеродесмические соединения с цепочечными группами  
 $a$  — ковалентное и молекулярное — селен  $|\text{Se} \downarrow \downarrow \text{Se} \uparrow \uparrow| \cdot$ ;  $b$  — ковалентное и ионное — энстатит  $\text{Mg}^{++}|\text{Si} \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \text{O} \uparrow \uparrow \text{O}_2 \uparrow \uparrow|---$

в свободную  $p$ -ячейку при явлении гибридизации  $s$ - и  $p$ -электронов, как показывают схемы



В кристаллах самого кремния атомы  $\text{Si}^{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}$  имеют, конечно, ковалентную, тетраэдрическую  $sp^3$ -связь, образуя структуру алмазного типа, и формулу кристаллов надо писать  $\text{Si}^{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow} \text{Si}^{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}$ .

Простейшее соединение кремния — кварц представляется также в виде ковалентного соединения кремния  $\text{Si}^{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}$ , с тетраэдрическими  $sp^3$ -связями, и кислорода  $\text{O}^{\uparrow \uparrow}$  с уголковыми  $p^2$ -связями, т. е. в виде  $\text{Si}^{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow} \text{O}_2^{\uparrow \uparrow}$ . Именно так направляются связи в хорошо изученной структуре этого минерала. Правда, некоторые измерения распределения электронной плотности между атомами кремния и кислорода в кварце указывают на то, что связи в этом минерале почти наполовину ионные, почему формула пишется как  $\text{Si}^{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow} \text{O}_2^{\uparrow \uparrow -}$ . Но последняя формула не поддается объяснению с позиции ориентировки связей, так как у кремния в таком случае должны быть уголковые  $p^2$ -связи, а у кислорода — линейная связь через один  $p$ -электрон, чего на самом деле нет. Скорее всего не чисто ковалентная связь в кварце, а равно и в силикатах получается из-за некоторой разности электроотрицательности

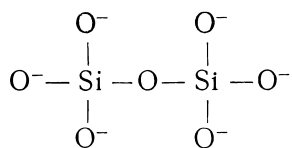
соединяющихся элементов, отчего электроны не просто спариваются, но один из атомов несколько перетягивает их к себе, однако при условии, что связь, становясь промежуточной, остается в основном ковалентной и тетраэдрической. Следовательно, связи  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$  могут несколько отклоняться в сторону  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow++}$ .

Сильно упрощая проблему для первоначального ее освещения, можно следующим образом охарактеризовать принципы конституции силикатов.

Во всех силикатах кремний имеет тетраэдрические, в основном ковалентные  $sp^3$ -связи, т. е. присутствует в виде  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$ . Кислород же в разных силикатах получает разные связи. Кислород находится как  $\text{O}^{\uparrow-}$ , когда одна, ориентированная, преобладающе ковалентная связь направляется к кремнию, а другая, неориентированная, преобладающе ионная связь насыщается другими элементами-катионами, и как  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  с угловой  $p^2$ -связью, преобладающе ковалентной, когда атом кислорода соединяет через себя два атома кремния.

Кремний  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$  и кислород в форме  $\text{O}^{\uparrow-}$  образуют тетраэдры  $[\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]-----$ , которые, в минералах находятся всегда отдельно друг от друга, соединяясь в общую структуру только через какие-либо катионы. Такой случай уже упоминался, когда речь шла о форстерите  $\text{Mg}_2^{++}[\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_4^{\uparrow-}]-----$ .

Кислород в форме  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$ , наряду с  $\text{O}^{\uparrow-}$  появляется в вдвоенных тетраэдрах, осуществляя прочную ковалентную связь между двумя атомами кремния  $\text{Si}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}$ . В каждом тетраэдре здесь три вершины — это кислород  $\text{O}^{\uparrow-}$ , а одна, общая для двух тетраэдров вершина, — это кислород  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$ . Сказанное изображает плоская схема



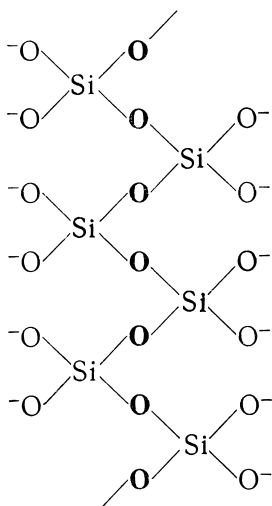
Формула для дитетраэдрической группы оказывается такой  $[\text{Si}_2^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}\text{O}_6^{\uparrow\uparrow}]-----$ . Путем большего участия атомов кислорода  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  на месте вершин тетраэдров и соединения через них одних тетраэдров с другими возникают различные тетраэдрические сочетания: цепочки, слои, каркасы, рассматриваемые ниже.

Характеризуя гетеродесмические соединения с цепочечными группами, рассмотрим в качестве силикатного примера минералы группы пироксенов.

В пироксенах кремнекислородные тетраэдры соединяются друг с другом в «бесконечные» цепочки, используя для этого уже по две своих вершины — атомы кислорода  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$ , причем каждый



из таких атомов кислорода становится общим для двух соседних тетраэдров и образует уже две ковалентные связи. Это видно на плоской схеме, где атомы  $O^{\uparrow\uparrow}$  выделены жирным шрифтом



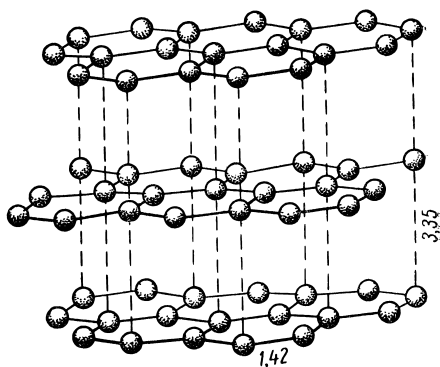
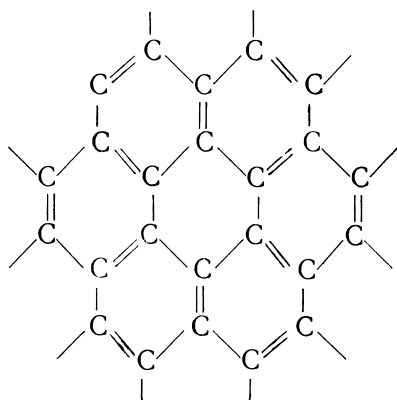
На рис. 25, б видно, что цепочка получается за счет повторения простейшего ее «звена», отмеченного знаком «а», имеющего состав  $SiO_3$ , почему формулу всей цепочки можно изобразить, приняв во внимание, что одни атомы кислорода сохраняются в форме  $O^{\uparrow-}$ , а другие получают связи  $O^{\uparrow\uparrow}$ , как  $|Si^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}O^{\uparrow\uparrow}O_2^{\uparrow-}|--$  (здесь атом  $O^{\uparrow\uparrow}$ , так сказать, состоит из двух половинок, так как каждому атому кремния принадлежит лишь по половинке от кислородных атомов, соединяющих тетраэдры). Однако при делокализации зарядов кислорода формула получает вид  $|Si^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}(O_3)^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}--|--$ . Следовательно, цепочка нам представляется чрезвычайно линейно протяженным ионом. Имея заряд, цепочки соединяются в общую структуру через катионы, например через катионы магния — в пироксеновом минерале энстатите, одинаково ориентируясь своим удлинением. Формула энстатита, отвечающая его конституционным особенностям, получается такой  $Mg^{++}|Si^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}(O_3)^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}--|--$ .

### Соединения со слоистыми группами

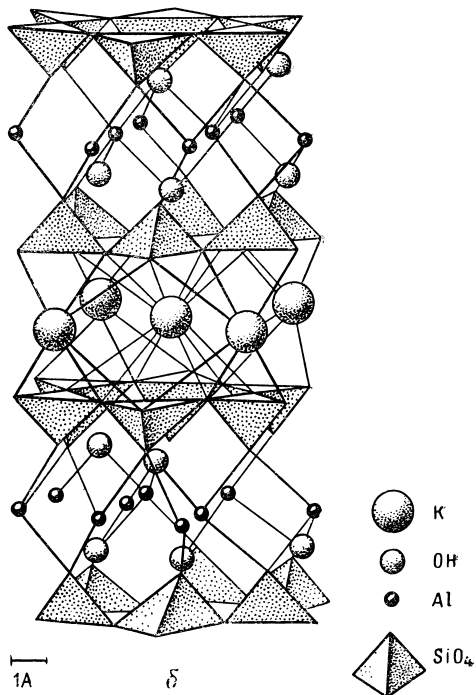
Гетеродесмические соединения третьего вида должны быть названы соединениями со слоистыми группами. В подобных минералах имеются группировки атомов, составляющих «бесконечные» слои, внутри которых связи одни, а между слоями другие.

При разделении таких гетеродесмических соединений по типам связи среди них прежде всего выделяются минералы с кова-

лентными связями в пределах слоев и с молекулярными между слоями. Так обстоит дело в графите, где атомы углерода соединяются в слой, используя свои четыре ковалентности, которые в отличие от алмаза направляются не по вершинам правильного тетраэдра, а особо (рис. 26, а). Именно, имеющиеся у атома четыре внешних электрона ( $2s^2$  и  $2p^2$ ) гибридизируются и из них три образуют сочетание  $sp^2$ , в котором связи расположены в плоскости под углом  $120^\circ$  (см. табл. 5). Эти связи действуют по линиям, соединяющим центры атомов, т. е. это  $\sigma$ -связи. Четвертый же электрон (бывший s-электрон, гибридизированный, попавший в  $p$ -ячейку) участвует в создании связи, расположенной не в плоскости других трех, а параллельно им, вне слоя, т. е. это  $\pi$ -связь. Отметим, что  $\pi$ -электрон подвижен и обуславливает электропроводность графита. На рис. 26, а  $\pi$ -связь не показана, ее распределение в слое отмечается второй линией на схеме.



а



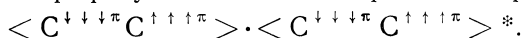
б

Рис. 26. Гетеродесмические слоистые соединения

а — ковалентное и молекулярное — графит  
 $\langle C \uparrow \uparrow \uparrow \pi C \uparrow \uparrow \uparrow \pi \rangle \cdot \langle C \uparrow \uparrow \uparrow \pi C \uparrow \uparrow \uparrow \pi \rangle$ ;

б — ковалентное и ионное — слюда, мусковит  
 $K(OH)_2Al_2 \langle AlSi_3O_{10} \rangle$

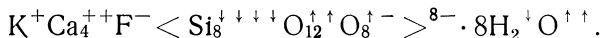
Каждый графитовый слой является по существу «бесконечной» плоскостной молекулой, а между слоями действуют слабые молекулярные связи. Графиту должна быть приписана формула



Далее, существуют слоистые соединения, в которых действуют ковалентные и ионные связи. Весьма популярный минерал мусковит относится как раз к таким соединениям, как и ряд других минералов. Его устройство очень громоздко.

В основе мусковита находятся слои, составляемые также из тетраэдров  $[\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \text{O}_4^{\uparrow-}]$ ----. Соединяясь в плоскости через три вершины каждый, тетраэдры формируют слой, в котором различается узор из шестерных колец. На рис. 26 показано в каждом слое только одно кольцо, а надо представлять, что от свободных вершин в плоскости кольца слой распространяется во все стороны и имеет вид сетки с шестиугольными ячейками. В слое каждый тетраэдр имеет уже три атома  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  и только один  $\text{O}^{\uparrow-}$ . Можно подсчитать, что формула слоя с указанием разных сортов атомов кислорода оказывается такой  $\langle \text{Si}_4^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \text{O}_6^{\uparrow\uparrow} \text{O}_4^{\uparrow-} \rangle$ ---- (без указания делокализации зарядов кислорода). Посредством замены  $1/4$  части мест кремния на алюминий и присоединения других атомов химический состав слюды усложняется и изображается следующей формулой  $\text{K}(\text{OH})_2\text{Al}_2\langle \text{AlSi}_3\text{O}_{10} \rangle$ , детали которой будут рассмотрены ниже.

Аналогично соединениям с островными группами среди слоистых минералов также есть представители с тремя типами связи: ковалентной, ионной и молекулярной. Так, в апофиллите имеются слоистые группы состава  $\langle \text{Si}_8^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \text{O}_{12}^{\uparrow\uparrow} \text{O}_8^{\uparrow-} \rangle^{8-}$  (без указания делокализации зарядов кислорода — здесь и в нижеприводимых формулах), внутри которых связи ковалентные\*\*. Такие слои соединяются друг с другом через расположенные между слоями ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , отчасти насыщаемые  $\text{F}^-$ , а кроме того, в структуре между слоями же находятся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Общая формула соединения получается такой



### Соединения с каркасными группами

Нам остается рассмотреть последний случай гетеродесмических соединений — соединения с каркасными группами. По характеру связей среди них имеются только два раздела.

В отличие от уже описанных типов, каркасных соединений с ковалентными и молекулярными связями не встречается.

\* В формулах слоистых минералов слои будут выделяться угловыми знаками, как скобками.

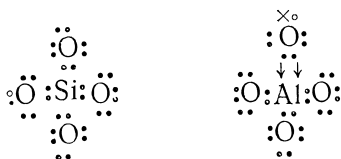
\*\* В выписанной формуле восемь минусов записаны для удобства как  $8^-$  (ср. способ указания зарядности с изображением знака и числа валентностей на стр. 37, напр.  $\text{O}^{2-}$ ).

Гетеродесмические каркасные соединения с ковалентными и ионными связями достаточно часты, к ним, например, относятся такие важные минералы, как полевые шпаты. Значение этих минералов требует более подробного объяснения их конституции.

Как у всех других силикатов, в состав полевых шпатов входят уже описанные кремнекислородные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ . Сооружая трехмерный каркас, такие тетраэдры сцепляются друг с другом через все четыре вершины, когда каждый атом кислорода имеет две ковалентные связи, становясь  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$ . Легко подсчитать, что если каркас будет строиться только из кремнекислородных тетраэдров, то на один  $\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$  будет приходится четыре половинки  $\text{O}^{\uparrow\uparrow}$  и формула соединения окажется  $\text{Si}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\text{O}_2^{\uparrow\uparrow}$  и в каркасе не останется никаких свободных валентностей (как в кварце). Полевошпатовый же каркас получается при непременно участии другого рода тетраэдров — алюмокислородных  $\text{AlO}_4$ . Относительно их устройства можно высказать следующие соображения.

Сравним электронные структуры тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ .

Имея свои четыре электрона, кремний спаривает по одному электрону с электроном каждого из окружающих атомов кислорода, т. е. все, и имеющий два холостых электрона кислород, находясь между двух тетраэдров, спаривает оба электрона. В результате как кремний, так и кислород формируют у себя 8-электронную оболочку (см. схему слева)



Алюминий же, у которого не четыре, а только три валентных электрона, образует в тетраэдре более сложные связи. Атому алюминия не хватает для октета пяти электронов. Спаривая свои три электрона по одному с электронами трех окружающих атомов кислорода, т. е. приобретая их уже шесть, недостающие два алюминий использует в виде готовой пары у четвертого кислородного атома (на приведенной схеме справа). В этом случае алюминий выступает в комплексном ионе как акцептор, как центральный атом, а предоставляющий электронную пару кислород — как донор, как адденд (или лиганд). При этом у четвертого атома кислорода ощущается нехватка одного электрона (на схеме поставлен знак X), т. е. появляется ненасыщенная связь. При помощи такой связи каркас из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров получает способность присоединять катионы, в полевошпате — калий, от которого электрон перетянут к кислороду. Полевошпатовый каркас сооружается из кремнекис-

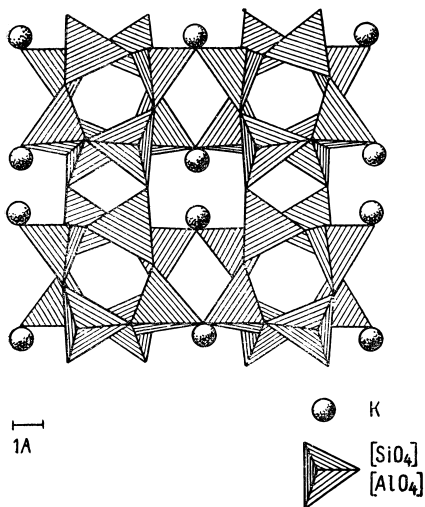
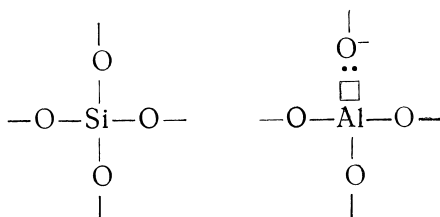
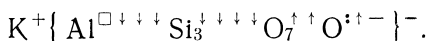


Рис. 27. Гетеродесмические соединения с каркасными группами. Полевой шпат микроклин  
 $K^+\{Al^{\square\downarrow\downarrow\downarrow}Si_3^{\downarrow\downarrow\downarrow}O_7^{\uparrow\uparrow}O^{\uparrow-}\}^-$

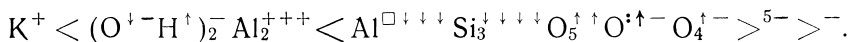
лородных и алюмокислородных тетраэдров в отношении 3:1, а калий в виде  $K^+$  находит место в крупных «порах» каркаса между тетраэдрами (рис. 27). В минерале различаются кремнекислородные тетраэдры, целиком насыщающие кислородные связи в пределах каркаса, и алюмо-кислородные тетраэдры, которые, кроме связей в каркасе, обеспечивают связь с калием, перетягивая от него электрон. Эти два сорта тетраэдров (встроенных в каркасы) изображены на плоскости



Формула микроклина получается в таком виде (без указания делокализации зарядов у атомов кислорода) \*



Это объяснение справедливо и для других минералов с тетраэдрическим алюминием, в частности для мусковита. Связи мусковита выше не были расшифрованы в полной мере, а здесь все связи можно указать в следующей формуле



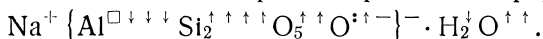
Обратим внимание на то, что в структуре мусковита (см. рис. 26) ясно видно, как ион калия одинаково (практически) расположен относительно всех тетраэдров (и с кремнием и алюминием в центре). Такая позиция калия с координацией 12 говорит о делокализации зарядов при замене кремния на алюминий (что в формуле не отражено).

Второй и последний из известных случаев гетеродесмических каркасных соединений — соединения с тремя типами связей: ковалентными, ионными и молекулярными.

Этот случай иллюстрируется примером силикатного минерала анальцима. Как и в полевых шпатах, в анальциме имеется трехмерный заряженный каркас с ковалентными связями и вкраплен-

\* Каркасную часть в формулах соединений с каркасной структурой условным помещать в фигурных скобках.

ные в него ионы натрия. Но в «рыхлом» каркасе находятся еще полости, достаточно крупные для размещения молекул воды. В целом состав и связи в минерале выражаются формулой



### МЕЗОДЕСМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мезодесмические соединения, как показывает их название (греч. μέσος — средний, промежуточный), являются соединениями промежуточного характера между гомодесмическими и гетеродесмическими. Это означает, что в мезодесмических соединениях в конституции минералов выделяются не резко обособленные, а лишь так или иначе намечающиеся группировки атомов. Но последние не столь ясно выражены как в гетеродесмических минералах, хотя соединения уже определенно негомодесмические. Структурные группировки атомов в мезодесмических соединениях могут относиться ко всем из названных выше случаям, т. е. в минералах будут иметься намечающиеся островные, цепочечные, слоистые и каркасные группировки.

Недостаточно четкая выраженность типов соединений обуславливается слабой дифференцированностью связей в них из-за незначительной разницы у составляющих их элементов значений потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности (при понимании последней как индивидуальной характеристики связи в каждом соединении, а не константы элемента). В частности, в минералах по указанным причинам бывают связи промежуточного характера с разным отношением ковалентности и ионности. Роль играет в некоторых случаях и сложное совмещение, переплетение в одном соединении различных связей.

Поясним сказанное на примере минерала антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

В этом минерале имеются цепочки, составленные из атомов Sb и S, строение которых показано на рис. 28. Связи между атомами в основе ковалентные, и сурьма присутствует как  $\text{Sb}^{\downarrow \downarrow \downarrow}$  с валентными  $p^3$ -электронами, а сера как  $\text{S}^{\uparrow \uparrow}$  с валентными  $p^2$ -электронами. На рис. 28 изображены в разных ракурсах связи по ребрам тригональной пирамиды у каждого атома сурьмы, а у серы — уголковые связи, что вытекает из табл. 5. Если мысленно расплющить антимонитовую цепочку (ленту), то ее плоская схема будет выглядеть так, как показано на рис. 29.

Состав и ковалентность в антимонитовой цепочке отвечают формуле  $[\text{Sb}_4^{\downarrow \downarrow \downarrow} \text{S}_6^{\uparrow \uparrow \uparrow}]$ , цепочка в целом нейтральна.

Однако по данным исследования ядерного квадрупольного резонанса связи в цепочке антимонита не чисто ковалентные и несколько отличающиеся у двух сортов атомов сурьмы — по краям цепочки и внутри нее (рис. 29). Если бы у краевых атомов в связи участвовали только  $p^3$ -электроны, то связи располагались бы вокруг сурьмы точно под прямыми углами, соответственно взаимно-перпендикулярной ориентации орбит  $p^3$ -электронов (см. рис. 3).

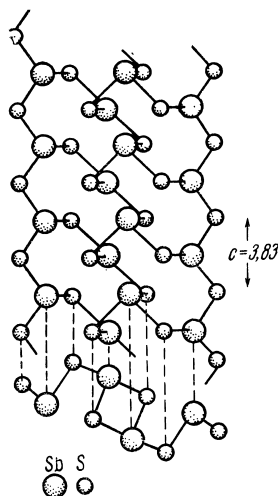


Рис. 28. Строение антимонитовой цепочки. Вид со стороны уплощенности (сверху) и с торца (внизу)

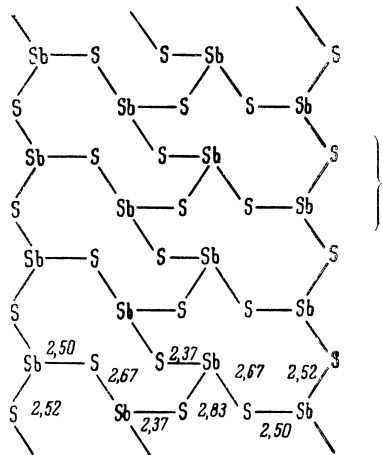
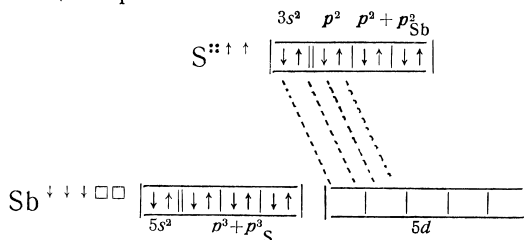


Рис. 29. Схема связей в антимонитовой цепочке. Фигурная скобка обозначает одно звено цепочки

В действительности же валентные углы равны один  $100^\circ$  и два по  $87\frac{1}{4}^\circ$ . Здесь проявляется некоторое участие  $s$ -электронов сурьмы, т. е. частичная гибридизация в сторону  $sp^3$ -связи. Вовлечение  $s$ -электрона вносит в связь этих (краевых) атомов сурьмы небольшую долю ионности, и связь получается ковалентной на 87% и ионной на 13%, и минерал уже представляется мезодесмическим из-за промежуточного характера связи.

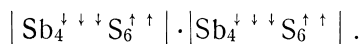
Что касается атомов сурьмы второго сорта, находящихся внутри цепочки, то здесь ковалентная связь дополняется донорно-акцепторной (при частичной гибридизации  $sp^3$ -электронов). Атом серы после спаривания холостых электронов в двух  $p$ -ячейках имеет две неподеленные пары  $3s^2p^2$ -электронов и отдает их сурьме как донор. Акцептор — сурьма принимает эти пары в свои свободные  $5d$ -ячейки. Схема связей у каждого из элементов с показанием ковалентной связи (не только между изображаемыми атомами, но и с другими соседними, показанными на рис. 28 и 29) и донорно-акцепторной связи такова



Разобранные детали связей обуславливают некоторую неоднородность антимонитовой цепочки как по сечению, так и по протяжению. Из-за различия в усилиях связи разных атомов, поэтому и разных межатомных расстояний (как показано на рис. 29), по длине цепочки намечаются как бы ее звенья, внутри которых связи несколько прочнее, чем между звеньями, хотя цепочка совершенно непрерывна. Пределы звена отмечены на рис. 29 фигурной скобкой. Такая неоднородность сразу сказывается при нагревании вещества, вызывая относительно легкое тепловое разрушение цепочки, поэтому температура плавления минерала всего 546° С.

В антимоните есть связь и четвертого типа — вандерваальсовская, при помощи которой отдельные цепочки соединяются в общую кристаллическую структуру, располагаясь удлинением параллельно оси [001].

Формула минерала с указанием лишь главных связей имеет вид



Таким образом, цепочки антимонита оказываются по разным причинам мезодесмическими (хотя в целом минерал — гетеродесмический).

Подобно примеру антимонита, конституция других минералов, в том числе и некоторых ранее упрощенно рассмотренных, усложняется из-за частичного перетягивания или спаривания валентных электронов, частичной гибридизации и делокализации электронов, совместного действия разных связей, что и обуславливает их мезодесмичность.

Проявляясь в разной степени, эти причины предопределяют широкое варьирование прочности связей и величины валентных углов, отчего минералы оказываются в различной степени анизотропными.

Мезодесмические соединения служат соединительным звеном между крайними типами гомодесмических и гетеродесмических соединений. Промежуточные образования наблюдаются даже более часто, чем крайние в их чистом виде. Последние есть, собственно говоря, некоторая абстракция, и во всех приведенных выше примерах гомодесмических или гетеродесмических соединений можно обнаружить в действительности некоторую долю мезодесмичности\*. Вследствие совершенно постепенных (вернее, через мелкие ступени) переходов от одних к другим иногда бывает трудно отнести соединение к тому или иному типу.

---

\* Так, по самым последним экспериментальным данным на основе электронного парамагнитного резонанса доли ионной и ковалентной связей в пироксене между Mg, Ca, Fe и окружающим O<sub>6</sub> равны 0,90 и 0,10, а в слюде лепидолите между Al и окружающим O<sub>6</sub> — 0,88 и 0,20.



С высказанными оговорками мы даем общую классификацию типов соединений в табл. 7, в которой ясно видны соотношения между типами связи и типами соединений.

### НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Некоторые минералы не получают при образовании кристаллической структуры, а другие даже возникают путем разрушения кристаллического вещества. Поскольку такие минералы не приобретают формы кристаллов, они получили в свое время название «аморфных» тел. Отметим, однако, что термин этот вопреки его буквальному смыслу не следует относить к их форме, так как любые минералы есть тела, а тел без формы не бывает; речь идет лишь об отсутствии кристаллографической формы и (что здесь будет отмечаться этим термином) о некристаллической структуре. При образовании аморфных минералов сказывается влияние других формообразующих факторов — поверхностного натяжения и симметрии среды, почему в форме таких тел также замечаются определенные закономерности, еще слабо изученные.

Аморфные минералы также характеризуются своей конституцией, т. е. химическим составом и структурой. Как и кристаллические минералы, они могут состоять непосредственно из атомов или простых ионов или они составляются из некоторых группировок атомов — молекул и сложных ионов разного состава, строения, формы и размера. Их конституционная специфика заключается в несимметричности структуры. Точнее говоря, в структуре «аморфных» минералов все же имеется некоторая статически проявляющаяся тенденция к правильному расположению состав-

ных частиц, обусловленная направлениями связей в последних. В отдельных участках таких тел иногда рентгенографически обнаруживаются даже элементы кристаллического строения, как, например, в аморфном опале  $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  фиксируется отчасти проявленная структура кубического кристобалита  $\beta\text{-SiO}_2$ . В целом такого рода минералы можно было бы классифицировать по составным частицам и связям на основе системы табл. 7, но пока это делать преждевременно из-за отсутствия достаточного количества сведений.

Намечается существование следующих конституционных типов аморфных минералов.

К первому типу относятся аморфные минералы, состоящие из молекул. Примером служит аморфная сера, из-

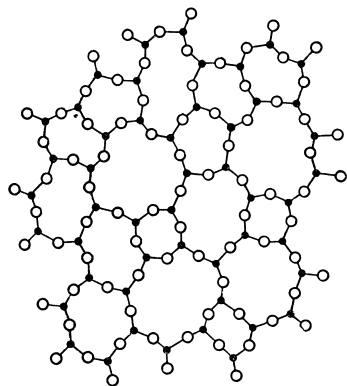


Рис. 30. Схема некристаллического соединения с каркасной структурой, составленной из кремнекислородных группировок, среди которой имеются разноугольные полости разного размера

Таблица 7

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛОВ**  
(НА ПРИМЕРАХ)

Связи	Гомодесмические соединения	Связи	Гетеродесмические соединения				Связи	Мезодесмические соединения
			с островными группами	с цепочечными группами	со слоистыми группами	с каркасными группами		
Ионные	$\text{Na}^+\text{F}^-$ Виллиомит	Ковалентные и молекулярные	$[\text{Sb}_4^{1+1+1+1+}\text{O}_6^{1+1+}]\cdot[\text{Sb}_4^{1+1+1+1+}\text{O}_6^{1+1+}]$ Сепармонтит	$ \text{Se}^{1+1+}\text{Se}^{1+1+}  \cdot  \text{Se}^{1+1+}\text{Se}^{1+1+} $ Селен	$\text{C}^{1+1+1+}\text{C}^{1+1+1+}\pi > \cdot < \text{C}^{1+1+1+}\pi \text{C}^{1+1+1+}\pi <$ Графит		Промежуточные и смешанные	В соединениях имеются обособленные в некоторой степени различные группировки атомов
Ковалентные	$\text{C}^{1+1+1+}\text{C}^{1+1+1+}$ Алмаз	Ковалентные и ионные	$\text{Na}^+[\text{N}^{1+1+1+}\pi(\text{O}_3)^{1+1+}\pi--]^-$ Натровая селитра	$\text{Mg}^{1+1+} \text{Si}^{1+1+1+}\text{O}^{1+1+}\text{O}_2^{1+1+} ^-$ Энстатит	$\text{K}^+<(\text{O}^{1+1+}\text{H}^{1+})_2\text{Al}_2^{1+1+}<\text{Al}^{1+1+}\text{Si}_3^{1+1+1+}\text{O}_5^{1+1+}\text{O}_5^{1+1+}>^5>^-$ Мусковит	$\text{K}^+\{\text{Al}^{1+1+}\text{Si}_3^{1+1+1+}\text{O}_7^{1+1+}\text{O}^{1+1+}\}^-$ Микроклин		
Металлические	$\text{Cu}^{+}\sim\sim\text{Cu}^{1+}\sim\sim\sim$ Медь	Ковалентные, ионные и молекулярные	$\text{Ca}^{1+1+}[\text{S}^{1+1+1+1+}\text{O}_4^{1+1+}]^{--}\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{1+1+}$ Гипс		$\text{K}^+\text{Ca}_4^{1+1+}\text{F}^-\sim\text{Si}_4^{1+1+1+}\text{O}_{12}^{1+1+}\text{O}_8^{1+1+}>^8\cdot 8\text{H}_2\text{O}^{1+1+}$ Апофиллит	$\text{Na}^+\{\text{Al}^{1+1+}\text{Si}_2^{1+1+1+}\text{O}_5^{1+1+}\text{O}^{1+1+}\}^-\cdot \text{H}_2\text{O}^{1+1+}$ Анальцит		

Примечание. Формулы силикатов и алюмосиликатов представлены без учета делокализации электронов в тетрадрах. С выполнением этого требования сокращенные записи формул таковы:

энстатит  $\text{Mg}^{++}|\text{Si}^{4+}(\text{O}_3)^{4+2-}|^{2-}$ , мусковит  $\text{K}^+<(\text{OH})_2\text{Al}_2^{3+}<\text{Al}^{3+}\square\text{Si}_3^{4+}(\text{O}_{10})^{15+}\cdot>^5>^-$ , апофиллит  $\text{K}^+\text{Ca}_4^{2+}\text{F}^-\sim\text{Si}_4^{4+}(\text{O}_{20})^{32+8-}>^8\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , микроклин  $\text{K}^+|\text{Al}^{3+}\square\text{Si}_3^{4+}(\text{O}_8)^{15+}\cdot>^-$ , анальцит  $\text{Na}^+|\text{Al}^{3+}\square\text{Si}_2^{4+}(\text{O}_6)^{11+}\cdot>^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



вестная как минерал под названием сульфурит. Аналогично кристаллической сере сульфурит строится из кольцевых восьмичленных молекул с ковалентными связями внутри них  $[S_4^{\downarrow\downarrow}S_4^{\uparrow\uparrow}]$ . Эти частицы соединяются в аморфную структуру при помощи межмолекулярных связей, которые, однако, действуют из-за несимметричной ориентировки на увеличенных расстояниях, почему структура минерала оказывается менее прочной. Таким образом, здесь мы сталкиваемся со случаем некристаллической островной структуры, в которой имеются ковалентные и молекулярные связи.

Другой тип аморфных минералов характеризуется на примере уже упомянутого опала  $SiO_2 + nH_2O$ . Основу этого минерала составляет непрерывный каркас из атомов кремния и кислорода. Собственно, лучше говорить о том, что минерал строится из уже знакомых нам тетраэдрических групп  $[Si^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow}O_4^{\uparrow\uparrow\uparrow}]^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ , которые соединяются друг с другом через все четыре атома кислорода так, что каждому атому кремния принадлежит лишь по половине каждого атома кислорода, и формула каркаса получается  $SiO_2$ . Расположение тетраэдров в минерале несимметричное, хотя могут встретиться и отдельные участки кубической структуры кристобалита. Плоская схема аморфного опала представлена на рис. 30. Как видно из схемы, в каркасе имеются полости, в них и располагаются молекулы воды (в переменном количестве). Таким образом, опал относится к типу аморфных минералов с каркасной структурой и ковалентно-ионными связями, а также с молекулами  $H_2O$ .

Третий, последний, из упоминаемых здесь типов такого рода минералов мог бы иллюстрироваться примерами вулканических стекол — минеральных соединений сложного и переменного состава, но их принято считать объектами не минералогии, а петрографии. Все же отметим, что в данном типе соединений имеются различные группировки из соединившихся через общие вершины кремнекислородных тетраэдров, группировки из катионнокислородных октаэдров, а также и отдельные ионы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. I—XV. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 4—18, 1950—1964.
- Боккий Г. Б. Кристаллохимия. 2-е изд. М., 1960.
- Жданов Г. С. Физика твердого тела. 1961.
- Кондратьев В. Н. Структуры атомов и молекул. М., 1959.
- Коулсон. Валентность. М., 1965.
- Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., 1957.
- Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.-Л., 1950.
- Паулинг Л. (Полинг). Природа химической связи. Перев. с англ. М.-Л., 1947.
- Полинг Л. Общая химия. Перев. с англ. М., 1964.
- Райс О. К. Электронное строение и химическая связь в неорганической химии. Перев. с англ. М., 1949.
- Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М.-Л., 1946.
- Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. (Структурная неорганическая химия). Перев. с англ. М., 1948.
- Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., 1963.
- Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии. Том I, Л., 1962, том II, Л., 1964.
- Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов. Перев. с англ. М., 1955.
- Coulson G. Valence. Oxford, 1961.
- Pauling L. The Nature of Chemical Bond. III Ed., Ithaca, 1960.

## УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

- |  |  |  |
|--|--|--|
| <p>Алмаз 25, 37, 41 42, 50, 54, 61<br/>         Алтаит 49<br/>         Анальцим 64<br/>         Антимонит 65, 66, 67<br/>         Апофиллит 62<br/>         Армангит 52</p> <p>Барит 52<br/>         Бромеллит 46, 49<br/>         Бромаргирит 47</p> <p>Ванадинит 52<br/>         Виллиомит 36, 47, 53, 54<br/>         Вулканическое стекло 69</p> <p>Галенит 49<br/>         Галит 22, 35, 36, 40, 47<br/>         Гамма-железо 27<br/>         Гематит 37<br/>         Гессит 51<br/>         Гипс 37, 55, 56, 57<br/>         Графит 38, 61, 62</p> <p>Золото 27</p> <p>Иодирит 47</p> <p>Кальцит 37, 50, 52<br/>         Кальцоксид 48<br/>         Кварц 35, 58, 63<br/>         Киноварь 49<br/>         Клаусталит 49</p> | <p>Кристобалит 68<br/>         Куприт 51, 52</p> <p>Лаутарит 47, 52<br/>         Лёд 27<br/>         Лепидолит 67</p> <p>Маккейнит 52<br/>         Масканьит 28<br/>         Медь 26, 27, 54<br/>         Микроклин 64<br/>         Монацит 52, 53<br/>         Мусковит 61, 62, 64<br/>         Мутманнит 51</p> <p>Нашатырь 28, 38, 39</p> <p>Ольдгамит 49<br/>         Опал 70, 71<br/>         Осьмий 27</p> <p>Периклаз 36, 48<br/>         Петцит 51<br/>         Пираргирит 52<br/>         Пирит 29, 30, 31, 34, 52<br/>         Пироксен 59, 67<br/>         Платина 27<br/>         Повеллит 52<br/>         Полевые шпаты 63, 64<br/>         Прустит 52</p> <p>Сассолин 52<br/>         Селен 24, 37, 50, 57, 58</p> | <p>Селитра 31, 33, 41, 42, 43, 48, 50, 52, 55, 56<br/>         Сенармонтит 27, 33, 48, 55, 56<br/>         Сера 27, 50, 55<br/>         Серебро 27<br/>         Сильвин 36<br/>         Скородит 52<br/>         Сульфурит 69<br/>         Сфалерит 35, 36, 42, 43, 49</p> <p>Тейнеит 52<br/>         Теллур 50<br/>         Тенорит 51, 52<br/>         Тешемахерит 23</p> <p>Фенакит 46, 49, 50<br/>         Флюорит 41, 47, 53<br/>         Форстерит 52, 59</p> <p>Халькоменит 52<br/>         Хлоралюминит 47, 49</p> <p>Цинк 27<br/>         Цинкит 48</p> <p>Шеелит 52<br/>         Шпинель 46</p> <p>Эмпрессит 51<br/>         Энстатит 58, 60</p> |
|--|--|--|

## УКАЗАТЕЛЬ ТЕРМИНОВ

Адденд 63  
Актиноидное сжатие 39  
Акцептор 28  
Алюмокислородный тетраэдр 63  
Аморфный минерал 68  
Анионы 19  
Анионизация 19  
Атом 7  
Атомное ядро 7  
Атомный остов 26  
Атомный радиус 37  
  
Валентное состояние атома 10  
Валентность 36  
Водородная связь 31  
Возбужденное состояние атома 10  
  
Гетеродесмические соединения 55  
Гибридизация электронов 25  
Главное квантовое число 8  
Гомодесмические соединения 53  
Гундта правило, см. Правило Гундта  
  
Дативная связь 31  
Делокализация электронов 33  
Дисперсионный эффект 27  
Донор 28  
Донорно-акцепторная связь 28  
  
Зарядность 22  
  
Изотоп 8  
Индукционный эффект 27  
Ион 19  
Ионизация 19  
Ионная связь 15  
Ионный радиус 38  
  
Каркасная группа 62  
Катионизация 19

Квантовые числа 8  
Ковалентная связь 23  
Ковалентность 25  
Комплексный ион 63  
Координационное число 40  
Кремнекислородный тетраэдр 63  
  
Лантанидное сжатие 39  
Лиганд 63  
  
Магнитное спиновое число 8  
Магнитный орбитальный момент 8  
Массовое число 8  
Матрица 13  
Мезодесмическое соединение 65  
Мезонное поле 7  
Металлическая связь 26  
Молекулярная связь 27  
  
Наведенный эффект 27  
Нейтрон 7  
Некристаллические минералы 68  
Нуклон 7

Обратная донорно-акцепторная  
связь 31  
Орбиталь 13  
Орбитальный момент количества  
движения 8  
Ориентационный эффект 27  
Основное состояние атома 10  
Островная группа 55

Паули принцип, см. Принцип Паули  
Пи-связь ( $\pi$ -связь) 32  
Перескок электрона 12  
Подгруппы электронов 9  
Потенциал ионизации 19  
Правило Гундта 11

Правило Юм-Розери 48  
Прецессия орбиты 9  
Принцип Паули 9  
Протон 7  
  
**Радикал** 50  
Распаривание электронов 25  
Расщепление электронного уровня 26  
  
**Сигма-связь** ( $\sigma$ -связь) 32  
Слоистая группа 60  
Смешанная связь 31  
Спаренные электроны 10  
Спин 8  
Сродство к электрону 19  
  
**Термохимическая** электроотрица-  
тельность 34

Химическая электронная группа 31  
Холостой электрон 10

**Щепочечная группа** 57  
Центральный атом 50

**Электрон** 7  
Электронная атмосфера 26  
Электронная ячейка 13  
Электронный газ 26  
Электронный слой 9  
Электронное облако 8  
Электронные аналоги 15  
Электроотрицательность 34

Юм-Розери правило, см. Правило  
Юм-Розери.



## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие к первому изданию . . . . .	3
Предисловие ко второму изданию . . . . .	5
Атомы химических элементов как составные части минералов . . . . .	7
Состав и структура атомов . . . . .	15
Связи атомов . . . . .	—
Ионная связь . . . . .	23
Ковалентная связь . . . . .	26
Металлическая связь . . . . .	27
Молекулярная связь . . . . .	28
Донорно-акцепторная связь . . . . .	31
Смешанные связи . . . . .	34
Промежуточные связи . . . . .	36
Валентность и связи атомов . . . . .	37
Размеры атомов . . . . .	—
Атомные радиусы . . . . .	33
Ионные радиусы . . . . .	40
Координационные числа атомов . . . . .	44
Кристаллохимические типы минералов . . . . .	—
Роль атомов разных элементов в минералах . . . . .	53
Гомодесмические соединения . . . . .	55
Гетеродесмические соединения . . . . .	—
Соединения с островными группами . . . . .	57
Соединения с цепочечными группами . . . . .	60
Соединения со слоистыми группами . . . . .	62
Соединения с каркасными группами . . . . .	65
Мезодесмические соединения . . . . .	68
Некристаллические соединения . . . . .	70
Литература . . . . .	71
Указатель минералов . . . . .	72
Указатель терминов . . . . .	—
Приложения (вклады)	

*ГРИГОРЬЕВ ДМИТРИЙ ПАВЛОВИЧ*  
**ОСНОВЫ КОНСТИТУЦИИ МИНЕРАЛОВ**

Ведущий редактор *Е. К. Семилеткова*  
Технический редактор *В. В. Быкова* Корректор *К. Н. Ильина*  
Обложка художника  
*А. Д. Мичурина*

---

Подписано к набору 25/II 1966 г.  
Подписано к печати 15/VII 1966 г. Бум. № 2.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup> Печ. л. 5,87 с 1 вкл. и 6 цв. вкладками.  
Уч.-изд. л. 4,74+1,26 цв. вкл.=6,0.  
Г.-10244. Тираж 5800 экз. Зак. № 174/2273—1. Цена 57 коп.  
Индекс 1—4—1

---

Издательство «Недра». Москва К-12, Третьяковский проезд, 1/19.  
Типография фабрики № 9 ГУГК

---

## ИЗДАТЕЛЬСТВО „НЕДРА“ ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ НОВЫЕ КНИГИ ПО ГЕОЛОГИИ

---

**Вихерт А. В.,  
Лебедева Н. Б. и др.**

**ТИПЫ, МЕХАНИЗМ  
И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
СКЛАДЧАТОСТИ  
ЮГО-ВОСТОЧНОГО  
КАВКАЗА**

18 л., т. 4000. Ц. 1 р. 46 к.

Книга посвящена тематическому исследованию складчатых структур области юго-восточного погружения Главного Кавказского хребта. В ней подробно анализируется распределение мощностей и фаций мезозойских и третичных отложений и выясняется история колебательных движений земной коры; описывается морфология складчатых структур, выделяются типы складчатости и устанавливаются закономерности их развития, распределения на площади, связи с колебательными движениями, рассматриваются разрывные нарушения. В значительной части анализируются тектонические и тектоно-физические условия образования различных типов складчатости и связанных с ней разрывов; подробно анализируется механизм формирования складок нагнетания, преобладающих в Юго-Восточном Кавказе.

Помимо своего теоретического и методического значения книга представляет сугубо практический интерес, так как она освещает особенности строения и развития территории, являющейся объектом широких поисков нефти и газа.

Книга рассчитана на геологов различных специальностей, особенно на работающих в областях молодой окраинной складчатости.

**Ермаков Н. П.,  
Максимов А. А.**

**ПО ДОРОГАМ ИСКАНИЙ  
(рассказы геологов)**

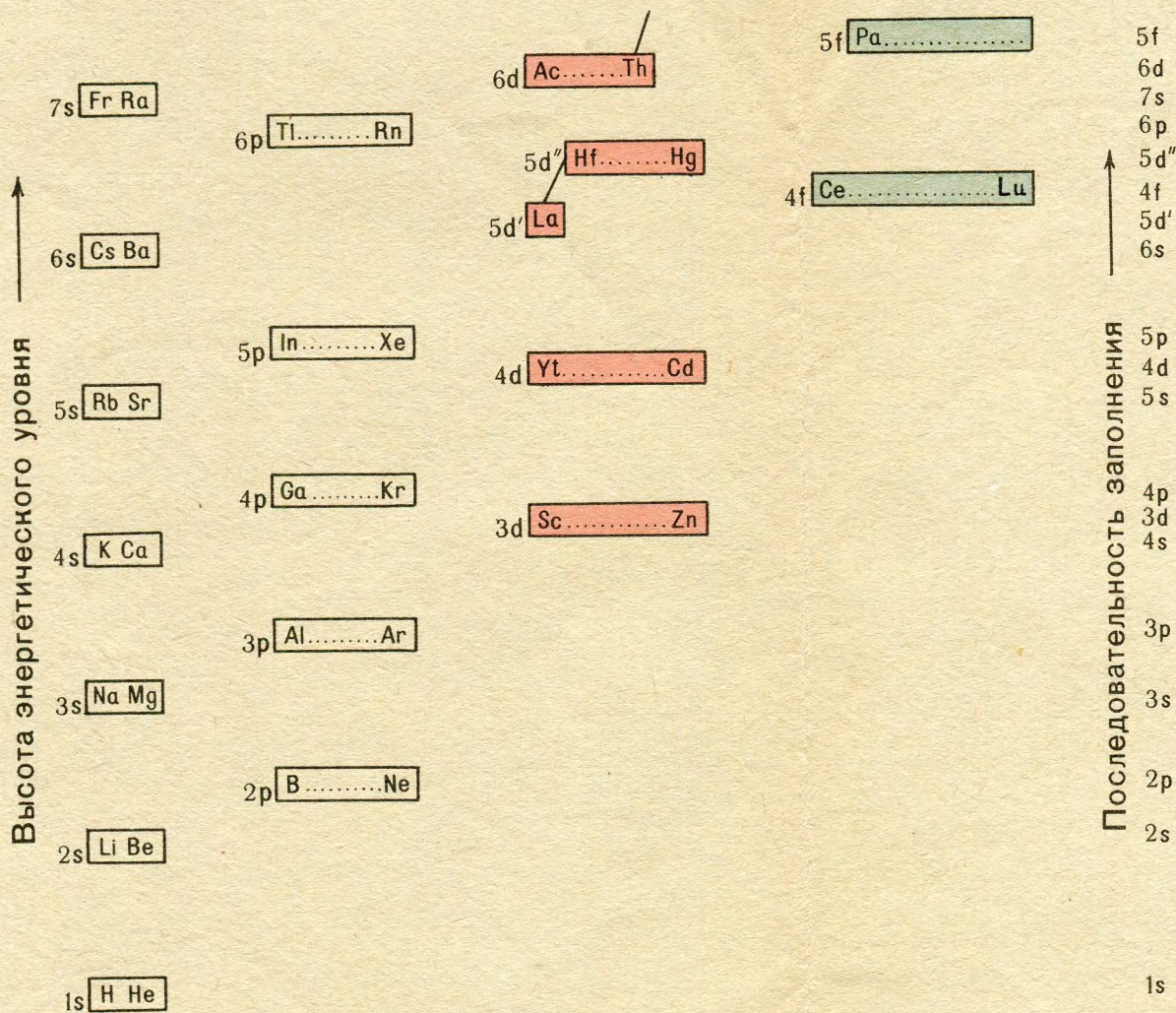
4 л., т. 10 000. Ц. 15 коп.

В рассказах описывается история открытия, изучения и освоения ряда месторождений горнохимического сырья. В популярной форме рассматриваются условия образования Хибинского месторождения апатита, месторождения солей Кара-Богаз-Гола и серных залежей Кара-Кумов. Описываются трудности, с которыми пришлось столкнуться исследователям при изучении и освоении этих месторождений.

Издание рассчитано на широкий круг читателей, интересующихся геологией и историей геологических открытий.

---





Последовательность стабильности внешних групп электронов в оболочках атомов и порядок заполнения внешних оболочек группами электронов



Группы		Периоды															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
I	K	1 1,0080 H							2 He 4,003								
II	L	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,183								
III	M	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944								
IV	N	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 44,96 Sc	22 47,90 Ti	23 50,95 V	24 52,01 Cr	25 54,93 Mn	26 55,85 Fe	27 58,94 Co	28 58,69 Ni						
		29 63,54 Cu	30 65,38 Zn	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,80								
V	O	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 88,92 Yt	40 91,22 Zr	41 92,91 Nb	42 95,95 Mo	43 99 Tc	44 101,7 Ru	45 102,91 Rh	46 106,7 Pd						
		47 107,88 Ag	48 112,41 Cd	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,91	54 Xe 131,3								
VI	P	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 138,92 La	58 140,13 Ce	59 140,92 Pr	60 144,27 Nd	61 145 Pm	62 150,43 Sm	63 152,0 Eu	64 156,9 Gd	65 159,2 Tb	66 162,46 Dy	67 164,94 Ho	68 167,2 Er		
		69 169,4 Tu	70 173,04 Yb	71 174,99 Lu	72 178,6 Hf	73 180,88 Ta	74 183,92 W	75 186,31 Re	76 190,2 Os	77 193,1 Ir	78 195,23 Pt						
		79 197,2 Au	80 200,61 Hg	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210,0	85 At 211,0	86 Rn 222,0								
VII	Q	87 Fr 223	88 Ra 226,05	89 227 Ac	90 232,12 Th	91 231 Pa	92 238,07 U										

Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. В белых клетках—элементы, в атомах которых заполняются внешние s- и p-подгруппы электронов; в красных клетках—элементы, в атомах которых заполняются d-подгруппы электронов в первом внутреннем слое; в синих клетках элементы, в атомах которых заполняются f-подгруппы электронов во втором внутреннем слое



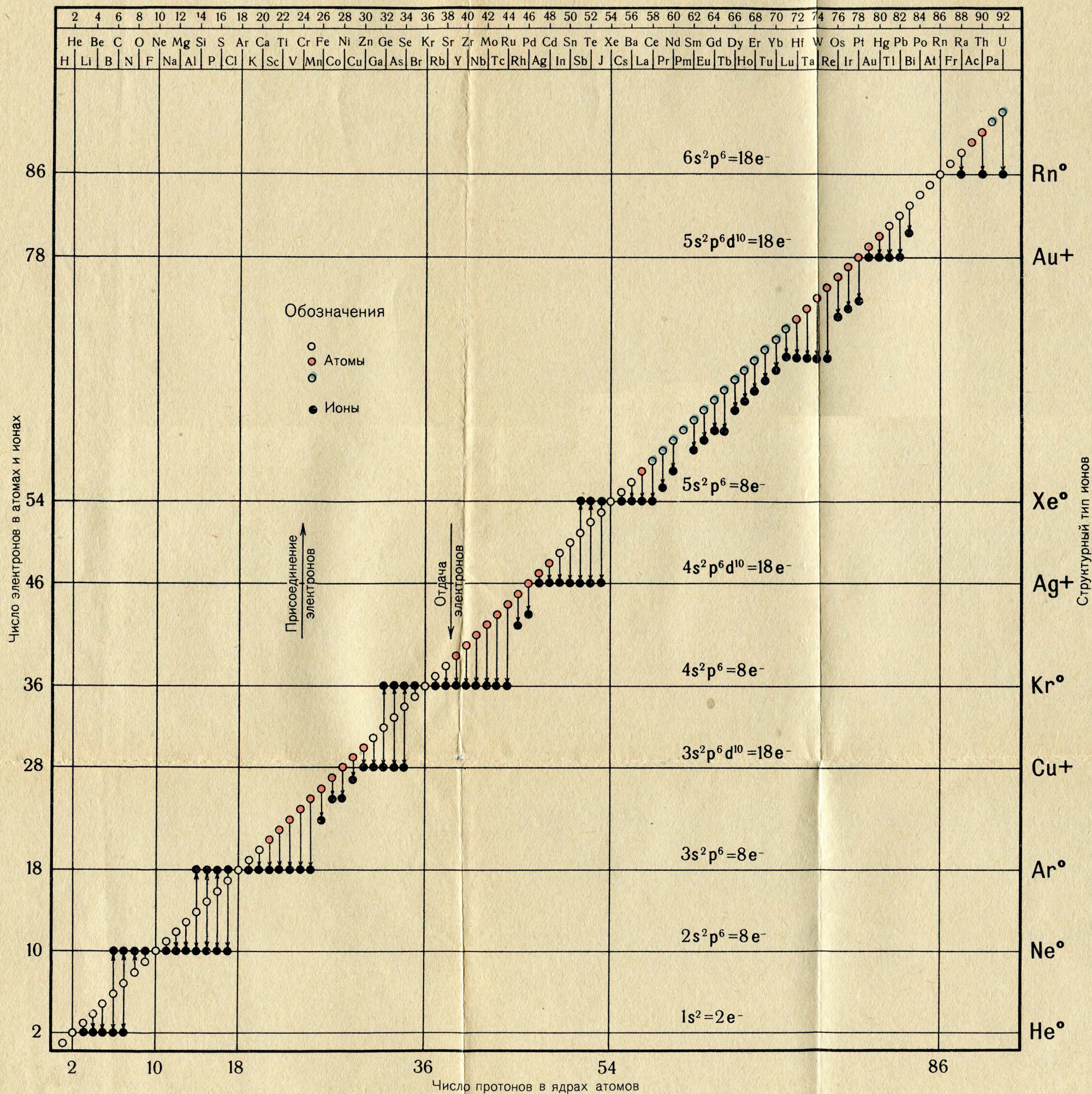


Схема образования ионов. Белые кружки— атомы с заполнением внешних s-и p-подгрупп электронов; красные кружки— атомы с заполнением d- подгрупп электронов в первом внутреннем слое; синие кружки— атомы с заполнением f- подгрупп электронов во втором внутреннем слое; черные кружки— ионы



Группы		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
Периоды															
I	K	H 0,46							He 1,22						
II	L	Li 1,65	Be 1,13	B 0,91	C 0,77	N 0,71	O 0,60	F 0,72	Ne 1,60						
III	M	Na 1,89	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,34	P 1,3	S 1,05	Cl 1,0	Ar 1,92						
IV	N	K 2,35	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24				
		Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,6	Br 1,14	Kr 1,98						
V	O	Rb 2,48	Sr 2,15	Yt 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37				
		Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,7	J 1,33	Xe 2,18						
VI	P	Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75
		Tu 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38				
		Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po	At	Rn						
VII	Q	Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,03	Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53								

Атомные радиусы в А



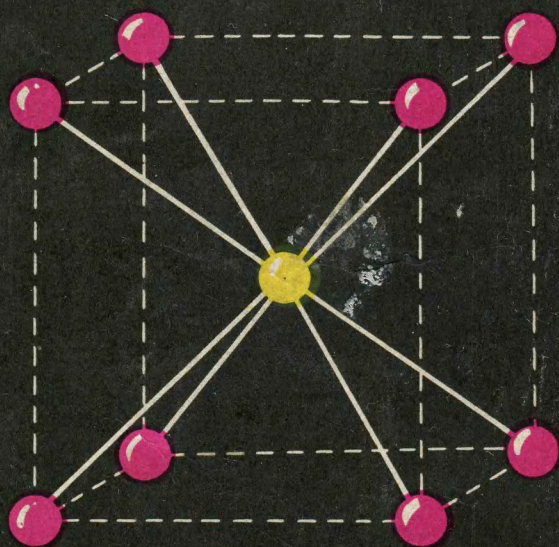
Группы		Периоды													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	K	H 1 <sup>-</sup> 1,36 1 <sup>+</sup> 0,00							He						
II	L	Li 1 <sup>+</sup> 0,68	Be 2 <sup>+</sup> 0,34	B 3 <sup>+</sup> (0,20)	C 4 <sup>+</sup> 0,12 4 <sup>+</sup> (0,15) 4 <sup>-</sup> (2,60)	N 3 <sup>+</sup> 5 <sup>+</sup> 0,15 3 <sup>-</sup> 1,48	O 2 <sup>-</sup> 1,36	F 1 <sup>-</sup> 1,33	Ne						
III	M	Na 1 <sup>+</sup> 0,98	Mg 2 <sup>+</sup> 0,74	Al 3 <sup>+</sup> 0,57	Si 4 <sup>+</sup> 0,39	P 3 <sup>+</sup> 5 <sup>+</sup> 0,35 3 <sup>-</sup> 1,86	S 2 <sup>-</sup> 1,82 6 <sup>+</sup> (0,29)	Cl 1 <sup>-</sup> 1,81 7 <sup>+</sup> (0,26)	Ar						
IV	N	K 1 <sup>+</sup> 1,33	Ca 2 <sup>+</sup> 1,04	S 3 <sup>+</sup> 0,83	Ti 2 <sup>+</sup> 0,78 3 <sup>+</sup> 0,69 4 <sup>+</sup> 0,64	V 2 <sup>+</sup> 0,72 3 <sup>+</sup> 0,67 4 <sup>+</sup> 0,61 5 <sup>+</sup> 0,4	Cr 2 <sup>+</sup> 0,83 3 <sup>+</sup> 0,64 6 <sup>+</sup> 0,35	Mn 2 <sup>+</sup> 0,91 3 <sup>+</sup> 0,70 4 <sup>+</sup> 0,52 7 <sup>+</sup> (0,46)	Fe 2 <sup>+</sup> 0,80 3 <sup>+</sup> 0,67	Co 2 <sup>+</sup> 0,78 3 <sup>+</sup> 0,64	Ni 2 <sup>+</sup> 0,74				
		Cu 1 <sup>+</sup> 0,98 2 <sup>+</sup> 0,80	Zn 2 <sup>+</sup> 0,38	Ga 3 <sup>+</sup> 0,62	Ge 2 <sup>+</sup> 0,65 4 <sup>+</sup> 0,44	As 3 <sup>+</sup> 0,69 5 <sup>+</sup> (0,47) 3 <sup>-</sup> 1,91	Se 2 <sup>-</sup> 1,93 4 <sup>+</sup> 0,69 6 <sup>+</sup> 0,35	Br 1 <sup>-</sup> 1,96 7 <sup>+</sup> (0,39)	Kr						
V	O	Rb 1 <sup>+</sup> 1,49	Sr 2 <sup>+</sup> 1,20	Yt 3 <sup>+</sup> 0,97	Zr 4 <sup>+</sup> 0,82	Nb 4 <sup>+</sup> 0,67 5 <sup>+</sup> 0,66	Mo 4 <sup>+</sup> 0,68 6 <sup>+</sup> 0,65	Tc	Ru 4 <sup>+</sup> 0,62	Rh 3 <sup>+</sup> 0,75 4 <sup>+</sup> 0,65	Pd 4 <sup>+</sup> 0,64				
		Ag 1 <sup>+</sup> 1,13	Cd 2 <sup>+</sup> 0,99	In 1 <sup>+</sup> 1,30 3 <sup>+</sup> 0,92	Sn 2 <sup>+</sup> 1,02 4 <sup>+</sup> 0,67	Sb 3 <sup>+</sup> 0,90 5 <sup>+</sup> 0,62 3 <sup>-</sup> 2,08	Te 2 <sup>-</sup> 2,11 4 <sup>+</sup> 0,89 6 <sup>+</sup> (0,56)	J 1 <sup>-</sup> 2,20 7 <sup>+</sup> (0,50)	Xe						
VI	P	Cs 1 <sup>+</sup> 1,65	Ba 2 <sup>+</sup> 1,38	La 3 <sup>+</sup> 1,04 4 <sup>+</sup> 0,90	Ce 3 <sup>+</sup> 1,02 4 <sup>+</sup> 0,88	Pr 3 <sup>+</sup> 1,00	Nd 3 <sup>+</sup> 0,99	Pm 3 <sup>+</sup> (0,98)	Sm 3 <sup>+</sup> 0,97	Eu 3 <sup>+</sup> 0,97	Gd 3 <sup>+</sup> 0,94	Tb 3 <sup>+</sup> 0,89	Dy 3 <sup>+</sup> 0,88	Ho 3 <sup>+</sup> 0,86	Er 3 <sup>+</sup> 0,85
		Tu 3 <sup>+</sup> 0,85	Yb 3 <sup>+</sup> 0,81	Lu 3 <sup>+</sup> 0,80	Hf 4 <sup>+</sup> 0,82	Ta 5 <sup>+</sup> (0,66)	W 4 <sup>+</sup> 0,68 6 <sup>+</sup> 0,65	Re 6 <sup>+</sup> 0,52	Os 4 <sup>+</sup> 0,65	Ir 4 <sup>+</sup> 0,65	Pt 4 <sup>+</sup> 0,64				
		Au 1 <sup>+</sup> (1,37)	Hg 2 <sup>+</sup> 1,12	Tl 1 <sup>+</sup> 1,36 3 <sup>+</sup> 1,05	Pb 2 <sup>+</sup> 1,26 4 <sup>+</sup> 0,76	Bi 3 <sup>+</sup> 1,20 5 <sup>+</sup> (0,74) 3 <sup>-</sup> 2,13	Po	At	Rn						
VII	Q	Fr	Ra 2 <sup>+</sup> 1,44	Ac 3 <sup>+</sup> 1,11	Th 3 <sup>+</sup> 1,08 4 <sup>+</sup> 0,95	Pa 3 <sup>+</sup> 1,06 4 <sup>+</sup> 0,91	U 3 <sup>+</sup> 1,04 4 <sup>+</sup> 0,89								

Ионные радиусы в Å по Н.В.Белову и Г.Б.Бокию. Рассчитаны по отношению к кислороду, радиус которого принят равным 1,36 Å. В скобках помещены теоретически возможные радиусы



Сканирование - Беспалов, Николаева  
DjVu-кодирование - Беспалов

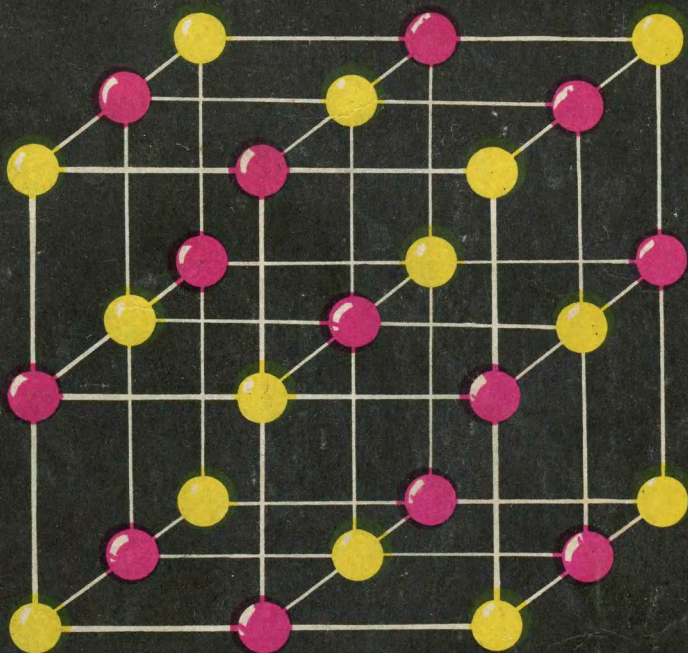




57 коп.

НЕПРА · 1966





Д.П.ГРИГОРЬЕВ

# **О**СНОВЫ КОНСТИТУЦИИ МИНЕРАЛОВ