

BEMERKNINGER ANGÅENDE VERDIEN AV ELEKTRONØYTRALITETSSKALAEN I DISKUSJONEN AV BINDINGSENERGIEN I SILIKATSTRUKTURER

AV

H. FLOOD.

Den kjemiske affinitetslære har som kjent lenge vært i forgrunnen i mineralogisk og petrografisk forskning. En rekke sentrale spørsmål er med stor fordel blitt behandlet ut fra teoretisk-kjemiske synspunkter. Man ser derfor ofte at nye teoretisk-kjemiske betraktningmåter allerede etter kort tid taes opp og føres videre av geologer og mineraloger.

Så verdifullt dette forhold i og for seg er, støter man likevel på enkelte tilfelle hvor teorien kan sies å være blitt anvendt på en ufor-siktig måte.

Et eksempel på dette gir Paulings elektro-negativitetsskala, som i de siste år av flere forskere er brakt inn i diskusjonen av mineral-kjemiske spørsmål [1] [2].

I det etterfølgende skal, etter oppfordring, knyttes et par bemerkninger til disse spørsmål med utgangspunkt i synspunkter som er framholdt i [2].

I to avhandlinger i Journal of Geology påviser H. RAMBERG det forhold at elementene jern og magnesium fordeler seg mellom ko-eksisterende silikat-mineraler på en slik måte at magnesium anrikes i de mer sure, jern i de mer basiske mineraler.

Til denne i og for seg meget interessante påvisning knyttes imidlertid en del teoretiske betraktninger, som kan være egnet til å gi feilaktige forestillinger om de forholdsvis enkle hovedlover som gjelder med hensyn til affinitetsforholdene innen ioneforbindingenes kjemi.

Da Mg^{++} og Fe^{++} bærer samme ladning og dessuten er lite forskjellige med hensyn til ioneradius, antar RAMBERG at den påviste effekt skyldes årsaker «som ikke er forutsett i den klassiske ioneteori», og han prøver isteden å oppstille en forklaring på grunnlag av de to metallers forskjellige plassering i den Paulingske elektronegativitetsskala.

RAMBERG innleder sine betraktninger med å referere en del reaksjonsvarmer for dannelsen av salter ved omsetning mellom sure og basiske oksyder. Han mener av disse data å kunne stille opp den generelle regel at:

For base-utbytningsreaksjoner (dvs. ione-bytningsreaksjoner) mellom saltpar, vil reaksjonen være eksoterm i retning av dannelsen av salt av den sterkeste syre og det mest elektropositive metalls oksyd.

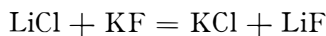
Som belegg for denne sats anføres reaksjoner som

$$Li_2SO_4 + Cs_2CO_3 = Li_2CO_3 + Cs_2SO_4 \quad \Delta H = -19.85 \text{ kcal.}$$

Dette er egnet til å gi inntrykk av at drivkraften for reaksjonen skulle være at det mest elektropositive metallion Cs^+ søker å forene seg med det sterkeste syreradikal — dvs. danne sulfat.

At denne regel har høyst tvilsom verdi som generell sats, framgår allerede av den korresponderende reaksjon.

$2 LiCl + Cs_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2 CsCl$ — hvor $\Delta H \sim + 25 \text{ kcal}$, altså stikk motsatt hva regelen forlanger; eller at



$\Delta H = + 17 \text{ kcal}$, til tross for at HCl er en sterkere syre enn HF .

Årsaken til dette er det ikke vanskelig å se, og jeg skal om et øyeblikk komme tilbake til den i en litt videre sammenheng.

For nå å få elektronegativitetsskalaen inn i billedet, postulerer RAMBERG at surstoffet vil opptre som om dets elektronegativitet avhenger av dets binding, og det på en slik måte at den forsterkes i rekkefølgen:

orto — pyro — meta osv.

På denne måte kommer han fram til den oppfatning at det som bevirker magnesiumets anriking på bekostning av jernet i de sure mineraler, er magnesium-ionets tendens som det mest positive i skalaen av de to til å få legge beslag på de mest elektronegative surstoffioner.

Det er denne konklusjon som er egnet til å gi et helt forkjørt bilde av forholdene. — Først kunne det imidlertid være fristende å si et par ord om det formålstjenlige i å trekke elektronegativitetsskalaen inn i diskusjonen av affinitetsforholdene av ioneforbindelser.

Den teoretiske bakgrunn for elektronegativitetsskalaen kan sammenfattes slik:

I en normal kovalent binding mellom atomene A og B i et molekyl A B settes bindingsenergien D lik det aritmetiske (evt. geometriske) middel av de to bindingsenergien A—A og B—B.

$$D_{AB} = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}).$$

Hvis A og B avviker med hensyn til elektronegaffinitet, kommer i tillegg et resonans bidrag Δ som skyldes ionekarakteren i bindingen:

$$D_{AB} = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) + \Delta$$

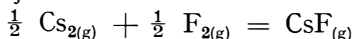
hvor Δ er desto større jo mer de to atomer atskiller seg fra hverandre i elektronegaffinitet.

Hvis forskjellen ikke er for stor, kan Δ tilnærmet uttrykkes av formelen

$$\Delta = 23.06 (x_A - x_B)^2$$

hvor x er en empirisk konstant for hvert atom, betegnet dets «electronegativity value». Disse x-verdier er det som sammenfattes i elektronegativitetsskalaen. Verdien av denne formel skal ikke bestrides, sålenge det gjelder bindinger av vesentlig kovalent karakter.

Men det er helt utenfor teoriens gyldighetsområde å bringe den til anvendelse på forbindelser hvor ionekarakteren er den dominerende. F.eks. ΔH for reaksjonen

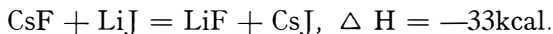


beregnes etter elektronegativitetsskalaen til ~ -280 kcal, mens den eksperimentelt finnes lik ~ -110 kcal. Altså et fullstendig ubrukelig resultat.

Grunnlaget for en generell sats om at ionebytningsreaksjoner

Det fremgår forøvrig at forskjellen mellom to atomer i elektronegativitetsskalaen kun forteller om Δ -bidraget i bindingsenergien, men intet om bindingsenergien i sin helhet.

mellom to saltpar forløper eksotermt i retning av dannelse av salt av det mest elektropositive og det mest elektronegative element, er derfor mer enn spinkelt. Hvor galt dette kan føre, framgår f.eks. av reaksjonen

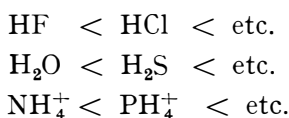


Forbindelsen mellom det mest elektropositive element Cs og det mest elektronegative F spaltes opp under omsetning med LiJ under frigjøring av en betraktelig varmemengde.

Når de problemer det her gjelder ikke har vært fremme i den uorganiske kjemi de siste årtier, er årsaken rett og slett den at for den klassiske elektrostatiske teori reiser ikke forståelsen av dette noen vanskelighet.

Reaksjonsvarmen er et uttrykk for at summen av gitterenergiene på høyre side er større (mer negativ) enn på venstre. Det er LiF som har den største gitterenergi. Reaksjonsvarmen manifesterer derfor ganske enkelt kravet fra ionene med de mindre radier om å bli bundet sammen, da denne kombinasjon vil gi den laveste elektrostatiske energi.

[Det bør samtidig bemerkes at graden av kovalens i en H—X binding på ingen måte (som man kunne slutte av RAMBERGS anførsler) står i noen enkel relasjon til syrestyrken (protonavspaltningsenden) sml. f.eks.



hvor syrestyrken *vosker* med graden av ko-valens.

Også disse forhold forklares tvangsfritt av den enkle elektrostatiske teori ved at $r_F \rightarrow r_{Cl}$ osv. Den elektrostatiske teori for styrken av oksysyrer er i sin gamle og velkjente form fullt tilstrekkelig til å forklare de syreegenskaper det her spørres om. (Sml. f.eks. at den umiddelbart gjør det klart hvorfor forskjellen mellom K_1 og K_2 er så meget større for orto- enn for pyrosyrer)].

Det skulle av dette framgå at det er gitterenergetiske betraktninger som må legges til grunn for diskusjonen av affinitetsforholdene for ioneforbindelser. Det er også mulig ut fra meget enkle gitterenergetiske betraktningmåter å forklare såvel Mg—Fe-fordelingen, som syrestyrken av oksysyrer, de problemer som RAMBERG fortrinnsvis beskjeftiger seg med i sin avhandling.

Vi skal innskrenke oss til å betrakte Mg—Fe-fordelingen, da det her synes som om RAMBERGS forklaringsforsøk kommer i direkte konflikt med de gitterenergetiske betraktninger.

Det som skiller Mg^{++} og Fe^{++} med hensyn til kjemiske egen-

skaper kan, iallfall så lenge det kun dreier seg om kvalitative vurderinger, enklest forklares ut fra ionedeformasjons-betraktninger.

Som framholdt av FAJANS, GOLDSCHMIDT m.fl., er ved siden av ladning og radius, ionepolariserbarheten hovedfaktor for bindingsenergien av ioneforbindelser. — Disse synspunkter er med stort hell anvendt til forklaring av en lang rekke spørsmål innen ioneforbindingenes kjemi, sml. f.eks. avhandlinger fra de senere år av W. WEYL og medarbeidere.

Edelgassionet Mg^{++} har et mer stabilt og stivt, mindre polariserbart elektroneskall (og dermed også mindre polariserende) enn overgangselementionet Fe^{++} . Denne polariserbarhet bevirker et tillegg i ionebindingsenergi, utover den energi som betinges av ladning og radius. Sammenliknes derfor bindingsenergien for Fe^{++} og Mg^{++} til et og samme anion, vil Fe^{++} danne de sterkere bindinger. Forskjellen vil gjøre seg desto mer gjeldende jo mer polariserbart anionet er.

Surstoff-ionet er et meget sterkt polariserbart anion. Sammenlikner man nå surstoff-syrene i rekken orto-pyro-meta, forstås uten videre at surstoff-ionet må være sterkest polarisert av syrens centralatom i meta, svakest i orto-syren. Men derav følger igjen at surstoff-ionets (resterende) polariserbarhet er sterkest i orto og svakest i meta-syren.

Jern- og magnesiumfordelingen forklares da tvangsfritt som en følge av at det sterkest polariserende (og polariserbare) kation Fe^{++} fortrinnsvis vil bindes til det sterkest polariserbare anion — orto-surstoffionet.

RAMBERGS betraktninger er egnet til å gi det stikk motsatte inntrykk — at det er Mg-ionets tendens til å bindes til pyro- (eller meta)-surstoffionet som er det avgjørende.

Forklaringen av virkningen av substitusjon av Si med Al gir seg av seg selv. Si polariserer surstoffionet sterkere enn Al. Erstatning av Si med Al fører derfor til svakere polariserte, dvs. sterkere polariserbare surstoffioner, hvilket igjen medfører binding av jern på bekostning av magnesium.

Til slutt bør kanskje for tydelighets skyld tilføyes at det som her er anført ikke må oppfattes slik at de enkle elektrostatiske forestillinger er istand til å forklare fullt ut alle affinitetsproblemer man støter på i ioneforbindingenes kjemi. Tvert imot er det lett å peke på forhold som utvilsomt krever kompletterende antakelser. (Sml.

f.eks. de rettete valenser, som også setter sitt tydelige preg på ionekrystallkjemien).

Det skulle allikevel være nokså klart at den enkle elektrostatiske ionegitterteori opererer med en modell som representerer en bedre første tilnærming av de bindingsenergetiske forhold i ionekrystaller enn teorier på grunnlag av elektronegativitetsskalaen, som tar sitt utgangspunkt i den rent kovalente binding.

ENGLISH SUMMARY.

During the last years attempts have been made to relate mineralogic ionic affinity problems with PAULINGS electronegativity scale of the elements.

It is pointed out that the electronegativity scale cannot be applied to typical ionic bonds.

A better and more comprehensive approach to the problems in question is represented by the simple ionic model.

[1] J. W. GRUNER. *American Mineralogist*, Vol. 35, pp. 137—148, 1950.

[2] H. RAMBERG. *The Journal of Geology*, Vol. 59, pp. 193—110, 1951. Vol. 60, pp. 331—355, 1952.