

## KJEMISKE BINDINGER I SILIKATER, ET SVAR.

AV

HANS RAMBERG

Når man behandler kjemiske bindinger som vesentlig er av jonisk karakter, er det ofte meget vanskelig å skille mellom gjensidig polarisering av naboioner og kovalent binding mellom disse. Enkelte forskere innen teoretisk kjemi foretrekker å snakke om resonans mellom jonisk og kovalent binding (L. PAULING, Y. K. SYRKIN og M. A. DYATKINA, etc.), mens andre forskere snakker om polariserte ioner. A. V. van ARKEL har for eksempel forfattet en meget instruktiv og samtidig enkel lærebok i uorganisk kjemi, hvor hovedtrekkene ved krystallers og molekylers stabilitetsforhold betraktes ut fra joneteorier (van ARKEL, 1949). W. WEYL har gått særlig vidt i retningen av å anvende jonesynspunkt på kjemiske forbindelser, idet han til og med betrakter diamant som bestående av  $C^{4-}$  ioner som er sterkt polarisert av  $C^{4+}$  ioner. Dette må sies å være en temmelig vidtgående slutning, men samtidig later det til at Pauling og hans skole ofte fører resonansbegrepet vel langt over mot den joniske side av bindingskalaen. Det er således delte meninger blant spesialistene angående problemet polarisasjon kontra kovalent-jonisk resonans.

Den kjemiske bindingsteoris betydning for geologien ligger vesentlig i dens potentielle evne til å forutsi og tyde mineralenes stabilitetsforhold og elementfordelingen mellom dem. Det er derfor uheldig for geologer og geokjemikere at teoriene for de kjemiske bindinger ennå er vakkende og divergerende. Imidlertid viser det seg heldigvis at man kan nå fram til kvalitativt lignende stabilitetsforhold for mange mineralreaksjoner uavhengig av hvorvidt man betrakter

bindingene som mer eller mindre polariserte joniske bånd eller som resonansfenomener mellom jonisk og kovalente tilstander. Forfatteren har for eksempel i flere arbeider anvendt begge synspunkter for å forklare elementfordelingen mellom koeksisterende mineraler (H. R. 1952 a, 1953, 1954). I den første avhandling ble metallfordelingen mellom forskjellige typer silikater behandlet, og under disse forhold ble det funnet formålstjenlig å tyde observasjonene i lys av Paulings resonansprinsipp hvor elementenes elektronegativitet spiller en fram-tredende rolle. Denne metode ble anvendt vesentlig fordi forfatteren på dette tidspunkt ikke kjente noen skikket indikator for den relative polariserende evne for katjoner med ulik elektronkonfigurasjon, for eksempel edel-gass katjoner kontra 18-elektron katjoner eller overgangsmetall joner etc.<sup>1</sup> Verdien av denne betraktningssmåte settes imidlertid under tvil av H. FLOOD (1953), som etter oppfordring imøtegår forfatterens arbeide av 1952 (a) og foretrekker å behandle fordelingen av Fe og Mg i silikater (hovedtemaet i den omdiskuterte avhandling) som resultat av polarisasjon av surstoffjonet. En slik tolkning er selvsagt helt brukbar og til og med enklere enn den Paulingske tyding av resonans mellom jonisk og kovalent binding. I denne forbindelse må nevnes at forfatteren har funnet polarisasjonsbetraktninger mer fordelaktig i senere arbeider over silikatenes stabilitetsforhold, (H. R. 1953, 1954). Krystallenergetiske forhold ved oksysalter med edel-gass joner ble forøvrig diskutert ut fra rent jonisk synspunkt i en tidligere artikkel (H. R. 1952 b).

Floods innlegg er imidlertid ikke egnet til å gi klarhet i de problemer som diskuteres, idet han beklageligvis opererer med helt forkjærte varmetoninger for et par av de reaksjoner som fremlegges som eksempler. Det er også uheldig at Floods innlegg kunne gi inntrykk av at kovalente bindinger er av helt underordnet betydning i silikatkjemien. Dette er langt fra et akseptert syn blant strukturkjemikerne, noe som inspeksjon av A. F. WELLS' utmerkete bok av 1950 gir tydelig inntrykk av. Den viktige Si—O binding i silikater er for eksempel antatt å ha en dominerende kovalent karakter, jikeledes er H—O bindingen i hydroksylholdige silikater av utpreget

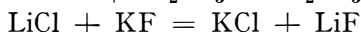
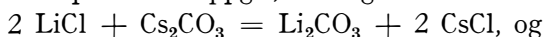
<sup>1</sup> Senere har det imidlertid vist seg at joniseringspotentialet er en meget tilfredstillende indikator på katjoners polariserende evne; (L. H. AHRENS 1952, H. RAMBERG 1953.)

kovalent type. Man må videre anta at bindingene mellom tungmetaller og surstoff i silikater har en betydelig tilblending av kovalente krefter, noe som er tilfelle i for eksempel  $Zn_2SiO_4$  hvor  $Zn^{2+}$  er firekoordinert.

Flood fremhever i sitt innlegg at begrepet resonans mellom jonisk og kovalent binding fører til meget uriktige resultater dersom det anvendes på reaksjoner mellom typiske joniske krystallforbindelser som for eksempel halider og oksyder av alkali- og jordalkali metallene. Dette er selvsagt helt korrekt, idet det her er de velkjente regler for relative joneradier og joneladninger som bestemmer reaksjonenes eksoterme retning. En hel del av disse regler er forøvrig av stor betydning for geokjemikeren og er av den grunn blitt sammenfattet og anvendt i forfatterens siterte arbeide av 1953. Ved å trekke slike reaksjoner inn i diskusjonen forlater imidlertid Flood det område som den omdiskuterte artikkel omfatter. Her er det tale om komplekse surstofforbindelser, nemlig silikater og andre oksysalter samt hydroksyder. Bare i et enkelt tilfelle er et sulfid tatt med i reaksjonsforløpet.

Basert på kalorimetriske data slutter forfatteren i sin artikkel at baseutvekslingsreaksjoner mellom oksysalt-par går eksotermt mot salter av sterk syre og sterk base (mest elektropositive metalls oksyd) samt salter av svak syre og svak base. Det anvendte materiale omfatter kun oksysalter og hydroksyder, og slutningen gjelder således også bare disse stoffer. Selv under den forutsetning advarer forfatteren mot unntagelser: «We certainly cannot expect the principle discussed to be without exceptions.— — see for example the nitrates and sulfates in fig. 2.» (H. R. 1952). Det virker merkelig i lys av dette at Flood som kritikk mot forfatterens slutning for oksysalter viser til reaksjoner som omfatter alkalihalider, stoffer som overhodet ikke berøres i forfatterens artikkel. På tross av at Flood blander inn uvedkommende reaksjoner har det ikke lyktes ham å finne særlig overbevisende eksempler som viser at forfatterens «regel har høyst tvilsom verdi som generell sats».

De to eksempler som oppgis, nemlig:

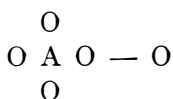


er ikke endoterme (med positiv  $\Delta H$ -verdi) som Flood påstår, men i

høy grad eksoterme, noe som selv en overfladisk inspeksjon av reaksjonen viser på basis av velkjente stabilitetslover for joneforbindelser, selv om Flood finner at «Årsaken til dette (nemlig at reaksjonene har de forkjærte positive varmetoninger!) ikke er vanskelig å se». Data fra KUBASCHEWSKI og EVANS, 1951, gir varmetoningene henholdsvis ca.—33 og ca.—17 kcal. for de to reaksjoner, mens Flood oppgir + 25 og + 17 kcal. Reaksjonene går således eksotermt mot salt av svak syre og svak base samt salt av sterk syre og sterk base, og er i full overensstemmelse med forfatterens slutning for oksysalter.

I den omdiskuterte artikkel berøres oksysyrenes relative styrke, da dette har betydning for de forskjellige silikaters evne til å skille mellom ulike katjoner. Det påvises at styrken av flere oksysyrer tiltar med tiltagende jonisk karakter av H—O båndet, idet økende jonisk karakter i disse tilfeller svekker bindingen mellom proton og surstoff. Flood mener tilsynelatende at dette er en utilfredsstillende forklaring og holder på den «gamle og velkjente» joniske teori for å forklare oksysyrenes styrke. Begge betraktningsmåter fører til samme kvalitative resultat, men det kan synes kunstig å postulere sentraljoner av usannsynlig høy ladning ( $Cl^{7+}$ ,  $S^{6+}$  etc.) når det later til å være temmelig stor enighet om at oksyjonene vesentlig er holdt sammen ved kovalente krefter. (Se for eksempel WELLS, 1950 s. 343 ff. og PAULING, 1948, s. 239 ff.) Forfatteren omtaler utelukkende oksysyrer og slutningen kan ikke overføres direkte på andre syrer, slik kritikken gjør når det fremheves at styrkeforholdet mellom HF, HCl, HBr, HJ etc. ikke er i overensstemmelse med forfatterens slutning. Det kan likevel være av interesse å betrakte forholdet litt nøyere. I de sistnevnte syrer tiltar styrken generelt med avtagende jonisk bindingskarakter av båndet H-syrerest. Årsaken til denne forskjell mellom oksysyrenes relative styrke og halogenvannstoff syrenes relative styrke kan selvsagt lett forklares ved jonisk bindingsteori. Forholdene kan imidlertid også bringes i overensstemmelse med elektronegativitetsteorien uten at forfatteren dermed påstår at den siste er den mest riktige. Men man må da erindre at den totale bindingsenergi for båndene H—F, H—Cl, H—Br etc. ikke står i noe enkelt forhold til elektronegativitets-forskjellen mellom de to ulike atomer. Etter Paulings syn er det bare forskjellen,  $\Delta$ , mellom energien av en binding A—B og middelenergien av bindingene

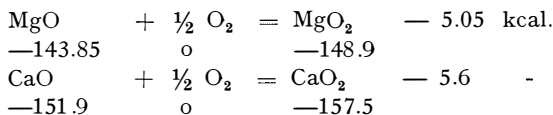
A—A og B—B som alminneligvis stiger med stigende X-forskjell mellom A og B ( $X =$  elektronegativitet). Ser man på bindingsenergiene i HF, HCl, HBr, HJ etc. så avtar  $\Delta$ -verdien for disse fra H—F til H—J på grunn av avtagende X-forskjell. Videre avtar også båndstyrken mellom like halogenatomer fra  $F_2$  til  $J_2$  vesentlig på grunn av størrelsen av atomradiene. Resultatet må følgelig bli at den totale båndstyrke avtar fra H—F til H—J, og at den joniske dissosiasjonstendens tiltar i denne rekkefølge (dersom den relative elektron-affinitet av halogenatomene ikke motvirker dette). For oksysyrer derimot blir forholdet helt anderledes, idet her varierer  $\Delta$ -verdien for H—O båndet og dets totale bindingsenergi i motsatte retninger, noe som kan være egnet til å skape forvirring. Her er vannstoff alltid bundet til ett og samme atom, nemlig surstoff hvis radius er temmelig konstant fra den ene oksyrene til den annen. I overensstemmelse med Paulings teori finnes  $\Delta$ -verdien av H—O båndet i oksyrene når man sammenligner dette med et H—H bånd og et O—O bånd. Dette siste må man tenke seg tilveiebrakt ved at et ekstra surstoffatom er bundet til et av oksyjonets surstoff på følgende vis:



(sammenlign per-syrer).

Spørsmålet blir nu hvorledes denne O—O binding varierer i styrke når polariserbarheten av surstoffet (eller dets elektronegativitet) i oksyjonen varierer fra syre til syre? Det er grunn til å anta at styrken av O—O båndet øker når oksyjonets surstoff blir mer og mer polariserbart, (eller mindre elektronegativt) og syrestyrken generelt avtar.<sup>1</sup> Den totale båndstyrken mellom H og O kan følgelig

<sup>1</sup> Dette er for eksempel tilfelle for O—O båndet i peroksyder av alkali- og jordalkali metallene, noe som kan sannsynliggjøres av følgende reaksjonsvarmer:

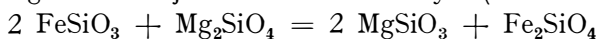


Note forts.

også meget vel øke med avtagende syrestyrke selv om  $\Delta$ -verdien for H—O båndet synker med avtagende syrestyrke.

Disse betraktninger viser at de her omtalte syrers styrkeforhold kvalitativt meget vel kan forenes med Paulings elektronegativitetsprinsipp.

Det vesentlige i Floods innlegg knytter seg til forfatterens tolkning av Fe—Mg fordelingen mellom basiske (orto) og sure (meta) silikater. I den omdiskuterte artikkel viser forfatteren ved tallrike data at følgende reaksjon er drevet mot høyre (ved lav temperatur):



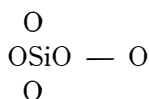
Dersom man betrakter reaksjonen ut fra begrepet polarisasjon og kontrapolarisasjon så kan den sees som en følge av den sterke binding mellom det sterkt polariserende  $\text{Fe}^{2+}$  og det sterkt polariserbare ortosurstoffjon. Nu påstår Flood at «Ramberg's betraktninger er egnet til å gi det stikk motsatte inntrykk — at det er Mg-jonets tendens til å binde pyro- eller meta-surstoffjonet som er avgjørende». Saken er imidlertid den at forfatteren ikke forsøkte å forklare hvilke

Note forts.

SrO	+ ½ O <sub>2</sub>	= SrO <sub>2</sub>	— 12.5 kcal.
—141.1	o	—153.6	
BaO	+ ½ O <sub>2</sub>	= BaO <sub>2</sub>	— 17.1 -
—133.4	o	—150.5	
Li <sub>2</sub> O	+ ½ O <sub>2</sub>	= Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	— 9.3 -
—142.4	o	—151.7	
Na <sub>2</sub> O	+ ½ O <sub>2</sub>	= Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	— 21.2 -
—99.4	o	—120.6	
K <sub>2</sub> O	+ ½ O <sub>2</sub>	= K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	— 31.6 -
—86.4	o	—118.0	
Rb <sub>2</sub> O	+ ½ O <sub>2</sub>	= Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	— 22.8 -
—78.9	o	—101.7	
Cs <sub>2</sub> O	+ ½ O <sub>2</sub>	= Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	— 20.3 -
—75.9	o	—96.2	

Bortsett fra reaksjonene med rubidium- og cesiumoksyder, ser man at energiutviklingen ved dannelsen av peroksyder øker med katjonene økende radius og avtagende polarisasjonskraft. Selvsagt skyldes dette ikke bare O—O båndets styrke, men også gitterenergien av monoksydene som avtar numerisk med økende joneradius og således vil virke på reaksjonsforløpet i samme retning som styrken av O—O båndet. At O—O båndet influeres av omliggende joners polariserende evne framkommer også av varierende O—O avstanden. I H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> er den 1.46  $\pm$  0.03 Å, i SrO<sub>2</sub> 1.35 og i BaO<sub>2</sub> 1.29 (WELLS, 1950 s. 325).

krefter som driver reaksjonen, men utelukkende demonstrerte ved mineralogiske data at Fe viser en tendens til å binde seg med hva forfatteren kalte det minst elektronegative surstoffjon i silikater, mens Mg viser tendens til å knyttes til det mer elektronegative surstoffjon, samt at dette stort sett var hva man kunne vente på bakgrunn av mange andre oksysalters oppførsel. Det inntrykk Flood har fått angående årsaken til reaksjonen ovenfor skriver seg derfor tilsynelatende mindre fra forfatterens artikkel enn fra Floods eget bilde av elektronegativitetsprinsippet. Dersom man benytter begrep grepet resonans mellom jonisk og kovalent binding vil reaksjonen få sin naturlige forklaring i og med at bindingen mellom Fe og ortosurstoff er mest kovalent og således også i disse tilfeller særlig sterk. Denne betraktning kommer ikke på noen måte «direkte konflikt med de gitterenergetiske betraktninger». Det er mulig at Floods inntrykk skriver seg fra en sammenblanding av  $\Delta$ -verdiene (*additional ionic resonance energy*) og den Coulombske energi mellom metall- og surstoffioner i silikatene. Ifølge Pauling burde  $\Delta$ -verdien være størst i den mest joniske Mg—O<sub>meta</sub> binding, og minst i det mest kovalente Fe—O<sub>orto</sub> bånd. Dette forhindrer imidlertid ikke at den Coulombske energi for Fe<sup>2+</sup>—O<sub>2-</sub> er numerisk større enn for Mg<sup>2+</sup>—O<sub>2-</sub> idet man erindrer at det tenkte sammenlignings O—O-bånd i konfigurasjonen:



er noe sterkere i ortosilikatet enn i metasilikatet. Videre er fordampningsvarmen større for jern enn magnesium, noe som viser at båndet mellom jernatomer er sterkere enn mellom magnesiumatomer; dessuten er det annet joniseringspotensial størst for jernatomet. Alle disse ting tillater  $\Delta$ -verdien for Mg—O<sub>meta</sub> å være større enn for Fe—O<sub>orto</sub> på tross av at det motsatte er tilfelle med de Coulombske energier mellom metall- og surstoffjoner.

## LITTERATUR

- AHRENS, L. H. (1952): The use of ionization potentials, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 2, s. 155—169.
- ARKEL, A. E. VAN (1949): *Molecules and crystals*, New York Interscience Publisher, Inc.
- FLOOD, H. (1953): Bemerkninger angående verdien av elektronøytralitetskalaen<sup>1</sup> i diskusjonen av bindingsenergien i silikatstrukturer, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, Bd. 32, s. 162—167.
- KUBASCHEWSKI, O., and EVANS, E. L. (1951): *Metallurgical thermochemistry*, London, Butterworth-Springer.
- PAULING, L (1948): *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University press, Ithaca, New York.
- RAMBERG, H. (1952a): Chemical bonds and distribution of cations an silicates. *Jour. of Geol.* Bd. 60, s. 331—355.
- (1952b): Some crystal energetic relations in oxysalts, *Jour. Chem. Physics.* Bd. 20, s. 1532—1537.
- (1953): Relationships between heats of reactions among solids, etc. *Jour. of Geol.* Bd. 61, s. 318—352.
- (1954): Stability of silicates as related to the polarization of the oxygen ion. *Am. Min.* Bd. 39 pp. 256—271.
- WELLS, A. F., (1950): *Structural Inorganic Chemistry*, At the Clarendon Press, Oxford.

<sup>1</sup> Det taes for gitt at dette er en trykkfeil for elektronegativitetsskalaen.