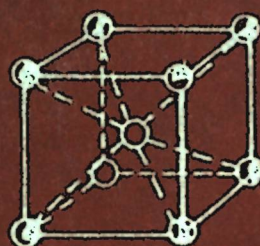


П-59/3
427

А. А. Гоговилов



**КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ПРОСТЫХ
ВЕЩЕСТВ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Выпуск 427

А. А. ГОДОВИКОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук С. П. Габуда

794277

Писать разборчиво	7-59/3
Шифр	
Автор	И. М. Г. Герман
Название	Кристаллохимия простых веществ
	Новосибирск, 1979
	2-60

794277



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск-1979

Работа посвящена выяснению связи между электронным строением атомов и кристаллической структурой простых веществ. В ней кратко рассматриваются основные свойства атомов и закономерности их изменения в зависимости от таких фундаментальных характеристик, как электронное строение и атомный номер. Эти данные объединены в новой форме Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, позволяющей более детально представить важнейшие особенности свойств элементов, их сходство и различие.

Рассматриваются особенности химической связи в простых веществах, механизм и условия возникновения определенных кристаллических структур, зависимость их от свойства исходных атомов и физико-химических условий. Обосновываются новые представления о механизме металлической связи, зависимости между строением атомов и структурой металлических простых веществ, общей схемы полиморфизма. Особое внимание уделено выяснению зависимостей физических свойств простых веществ от их структуры, электронного строения атомов.

Книга представляет интерес для химиков, кристаллохимиков, минералогов, геохимиков, металлургов, материаловедов, студентов и преподавателей вузов.

Простые вещества — это такие вещества, каждое из которых состоит из одинаковых атомов*. Благодаря этому они являются особо интересным объектом для исследования условий образования химической связи и структуры, поскольку химическая связь в них не осложняется из-за различий в донорно-акцепторных свойствах атомов, вызывающих поляризацию связи или, как говорят, приводящую к появлению определенной степени ее ионности. В то же время простые вещества привлекали к себе внимание прежде всего при отыскании общих закономерностей изменения свойств элементов. Анализ изменения по мере увеличения атомного веса такой их характеристики, как *атомные объемы***, был положен Д. И. Менделеевым (1869, 1898) в основу Периодической системы элементов и привел его к открытию Периодического закона.

* Простые вещества часто называют просто элементами (Реми, 1963; Корнилов и др., 1966; Верятин и др., 1965; Наумов и др., 1971; Рипан, Четяну, 1971; Андреева и др., 1976 и многие другие), что неверно, поскольку *элемент* понятие абстрактное (Менделеев, 1904; Кедров, 1941, 1946, 1947, 1948), относящееся к совокупности атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра (Селинов, 1957, 1966), независимо от формы существования этой совокупности. В связи с этим еще Д. И. Менделеев (1927) писал: «Полезно сделать ясное различие между понятием о простом теле как об отдельном однородном веществе, и о нем же, как о вещественной части или элементе сложных веществ» (с. 13; разрядка Д. И. М.). Поэтому общие свойства элементов следует характеризовать свойствами атомов в свободном состоянии (в состоянии сильно разреженного газа), а не свойствами связанных атомов, образующих те или иные конкретные вещества. Именно такими свойствами свободных атомов являются рассматриваемые ниже орбитальные радиусы, потенциалы ионизации, сродство к электрону, использованные как характеристики свойств элементов. В то же время следует всегда иметь в виду, что несмотря на определенную корреляцию перечисленных свойств со свойствами различных веществ, связь эта не столь проста, поскольку свойства атомов в этом случае оказываются существенно иными. Это определяет, в частности целесообразность использования для выявления общих закономерностей изменения свойств веществ таких характеристик, как эффективные тетраэдрические, металлические или атомные радиусы и т. д.

** Вслед за Д. И. Менделеевым кривые зависимости атомных объемов простых тел от атомного веса, а затем атомного номера использовались очень широко и в частности для обоснования тех или иных общих свойств элементов. Так, В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1924), анализируя их, предложил деление элементов на: атмофильные, литофильные, сидерофильные и халькофильные, принятое до сих пор в геохимии и минералогии. Эти же величины использовались В. И. Спичиным (1963) для выяснения закономерностей изменения координационных чисел атомов в комплексах. Без графика изменения атомных объемов простых веществ по мере роста атомного номера не обходится практически ни одна современная монография по общей и теоретической химии, геохимии, он же обычно приводится в различных справочниках. Хотя во всех этих случаях не уточняется, что используются атомные объемы именно простых веществ и они принимаются (из-за смешения понятий элемент и простое вещество, о чем речь шла в предыдущей сноске) как свойства элементов, что приводит не только к терминологической, но и глубокой смысловой путанице.



Важнейшей задачей кристаллохимии простых веществ является выяснение причин появления той или иной конкретной структуры, закономерности изменения структур при изменении физико-химических параметров, при переходе от одного элемента к другому, выяснение зависимости между свойствами веществ и их структурой, свойствами элементов.

В связи с этим необходимо прежде всего рассмотреть взаимосвязи между строением и свойствами атомов, закономерностями, отражаемыми в Периодической системе Д. И. Менделеева, чему посвящены первые две главы настоящей книги. В них после краткого описания необходимых для дальнейшего изложения представлений о строении атомов рассматриваются основные принципы построения Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, важнейшие физические свойства атомов, в том числе теоретически рассчитанные величины орбитальных радиусов атомов и ионов, а также потенциалы ионизации, сродство атомов к электрону. Особое внимание в этих главах уделено взаимосвязи указанных свойств атомов. Все это позволяет по-новому подойти к определению величин электроотрицательностей атомов через орбитальные радиусы и энергетические характеристики γ , конкретизировать представления о сходстве и различии между элементами, выделив групп, тип-, шелл- и шринк-аналоги, разработать более совершенные формы изображения Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, полнее отражающие современные данные о свойствах элементов, их сходстве и различии.

Все это позволяет по-новому подойти и к кристаллохимии простых веществ, при рассмотрении которой основное место, после описания немногочисленных ковалентных простых веществ, отводится обоснованию предложенной кристаллохимической теории металлических простых веществ, составляющих более 75% общего их числа. Развиваемые представления дают возможность не только объяснить причины возникновения конкретных структур металлических простых веществ, исходя из строения и свойств атомов, но также объяснить основные закономерности полиморфизма в зависимости от температуры и давления, изменения их свойств.

В заключение рассматриваются условия образования молекулярных кристаллов простых веществ и закономерности изменения их структуры и свойств при переходе от одних элементов к другим или при изменении физико-химических параметров.

Изложенные фактические данные позволяют наметить единую теоретическую основу для построения кристаллохимии простых веществ, основанной на свойствах элементов, предсказания поведения простых веществ при изменении температуры и давления, изменений, связанных с переходом от одних элементов к другим.

Книга рассчитана в первую очередь на минералогов, кристаллохимиков и геохимиков. Теоретические вопросы рассматриваются в ней в виде наиболее наглядных моделей без привлечения квантовомеханических и квантовохимических выкладок с широким использованием различных графических построений. Мы полагаем, что на данном этапе такой подход вполне оправдан, так как позволяет сосредоточиться на представлении о строении атомов, химической связи, выявить зависимости между ними и физическими и химическими свойствами веществ.

Все сказанное показывает, насколько широк круг затрагиваемых в книге вопросов. Даже компилятивное изложение их должно привести к ряду неточностей и необходимости критического обсуждения. Это тем более относится к данной работе, в которой большинство из рассматриваемых вопросов не только переосмысливаются автором, но и самостоятельно развиваются. Поэтому автор весьма заинтересован в обсуждении изложенного материала либо в виде критических замечаний

(направлять по адресу: 630090, Новосибирск-90, Институт геологии и геофизики СО АН СССР), либо в дискуссиях, предложения о которых можно направлять по указанному адресу, либо в иной форме, за что он будет весьма признателен.

Работа над данной книгой проходила при активной помощи сотрудников Отдела экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР, многие из которых принимали участие в ее обсуждении, создавали благоприятные условия для работы, выполняли большой объем работы по оформлению и редактированию рукописи. В связи с этим автор считает своим приятным долгом поблагодарить прежде всего И. А. Белицкого, В. И. Богданову, Е. Н. Булгакову, Е. А. Годовикову, Е. Д. Грацианову, Д. В. Калининна, В. А. Киркинскую, В. А. Кляхина, Г. Р. Колонина, Г. Н. Кузнецова, Б. Г. Ненашева, С. Н. Ненашеву, М. Г. Сербуленко, М. Г. Рудакову, В. Н. Шалину, Б. А. Фурсенко и В. К. Чмирева.

Отдельные части работы докладывались в разных учреждениях и обсуждались с разными специалистами, при этом для автора оказались весьма полезны критические замечания К. С. Александрова, В. В. Бакакина, Г. П. Барсанова, В. И. Белеванцева, Н. В. Белова, В. В. Болдырева, С. В. Борисова, Ф. А. Кузнецова, В. И. Лебедева, К. Е. Миронова, В. А. Михайлова, А. К. Молоденкова, Б. И. Пешевича, В. В. Щербины, С. А. Щукарева. Особенно внимательно с работой ознакомился ее ответственный редактор С. П. Габуда, сделавший много ценных замечаний и обсуждавший с автором как работу в целом, так и отдельные ее разделы. Всем перечисленным лицам автор выражает искреннюю признательность.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Составными частями атома являются компактное ядро и электроны, образующие значительно большее по размеру облако вокруг ядра. В ядре находятся положительно заряженные протоны (заряд каждого $4,0803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед) и электронейтральные нейтроны. Число протонов определяет атомный номер атома (Z) и число электронов, имеющих в нейтральном атоме суммарный отрицательный заряд, по величине равный заряду протонов. В ядре атома сосредоточена его основная масса, которую можно представить как сумму масс протонов (масса одного протона $1,673 \cdot 10^{-24}$ г) и нейтронов ($1,675 \cdot 10^{-24}$ г)*. Электроны (e) имеют массу $9,110 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. более чем на три порядка меньше массы протона и нейтрона. Массы атомов выражаются в относительных единицах. В качестве относительной единицы принята $1/12$ часть массы изотопа углерода ^{12}C ($1,6605 \cdot 10^{-24}$ г). Частное от деления массы атома на указанную единицу называется атомной массой (атомным весом). Большинство природных элементов характеризуется дробными атомными массами, что связано с различным соотношением изотопов, отличающихся целочисленными величинами атомных масс.

Состояние электронов в атомах (а точнее, состояние атома в целом) описывается на языке квантовой механики с помощью волновой функции, являющейся решением уравнения Шредингера для атома. Знание волновых функций дает возможность рассчитать все свойства атомов и, в частности, пространственное распределение электронной плотности (или вероятности обнаружения электрона в заданной области пространства в атоме). Согласно законам квантовой механики состояние электрона в атоме характеризуется квантовыми числами, которые можно рассматривать как выражение основных степеней свободы для электронов в атоме:

1) его суммарной (полной) энергии, от которой зависит среднее расстояние (r) от ядра $U = Ze^2/r$, выражающейся *главным квантовым числом* — n ;

2) орбитального момента электрона, т. е. момента количества движения относительно ядра, выражаемого *вторым (побочным или азимутальным) квантовым числом* l .

3) величины проекции орбитального момента количества движения электрона, например на координатные оси, выражаемой *третьим квантовым числом* ** m_l .

Совокупность положений электрона с квантовыми числами n , l и m_l в пространстве вокруг ядра называется *орбиталью* ***. При этом ни-

* На самом деле масса ядра меньше указанной из-за дефекта масс.

** Третье квантовое число m_l называется иногда магнитным квантовым числом, поскольку орбитали с различными величинами m_l расщепляются, т. е. становятся неидентичными, под действием магнитного поля (подробнее о расщеплении орбиталей сказано ниже).

*** Под орбиталью здесь понимается не просто волновая функция, а ее квадрат, описывающий распределение электронной плотности. В квазиклассическом приближении орбитали (при больших значениях n и l) переходят в классические орбиты.

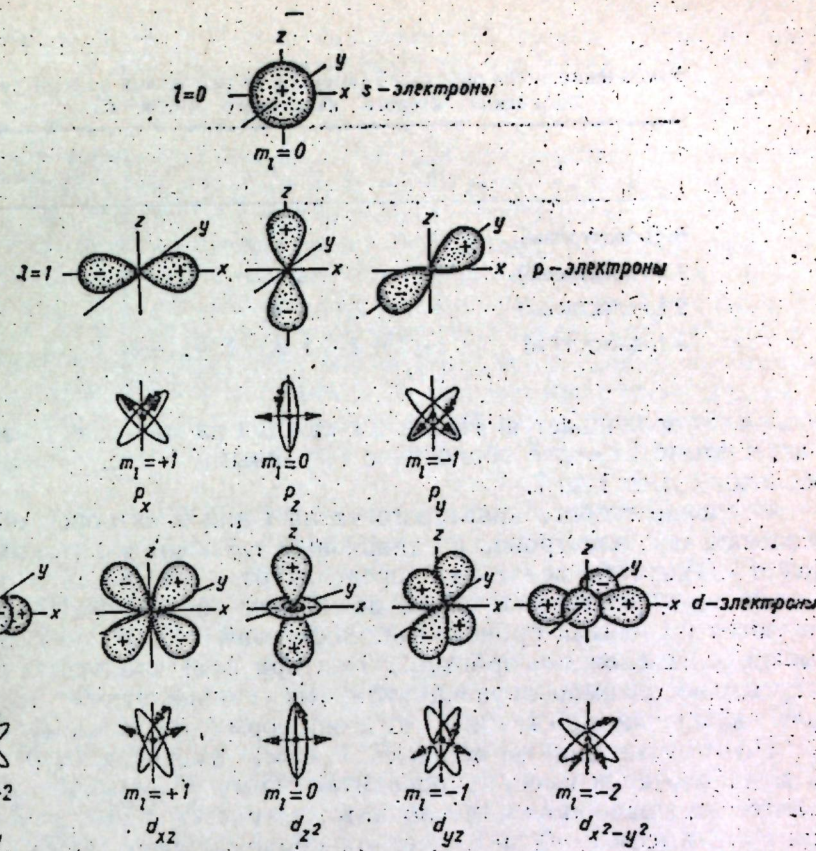


Рис. 1. Схема распределения электронной плотности s-, p- и d-электронов вокруг атомного ядра и пространственного квантования.

какой стационарной орбиты (траектории) движения вокруг ядра электрон не имеет, хотя к этим упрощениям до сих пор иногда прибегают при схематизации представлений о строении атома — в любой момент он может находиться в любой точке атома.

Квантовая механика позволяет вычислить вероятность пребывания электрона в определенной области вблизи ядра, подсчитать электронную плотность (вероятность его нахождения) в сфере радиуса r . Это дает возможность строить граничные поверхности вероятности нахождения электрона на разных расстояниях от ядра, выражать орбитали графически (рис. 1).

Орбитали, имеющие одинаковые два первых квантовых числа n и l , группируются в *подоболочки*. В свою очередь, подоболочки с одинаковым главным квантовым числом n образуют электронные *оболочки* атома. Совокупность их отвечает электронному облаку атома.

Важной особенностью квантовых чисел является то, что они принимают не любые значения, а изменяются ступенчато, целочисленно, т. е. их значения дискретны или, как говорят, квантуются.

Главное квантовое число n может изменяться в виде натурального ряда чисел 1, 2, 3, 4 и т. д. (счет идет от ядра к периферии атома). Для элементов, известных на Земле, самое большое значение n достигает 7. В простейших атомах * H и He электроны (e) имеют одно $n=1$, т. е. в этих атомах имеется всего одна электронная оболочка: в атоме H в ней находится $1e$, в атоме He — $2e$. В более сложных атомах число

* Здесь, как и во всех остальных специально не оговоренных случаях, имеются в виду атомы в основном (не возбужденном) состоянии.

Таблица 1

Увеличение числа орбиталей (ячеек) в подоболочках по мере увеличения второго квантового числа l

l	m_l	Число орбиталей (ячеек)
0 (s -электроны)	0	1
1 (p -электроны)	+1, 0, -1	3
2 (d -электроны)	+2, +1, 0, -1, -2	5
3 (f -электроны)	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7

оболочек увеличивается. При этом каждая из них имеет свое число n . Так, в атоме Li — две оболочки с n , равными 1 и 2, в атоме U — семь оболочек с n от 1 до 7.

Значение второго квантового числа l для электронов определенной оболочки, т. е. электронов с одинаковым главным квантовым числом n , может ступенчато меняться в пределах от 0 до $(n-1)$. Электроны со значением момента количества движения, равным 0 ($l=0$), характеризуются шаровыми орбиталями. Электроны с $l>0$ (1, 2, 3, 4 и т. д.) имеют более сложные орбитали. Так, при $l=1$ они отвечают трем вытянутым во взаимно перпендикулярных направлениях гантелевидным телам вращения, при $l=2$, 3 и т. д. их форма еще сложнее (см. рис. 1).

Поэтому первая из оболочек с $n=1$, имеющая $l=0$, не делится на подоболочки и имеет шаровидную форму. Следующие же оболочки делятся на подоболочки, число которых растет с увеличением n . Так, при $n=2$ имеем $l=0$, и 1, т. е. эта оболочка разделяется на две подоболочки — шаровую ($l=0$) и гантелевидную ($l=1$) (см. рис. 1). При $n=3$ оболочка делится на три подоболочки и т. д. Подоболочки, начиная от ближайшей к ядру, обозначают буквами s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$)*, а далее в порядке латинского алфавита: g , h , i , k , l и т. д. Учитывая сказанное выше о пределах изменения l , легко понять, что в оболочке с $n=1$ имеется лишь s -подоболочка, при $n=2$ — s - и p -подоболочки, при $n=3$ — s -, p - и d -подоболочки и т. д.

Подоболочка p -электронов, представленная тремя взаимно перпендикулярными гантелевидными телами вращения, может быть подразделена на три орбитали, каждая из которых отвечает своему гантелевидному телу вращения, отличающемуся от остальных ориентацией относительно координатных осей. Последняя определяется, как было сказано, третьим квантовым числом m_l , величина которого может последовательно изменяться в пределах от $+l$ до $-l$.

Для s -электронов, l которых равно 0, m_l имеет лишь одно значение, также равное 0. Это говорит о том, что для s -электронов пространственная ориентация относительно координатных осей безразлична — орбиталь одна и имеет сферическую симметрию.

Для p -электронов, у которых $l=1$, m_l может принимать три значения (+1, 0 и -1), каждое из которых будет отвечать определенной гантелевидной орбитали, ориентированной параллельно осям x , y и z соответственно (см. рис. 1). Для d -, f -электронов и т. д. число орбиталей, называемых, особенно при графическом написании электронных формул атомов; ячейками, соответственно будет расти (табл. 1).

Функции, описывающие поверхность каждой из орбиталей, симметричны относительно координатных плоскостей, т. е. характеризуются по-

* Буквы, использованные для обозначения первых четырех подоболочек, являются начальными буквами слов, которыми обозначали интенсивности соответствующих групп (серий) линий на спектрограммах щелочных элементов: *sharp* — резкая, *principal* — главная, *diffuse* — диффузная, *fundamental* — основная (см. рис. 5, 1).

ложительными и отрицательными значениями, что отмечается на схемах знаками «+» или «-» соответственно; шаровым орбиталям s -электронов приписывают один знак — положительный или отрицательный (см. рис. 1).

Кроме трех рассмотренных степеней свободы электрона в атоме, определяемых квантовыми числами n , l , m_l , обычно учитывают еще одну степень свободы, связанную с «вращением» электрона вокруг оси, создающим собственное магнитное поле. Эта степень свободы выражается четвертым квантовым числом m_s — магнитным спиновым числом электрона или просто его спином. Оно может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$ в зависимости от того, параллелен или антипараллелен спиновый момент внешнему магнитному полю. Спины на схемах электронного строения атомов обозначаются вертикальными стрелками, направленными соответственно двум возможным значениям в противоположные стороны ($\uparrow$ и $\downarrow$ у неспаренных и $\uparrow\downarrow$ у спаренных электронов).

Спин электрона s и его орбитальный момент l — векторные величины. Их сумма, определяемая правилами сложения векторов, является вектором результирующего орбитального момента электрона, — вспомогательным квантовым числом (j), часто учитываемым при описании энергетического состояния электрона.

Число возможных электронов на отдельных орбиталях (ячейках) ограничено принципом запрета Паули: в атоме не может быть двух или более электронов, имеющих четыре одинаковых квантовых числа. Поэтому на одной орбитали (в одной ячейке) с определенными n , l и m_l не может быть больше двух e , которые отличаются по m_s ($+1/2$ и $-1/2$ соответственно). Таким образом, предельное число s -электронов равно двум (одна ячейка), p -электронов — шести (три ячейки), d -электронов — десяти (пять ячеек), f -электронов — четырнадцати (семь ячеек). Общее же число электронов для данного n не может превышать $2n^2$.

Распределение электронов в атомах записывают обычно в виде электронных формул (табл. 2), в которых первые цифры обозначают величину главного квантового числа n ; латинские буквы — различные l (см. выше), цифра-индекс вверху справа — число электронов в данной подоболочке.

Таблица 2

Предельное число электронов на первых четырех оболочках и их электронные формулы

n	l	Значение квантовых чисел m_l	Электронные формулы	
			подоболочки	оболочки
1	0	0	$1s^2$	$1s^2$
2	0 1	0 +1, 0, -1	$2s^2$ $2p^6$	$2s^2 2p^6$
3	0 1 2	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
4	0 1 2 3	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$

Примечание. Электронная формула гипотетического атома с четырьмя полностью заполненными электронными оболочками: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$.

Однако в таких формулах нет различий в численных значениях m_l и величинах m_s . Для отражения и этих различий пользуются графическими формулами, в которых выделяются отдельные ячейки, отличающиеся значениями m_l . Такие ячейки могут быть либо пустыми, либо содержать один или два электрона. Так, электронную конфигурацию неона $1s^2 2s^2 2p^6$ пишут в виде:

$$m_l = \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & +1 & 0 & -1 \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \\ 1s^2 & 2s^2 & \underbrace{2p^6} & & \end{array}$$

азота $1s^2 2s^2 2p^3$ в виде:

$$m_l = \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & +1 & 0 & -1, \text{ но не} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ 1s^2 & 2s^2 & \underbrace{2p^3} & & \end{array}$$

$$m_l = \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & +1 & 0 & -1. \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{-} \\ 1s^2 & 2s^2 & \underbrace{2p^3} & & \end{array}$$

Для азота первое из приведенных энергетических состояний p -электронов будет отличаться от второго: в первом все p -электроны неспаренные и имеют одинаковые значения m_l , во втором два p -электрона спарены — занимают одну ячейку (с $m_l = +1$) и различаются по m_s . Вопрос о выборе того или иного варианта, число которых возрастает при переходе от p -электронов к d - и f -электронам, так как увеличивается число соответствующих ячеек, решается по правилам Хунда (Hund, 1927):

1. Электроны по возможности избегают одной и той же орбитали.
2. Если два электрона находятся на эквивалентных орбиталях (например, $2p_1$ и $2p_0$)*, низшие энергии отвечают параллельности их спинов.

Поэтому из трех возможных состояний $2p^3$ -электронов: $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow}$ и $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow}$ согласно правилам Хунда энергетически наиболее устойчиво, т. е. наиболее вероятно, первое из них.

При графическом изображении электронных конфигураций для p -, d -, f -электронов и т. д. величина $m_l = 0$ отвечает средней ячейке, а в обе стороны от нее идут ячейки с постепенным увеличением значений m_l — либо положительных, либо отрицательных.

Так, для d -электронов (см. табл. 2) имеем:

$$m_l = +2 +1 \ 0 \ -1 \ -2,$$

$$\boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{},$$

для f -электронов:

$$m_l = +3 +2 +1 \ 0 \ -1 \ -2 \ -3$$

$$\boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{} \ \boxed{},$$

Прямые доказательства распределения электронов в атомах по дискретным, стационарным энергетическим уровням и квантованию их энергии были получены при различных спектральных исследованиях, явившихся экспериментальной основой развития квантовой механики. В связи с этим принципиальное значение имеет хотя бы краткое рассмотрение спектров сначала простейших атомов — водорода, а затем и многоэлектронных атомов.

* Индексом справа внизу обозначается величина m_l соответствующей орбитали; иногда их обозначают не числами, а индексами в соответствии с координатными осями — x , y , z , например $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ для $2p$ -орбиталей; $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ для $3d$ -орбиталей и т. д.

§ 2. ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АТОМОВ ВОДОРОДА

Атом водорода — простейшая система, состоящая из ядра с зарядом $+e$ ($z=1$) и одного s -электрона с зарядом $-e$. Поэтому на энергетическом состоянии этого электрона практически не сказывается его орбитальный момент ($l=0$) и пространственная ориентация орбитали ($m_l=0$), так как все возможные орбитали для $1s$ -электрона атома водорода шаровые. Таким образом, основная характеристика состояния e в атоме водорода — его потенциальная энергия.

Это позволяет описать энергетические состояния e в атоме водорода в двумерном пространстве, связывающем потенциальную энергию e с его расстоянием от ядра, определяемым главным квантовым числом n , или от какого-то исходного энергетического состояния с $n=1$, 2, 3 и т. д.

Один из основных экспериментальных методов изучения энергетического состояния электронов в атомах — анализ оптических линейчатых спектров возбужденных атомов. Возбуждать атомы можно различными способами, например, пламенем вольтовой дуги, как это делают в эмиссионном спектральном анализе.

Приобретая энергию, электроны в возбужденных атомах переходят на более высокие энергетические уровни, на которых они могут находиться лишь короткое время, измеряемое 10^{-8} — 10^{-10} с. Возвращаясь на энергетические уровни, расположенные ближе к ядру, они излучают кванты света с постоянной длиной волны (частотой) для каждого из переходов. Каждая из таких длин волн (частот), испускаемых множеством электронов исследуемой совокупности атомов, вызывает появление в спектре определенной линии. Число линий определяется числом всех возможных переходов между различными энергетическими уровнями.

В случае водорода, атом которого имеет лишь $1e$, спектр относительно прост и определяется возможным переходом этого единственного e на различные энергетические уровни с разной величиной n .

Линейчатый спектр атомов водорода (рис. 2) состоит из линий, которые можно объединить в несколько серий, получивших название по имени обнаруживших их исследователей. Каждая серия спектральных линий отвечает всем возможным переходам e с более высоких энергетических уровней на определенный более низкий, например на первый (серия Лаймана), второй (серия Бальмера), третий (серия Ритца — Пащенко), четвертый (серия Брэкета), пятый (серия Пфунда). Перечисленный порядок отвечает переходу от серий, связанных с максимальным выделением энергии, к сериям с более низкими энергетическими значениями, т. е. от более коротковолновых линий к длинноволновым (см. рис. 2).

Связь каждой из линий спектра с определенным энергетическим уровнем электронов в атомах легко проследить на соответствующей схеме (рис. 3). На ней нижний энергетический уровень (с минимальной потенциальной энергией), отвечающий невозбужденному состоянию с $n=1$, показан внизу. Далее вверх идут энергетические уровни со все более высокими значениями потенциальной энергии, отвечающие $n=2, 3, 4, 5, 6, \dots, \infty$. При этом следует отметить, что расстояния между соседними уровнями по мере увеличения n уменьшаются и при $n \rightarrow \infty$ делаются бесконечно малыми.

Таким образом, вертикальная шкала рассматриваемого рисунка отвечает расстоянию e от ядра, выраженному в числах n , т. е. величинах суммарной (полной) энергии электронов, пропорциональных радиусам

* Слово спектр происходит от английского *spectre* — привидение, призрак, имеющего происхождение от латинского *spectre* — видение, видимое.

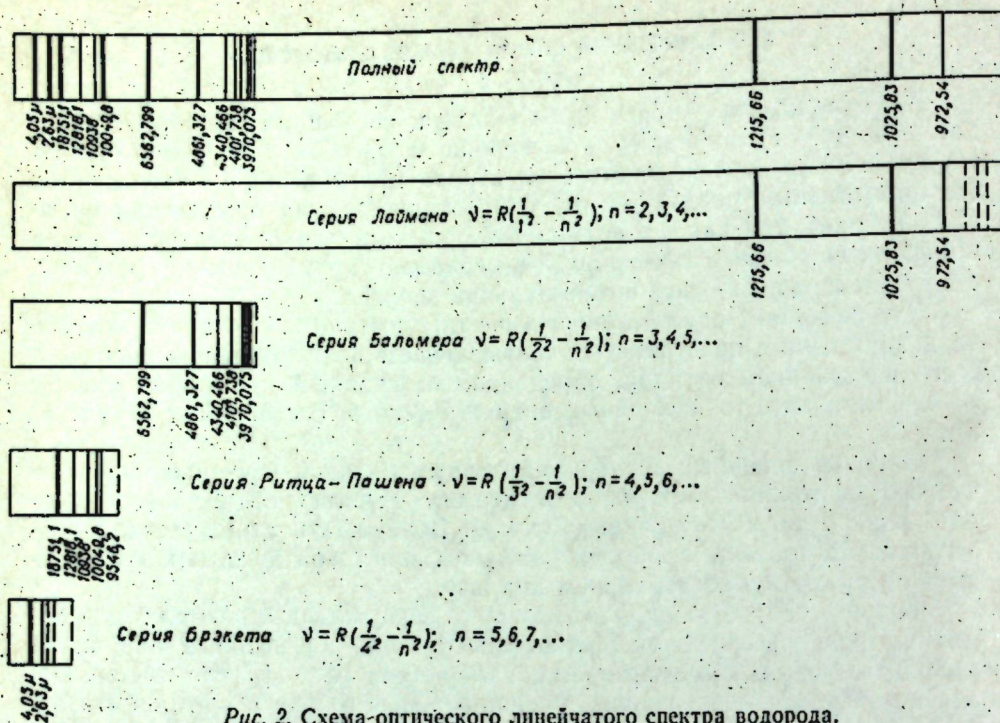


Рис. 2. Схема-оптического, линейчатого спектра водорода.

оболочек, и пропорциональна шкале энергий перехода e с более возбужденных уровней (верхних) на менее возбужденные (нижние), т. е. разности потенциальной энергии электронов разных уровней (с $n=1, 2, 3$ и т. д.), выраженной в электронвольтах. При этом нижний (невозбужденный) уровень отвечает нулевому значению энергии, а последний с $n=\infty$ — энергии полного отрыва электрона от атома, называемой энергией ионизации. Для атома водорода она равна 13,60 эВ.

Все линии спектра атома водорода связываются единой формулой, выражающей потенциальную энергию электрона (E), находящегося на n -м уровне: $E_n = R^2/n^2$ см⁻¹, где R — постоянная Ридберга*, n — главное квантовое число, равное 1, 2, 3 и т. д. Общая формула для частоты испускаемого света при переходе электронов с одного уровня на другой в этом случае:

$$\nu = R^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ см}^{-1} \quad (n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots).$$

Следует отметить, что конкретные спектры порождаются электронными переходами в совокупности атомов, в которой пропорции атомов с разной степенью возбуждения электронов зависят от термодинамических условий, например от температуры. Так, нормальному (не возбужденному) состоянию отвечают атомы с электронами только на 1s-орбиталях, и у них никаких электронных переходов наблюдаться не будет. Повышение температуры приведет к возбуждению все большего числа атомов, к увеличению в общей совокупности числа атомов с 2s-, 3s- и т. д. электронными состояниями, к появлению все более и более яркого и полного оптического спектра.

До сих пор рассматривался спектр атомов водорода, получающийся при относительно невысоких разрешениях спектральной аппара-

* Постоянная Ридберга $2\pi^2me^4/ch^3 = 109678$ см⁻¹; ее значение в электронвольтах — $hcR = 13,60$, т. е. численно равно потенциалу ионизации атома водорода.

Рис. 3. Энергетическая схема возникновения оптического (линейчатого) спектра водорода; E — потенциальная энергия; λ — длина волны.

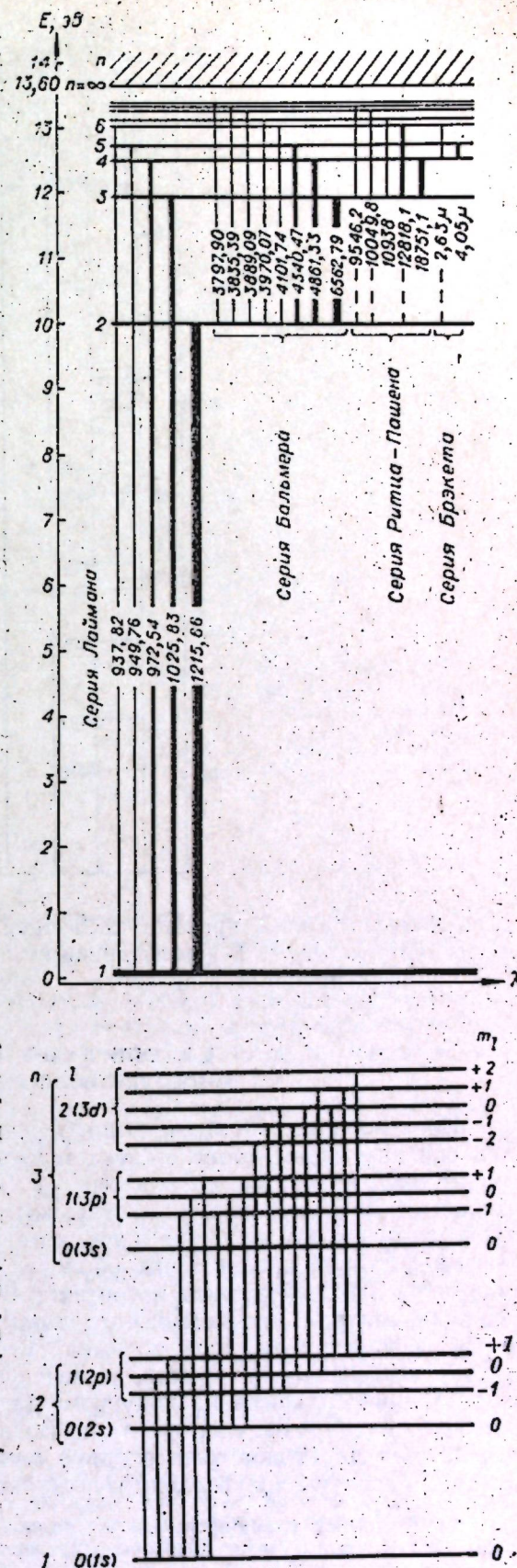
туры. При использовании более совершенных приборов было обнаружено расщепление отдельных линий на пары очень близко расположенных друг от друга линий — дублеты: возникают так называемые тонкая и сверхтонкая структуры.

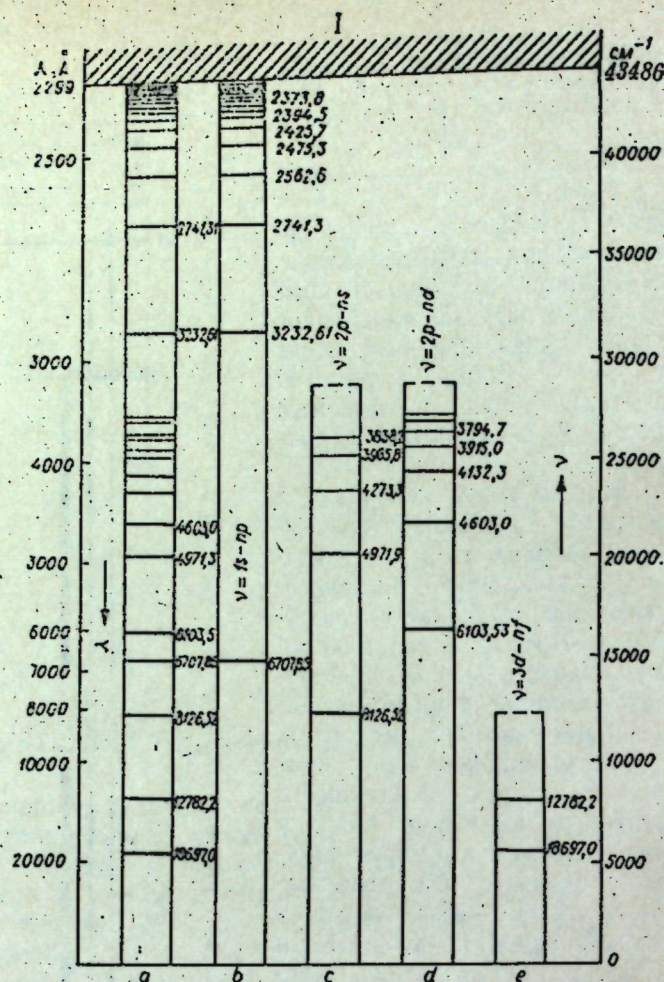
Тонкая структура спектра связана с небольшими различиями энергий s -, p -, d -состояний, относящихся к одному и тому же значению n . Сверхтонкая структура появляется как следствие очень небольшого различия энергий состояний, описываемых четвертой, не учитывавшейся выше, степенью свободы — спиновым квантовым числом m_s . Это в свою очередь и вызывает появление очень слабо отличающихся друг от друга энергетических уровней (с $m_s = +1/2$ и $-1/2$), различия между которыми становятся значительно четче во внешнем магнитном поле*.

В этом случае принято говорить, что энергетические уровни, которым отвечают спектральные линии, расщепляющиеся на ряд близких друг к другу линий при наложении внешних сил (например, магнитного поля), являются вы-

* Расщепление спектральных линий под действием магнитного поля впервые было обнаружено в 1896 г. П. Зееманом при изучении спектра свечения паров натрия и получило название эффекта Зеемана.

Рис. 4. Разрешенные переходы между энергетическими уровнями с различными значениями главного квантового числа n (в пределах от 1 до 3), l , m_l .





рожденными. Такой уровень характеризуют степень вырождения — мультиплетностью*. В рассмотренном примере она равна двум (каждая линия расщепляется на две).

§ 3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Исследование спектров многоэлектронных атомов показало, что они обязаны своим происхождением энергетическим переходам не всех электронов, находящихся в атоме, а лишь их внешних — оптических (валентных) электронов, т. е. тех, которые образуют внешнюю электронную оболочку, либо еще и тех, которые входят в *d*- и *f*-подоболочки первой и второй предвнешних оболочек. Для описания энергетических состояний этих электронов и соответствующих им спектров приобретают значения уже все четыре квантовых числа — *n*, *l*, *m_l* и *m_s*, а не только *n* или *n* и *m_s*, как это имело место для спектра водорода. Поэтому энергетические уровни, отвечающие определенным значениям *n* (*n* > 1), расщепляются на подуровни (*s*, *p*, *d* и т. д.), которые в свою очередь расщепляются на орбитали. Возникает гораздо больше возможностей для переходов электронов с одних энергетических уровней на другие, и спектры значительно усложняются.

* Расщепление может происходить и под действием поля соседних атомов (электронов, ионов), что обычно для конденсированного, в том числе кристаллического, состояния вещества. Подробнее о мультиплетности и вырожденных уровнях см. § 4.

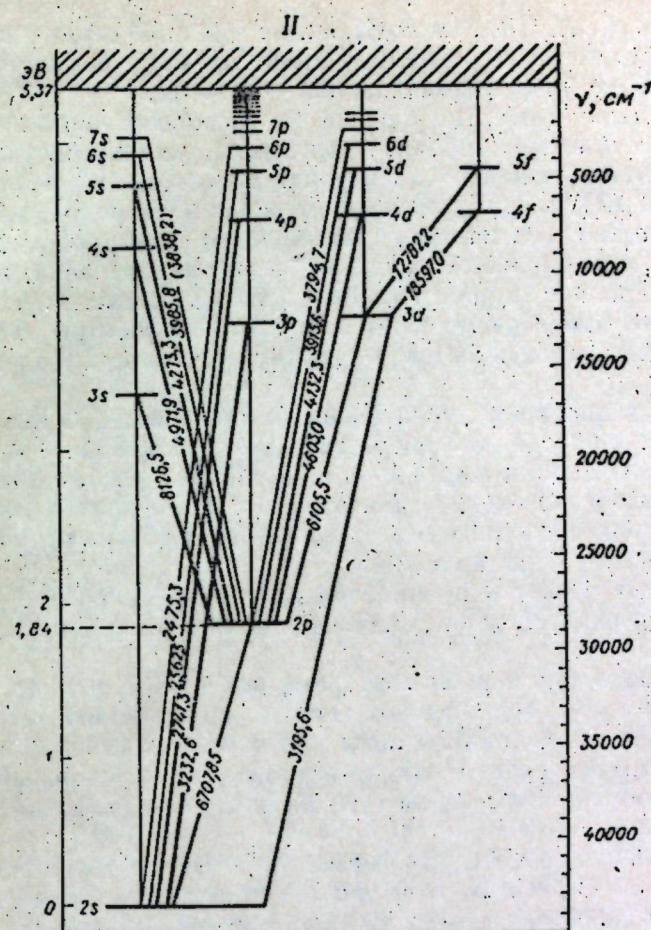


Рис. 5. Оптический спектр лития (I) и его энергетическая схема (II);
а — полный спектр; серии:
b — плавная, c — резкая, d —
диффузная, e — фундамен-
тальная.

Изучение спектров различных элементов показало, что их возникновение связано не с любыми возможными переходами электронов с одного уровня на другой, а лишь с теми, которые наиболее вероятны и подчиняются определенным *правилам отбора*: главное квантовое число *n* может меняться при переходе электронов в возбужденное состояние произвольно, *l* изменяется лишь на ± 1 , *m_l* не меняется совсем (рис. 4).

В качестве примера спектра одного из многоэлектронных атомов и связи его с энергетическими уровнями электронов рассмотрим простейший из них — линейчатый спектр лития.

В атоме Li всего три электрона, два из которых имеют *n* = 1, а один *n* = 2: $1s^2 2s^1$. Спектр лития, определяющийся возможными переходами всего одного 2*s* внешнего (оптического) электрона, сравнительно прост (рис. 5, I), и в нем можно выделить, как и в спектре водорода, несколько серий линий (рис. 5, I, a—e), получивших названия главной, резкой, диффузной и фундаментальной серий*. Происхождение этих серий, однако, связано не с переходами типа *ns* → *1s* (при *n* = 2, 3, 4 и т. д.), *ns* → *2s* (при *n* = 3, 4, 5 и т. д.), как это имело место в разобранным спектре атома водорода, а с переходами электронов с

* Величина дублетного расщепления падает пропорционально n^3 с увеличением *n* и возрастает пропорционально Z^4 . Поэтому, будучи малой в спектре водорода, в спектрах щелочных металлов, особенно тех, которые имеют более высокие значения *Z*, она становится заметной. Именно при исследовании этих спектров впервые и были обнаружены указанные закономерности и расщепление уровней на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровни (оболочек на подоболочки).

одних подболочек на другие. Так, частоты линий главной серии определяются всеми возможными переходами типа $np \rightarrow 1s$, резкой — $ns \rightarrow 2p$, диффузной — $nd \rightarrow 2p$, фундаментальной — $nf \rightarrow 3d$.

Относительно простые спектры, близкие в основных чертах к спектру лития, имеют остальные щелочные элементы, характеризующиеся присутствием одного внешнего электрона. При этом с увеличением атомного номера (Z), т. е. с увеличением числа электронов, находящихся между внешним (оптическим, валентным) электроном и ядром, усиливается их экранирующее действие, ослабляющее взаимодействие внешнего электрона с ядром. Поэтому энергии соответствующих переходов с увеличением Z уменьшаются, и атомные спектры щелочных элементов постепенно смещаются в сторону все более и более длинных волн.

Спектры атомов с увеличением числа внешних электронов, принимающих участие в переходах с одних энергетических уровней на другие, постепенно усложняются. Они уже достаточно сложны для атомов с s - и p -электронами и особенно сложны для атомов с d - и f -электронами. Число линий в спектрах последних может достигать десятков тысяч, и их расшифровка становится весьма сложной.

По степени сложности, четкости проявления отдельных серий и подобным признакам оптические спектры элементов можно разделить на 6 типов (Ельяшевич, 1962).

1. Спектры атомов водорода и щелочных металлов — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Они обусловлены одним s -электроном, просты по строению, четко разделяются на серии. Хорошо выражены серии также в спектрах Cu, Ag и Au. Однако на их спектр накладывается более сложный спектр, связанный с возбуждением одного из d -электронов, отвечающий спектру пятого типа.

2. Спектры атомов щелочноземельных металлов — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, а также Zn, Cd и Hg имеют отчетливое серийное строение, но более сложное, чем спектры первого типа. Сюда же относится спектр He, требующий, однако, гораздо большей энергии для своего возбуждения, чем все перечисленные элементы.

3. Спектры атомов с внешними s - и p -электронами — B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, Tl, Pb, Bi, Po, At отличаются значительно более сложным строением, хотя в них устанавливаются общие закономерные сочетания линий в характерные группы и их периодическое изменение с увеличением Z от B до F, от Al до Cl и т. д.

4. Спектры благородных газов — Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Для получения этих спектров требуются, как и в случае He, значительно большие энергетические затраты, чем во всех остальных случаях. Поэтому спектр распадается на спектр, лежащий далеко в ультрафиолетовой области, обусловленный переходами с одного уровня на другой (с одной оболочки на другую), и на спектр в близком ультрафиолете, видимой и инфракрасной областях, связанный с переходами с одного подуровня на другой (с одной подболочки на другую). Благодаря большому числу последних спектр этого типа сложен, хотя спектры отдельных благородных газов очень похожи и отличаются друг от друга в основном лишь уменьшением масштаба при увеличении Z .

5. Спектры элементов с d -электронами — Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt еще сложнее, чем спектры предыдущих типов, и их строение усложняется по мере увеличения числа d -электронов от 1 до 4 и уменьшения от 9 до 6.

6. Спектры элементов с f -электронами — лантанондов и актиноидов — отличаются особой сложностью.

Важно также отметить, что спектры однократно ионизованных атомов аналогичны спектрам нейтральных атомов элементов, имеющих ве-

личину Z на одну единицу меньше, двукратно ионизованных — на две единицы меньше и т. д. Поэтому, например, водородоподобным спектром, помимо $H I^*$, обладают He II, Li III, спектр типа Li I имеют Be II, B III, C IV и т. д.

§ 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЕ

До сих пор речь шла об определении энергетического состояния электрона в упрощенной системе, для которой не учитывалось взаимодействие электронов друг с другом. В многоэлектронных системах, к которым относятся практически все атомы (кроме H), проявляются электростатические (кулоновские) силы отталкивания между электронами. Так, уже в атомах He, имеющих всего 2e, силы отталкивания между ними приводят к тому, что первый потенциал ионизации He, отвечающий отрыву первого электрона, на который действует отталкивающая кулоновская сила второго электрона, значительно меньше (24,58 эВ) второго потенциала ионизации (54,4 эВ), отвечающего отрыву электрона, находящегося только во взаимодействии с ядром, а не равен ему, как это следовало бы ожидать при отсутствии отталкивания. Поэтому потенциальная энергия e (U) для атома He определяется по

формуле $U(r_1, r_2, r_{12}) = \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$, где r_1 и r_2 — расстояние первого и второго электронов от ядра, r_{12} — расстояние между электронами, от которого зависит энергия отталкивания $\frac{e^2}{r_{12}}$.

Кулоновское отталкивание внешних электронов внутренними в многоэлектронных атомах вызывает значительное ослабление связи внешних электронов с ядром **. Оно пропорционально числу экранирования (σ) и приводит к снижению эффективного заряда ядра (Z^*) на указанную величину: $Z^* = Z - \sigma$. Это же явление приводит к ограничению числа электронов в каждой из оболочек и к перераспределению их в пределах одной оболочки на соответствующие подболочки, определяемые квантовым числом l .

Помимо этого движение заряженных электронов вокруг ядра и своей оси приводит к возникновению магнитных моментов, вызывающих магнитное взаимодействие электронов друг с другом, которое приобретает большое значение для тяжелых атомов.

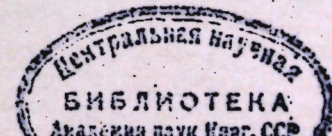
Спин-орбитальное взаимодействие *** вызывает дальнейшее деление подболочек на орбитали (ячейки). При этом орбитали с двумя спаренными электронами, т. е. имеющими одинаковые n , l , m и противоположные m_s , с результирующим магнитным моментом, равным 0, не будут расщепляться, тогда как в случае неспаренных электронов будет наблюдаться расщепление, аналогичное описанному при рассмотрении спектра водорода.

Поэтому атомы, оболочки которых состоят лишь из парных электронных орбиталей (щелочноземельных элементов, инертных газов), не обладают магнитными моментами. Точно так же магнитные моменты

* Римскими цифрами обозначают нейтральное (I) и ионизованное (II — однократно, III — двукратно и т. д.) состояния атомов.

** На самом деле взаимодействие электронов друг с другом гораздо сложнее. Оно учитывается, например, энергией корреляции, на которой особо останавливается А. С. Шукарев (1974), подчеркивающий большое значение знания энергии корреляции для понимания многих вопросов химии.

*** Спин-орбитальное взаимодействие называется также LS-взаимодействием, рас-сел-саундеровским взаимодействием или рассел-саундеровской связью, по имени исследователей, впервые обративших на него внимание (1925 г.).



всех полностью заполненных внутренних оболочек всех атомов равны нулю.

Для атомов с частично заполненными электронными оболочками такой взаимной компенсации магнитных моментов отдельных электронов нет. Это приводит к возникновению магнитных моментов атомов, определяемых как алгебраическая сумма спиновых моментов отдельных электронов в виде *полного спинового момента* атома $S = \sum m_s$. Для двух электронов, находящихся на одной орбитали и имеющих $m_s = +1/2$ и $-1/2$, очевидно, $S = +1/2 - 1/2 = 0$. То же будем иметь для всех атомов только со спаренными электронами (атомы щелочноземельных элементов и благородных газов) и для всех полностью застроенных внутренних оболочек. Поэтому полный спиновый момент атома определяется суммарным спиновым моментом неспаренных электронов, находящихся и на его внешних орбиталях.

Так, атомы с одним неспаренным электроном в основном состоянии (атомы щелочных элементов) имеют $S = 1/2$, с двумя — $S = 1$ (например, C, Si, Ge, Sn, Pb) и т. д. Переход атомов в возбужденное состояние, сопровождающийся распариванием электронов, изменяет величину S . Так, для атомов C, имеющих в возбужденном состоянии четыре неспаренных электрона, $S = 2$. Легко видеть, что S может принимать значения, равные 0, $1/2$, 1, $3/2$, 2, $5/2$ и т. д.

Таблица 3

Значения полного орбитального момента (L) атомов с внешней конфигурацией электронов типа ns и np в основном состоянии

Характеристика электронов		Величина L		Примеры
nl^g	Распределение электронов по ячейкам	Численное значение	Символ	
ns^1	$m_l = 0$ 	0	S	H, Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au
ns^2	$m_l = 0$ 	0	S	He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Zn, Cd, Hg
np^1	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	1	P	B, Al, Ga, In, Tl
np^2	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	1	P	C, Si, Ge, Sn, Pb
np^3	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	0	S	N, P, As, Sb, Bi
np^4	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	1	P	O, S, Se, Te, Po
np^5	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	1	P	F, Cl, Br, I, At
np^6	$m_l = +1 \ 0 \ -1$ 	0	S	Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Увеличение числа неспаренных электронов в атоме приводит к увеличению числа расщеплений энергетических уровней, определяемых их *мультиплетностью* (κ), равной $2S+1$. Так, при $S = 1/2$ (как это имеет место, например, для H и щелочных элементов) $\kappa = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$, при $S = 0$ (щелочноземельные элементы и инертные газы) $\kappa = 2 \cdot 0 + 1 = 1$, т. е. соответствующие уровни не расщепляются (такие уровни называются синглетными или сингулетными), при $S = 1$ (например, C, Si, Ge, Sn, Pb) $\kappa = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ и расщепление будет триплетным и т. д. Ниже приводятся названия состояний мультиплетности:

Мультиплетность ($2S+1$)	Название	Мультиплетность ($2S+1$)	Название
1	Синглет (сингулет)	7	Септет
2	Дублет	8	Октет
3	Триплет	9	Нонет
4	Квартет	10	Дектет
5	Квинтет	11	Ундектет
6	Секстет		

Для характеристики энергетического состояния атома используют величину *полного орбитального момента* L :

$$L = \sum m_l.$$

Полный орбитальный момент атома определяется алгебраической суммой величин m_l неспаренных электронов. Так, для атомов щелочных элементов, имеющих по одному s -электрону, для которого $m_l = 0$, величина $L = 0$. Для атомов щелочноземельных элементов и благородных газов, имеющих лишь спаренные электроны, $L = 0$. Атомы с одним p -электроном (B, Al, Ga, In, Tl), для которого $m_l = 1$, имеют $L = 1$. Легко видеть (табл. 3), что для атомов с ns - и np -электронами в основном состоянии L может быть равным 1 (np^1 -, np^2 -, np^4 -, np^5 -конфигурации) или 0 (ns^1 - и np^3 -конфигурации).

Большее разнообразие в значениях L наблюдается для nd -конфигураций и атомов с неспаренными f -электронами (табл. 4).

Величину L принято обозначать не цифрами, а заглавными латинскими буквами, отвечающими s -, p -, d -, f -... l -состояниям отдельных электронов:

$$l = s \ p \ d \ f \ g \ h \ i \quad (\text{для отдельного электрона});$$

$$0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$$

$$L = S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \quad (\text{для атома}).$$

Энергетическое состояние атомов (а также ионов) — их *термы* принято выражать формулами, в которых объединены значения S и L в виде $^{\kappa}L$, где $\kappa = 2S+1$ определяет мультиплетность соответствующего уровня, т. е. число компонент, на которые он расщепляется*. Поэтому термы щелочных элементов, для атомов которых $S = 1/2$, $\kappa = 2S+1 = 2$, $L = 0 = S$, записываются в виде 2S . Термы щелочноземельных элементов и инертных газов, атомы которых имеют $S = 0$, $\kappa = 1$ и $L = 0 = S$, записываются в виде 1S . Для записи термов атомов остальных элементов в основном состоянии можно воспользоваться данными, приведенными в табл. 3 и 4. Так, например, для Fe, основное состояние атома которого характеризуется четырьмя неспаренными электронами (см. табл. 4), $S = 4 \cdot 1/2$, $\kappa = 2S+1 = 5$ и $L = 2 = D$, терм записывается в виде 5D ; для V с $S = 3 \cdot 1/2 = 3/2$, $\kappa = 2S+1 = 4$ и $L = F$ (см. табл. 4), в виде 4F и т. д.

* Мультиплетность можно также определить как число способов ориентации результирующего электронного спина S относительно магнитного поля или вектора орбитального момента количества движения L .

Таблица 4

Значения полного орбитального момента (L) атомов с внешней конфигурацией электрона типа nd и nf в основном состоянии

Характеристика электронов		Величина L		Примеры
$n l^g$	распределение электронов по ячейкам	численное значение	символ	
1	2	3	4	5
nd^1	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑	2	D	Sc, Y, La, Lu, Ac
nd^2	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑	3	F	Ti, Zr, Hf, Th
nd^3	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑	3	F	V, Ta
nd^4	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑	2	D	Nb, W
nd^5	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	S	Cr, Mn, Mo, Tc, Re
nd^6	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	D	Fe
nd^7	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	F	Co, Ru, Ir
nd^8	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	F	Ni, Rh
nd^9	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	D	Pt
nf^1	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑	3	F	—
nf^2	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑	5	H	Ce
nf^3	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑	6	I	Pr

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5
nf^4	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑	6	I	Nd
nf^5	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	H	Pm
nf^6	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	F	Sm, Pu
nf^7	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	S	Eu, Am
nf^8	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	F	—
nf^9	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	H	Tb, (Bk)
nf^{10}	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	6	I	Dy, Cf
nf^{11}	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	6	I	Ho, Es
nf^{12}	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	H	Er, Fm
nf^{13}	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	F	Tm, Md
nf^{14}	$m_l = +3 +2 +1 0 -1 -2 -3$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑			
$(n+1)d^1$	$m_l = +2 +1 0 -1 -2$ ↑	2	D	Gd, Cm

Из такой записи следует, что термы и соответствующие им энергетические уровни (состояния) атомов щелочных элементов (2S) являются дважды вырожденными (мультиплетность равна двум), т. е. они расщепляются на две компоненты, что можно обнаружить при использовании более совершенной аппаратуры. Синглетные термы (1S) атомов щелочноземельных элементов и инертных газов не расщепляются (мультиплетность равна единице). Терм атомов Fe 5D является квин-

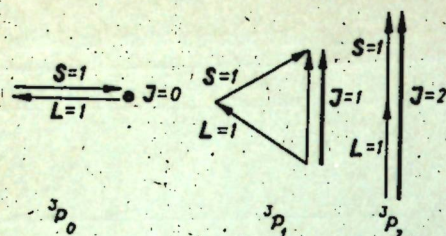


Рис. 6. Три способа сочетания (суммирования) полного спинового момента атома $S=1$ и его полного орбитального момента $L=1$, приводящие к трем значениям полного момента количества движения атома J (0, 1 и 2), и обозначение соответствующих мультиплетных уровней (внизу). Мультиплетные уровни 3P_0 и 3P_2 отвечают нормальному состоянию атомов С и О.

тетным и расщепляется на пять компонент (уровней), а $V-^4F$ — квартетным, т. е. расщепляется на четыре компоненты.

Полный спиновый момент S и полный орбитальный момент атома L — векторные величины. Их сумма (рис. 6) дает суммарный вектор количества движения $J=L+S$, целочисленно кратный $\frac{h}{2\pi}$, т. е. квантующийся через единицу (ср. с соответствующей величиной J для отдельного электрона — см. с. 9).

Величина J определяет энергетический мультиплетный уровень каждой из компонент, на которые расщепляется данный терм. Она может принимать значения в пределах от $(L+S)$ до $(L-S)$.

Для обозначения энергетических уровней, на которые расщепляются термы, величину J записывают в виде индекса справа снизу от значения L рассматриваемого терма в виде формулы *L_J .

Поэтому основные энергетические состояния всех атомов, в которых нет неспаренных электронов (щелочноземельные элементы, инертные газы, Pd), т. е. для которых $L=0$, $S=0$ и $J=0$, записываются в виде 1S_0 . Основные энергетические состояния атомов щелочных элементов, для которых термы имеют вид 2S и $J=0+1/2=1/2$, запишутся в виде $^2S_{1/2}$.

Для атома В с конфигурацией в нормальном состоянии $1s^2 2s^2 2p^1$, результирующий спин $S=1/2$, с двумя ориентациями относительно L , отвечающими $+1/2$ и $-1/2$, а $L=1$. Поэтому J может иметь два значения: $1+1/2=3/2$ и $1-1/2=1/2$, т. е. для В имеем мультиплетные уровни $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$, очень близкие по своей энергии. Различия между ними обнаруживаются в расщеплении соответствующих линий на спектрограммах, полученных на аппаратуре с очень высоким разрешением. С увеличением Z различия между подобными уровнями, как уже говорилось, растут. Так, если для В разница в энергии этих уровней составляет всего 0,002 эВ, то для атомов, имеющих на внешней оболочке также по p^1 -электрону, она растет следующим образом: Al — 0,014, Ga — 0,102, In — 0,274 эВ. Терм атомов каждого из этих элементов в нормальном, невозбужденном состоянии обозначают $^2P_{1/2}$, в первом возбужденном — $^2P_{3/2}$.

Пользуясь вспомогательной табл. 4, можно определить также и формулы основных энергетических уровней атомов: $V-^4F_{3/2}$, $Fe-^5D_4$.

Эти формулы указывают лишь одно энергетически наиболее выгодное состояние атомов — его основное состояние — основной мультиплетный уровень. Для того чтобы учесть все возможные мультиплетные состояния атомов с определенной мультиплетностью, например четыре состояния для $V(^4F)$ или пять для $Fe(^5D)$, следует вспомнить, что J может меняться от $(L+S)$ до $(L-S)$. Таким образом, для терма 4F , отвечающего V, будем иметь кроме $^4F_{3/2}$ еще три значения мультиплетных уровней. Все же возможные значения J в этом случае будут в пределах от $9/2$ ($L+S=3+3/2$) до $3/2$ ($L-S=3-3/2$), принимая

дискретные значения (через единицу), равные $9/2, 7/2, 5/2$ и $3/2$. Таким образом, кроме основного мультиплета $^4F_{3/2}$ для V могут быть состояния $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ и $^4F_{9/2}$.

Точно так же для Fe получим пять мультиплетных уровней с J в пределах от 4 ($L+S=2+2$) до 0 ($L-S=2-2$), отвечающих значениям J , равным $4, 3, 2, 1, 0$: $^5D_4, ^5D_3, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$.

Расщепление энергетических уровней электронов в зависимости от их состояния удобно пояснить графическим примером (рис. 7) расщепления $3d^2$ -электронов. Легко видеть, что мультиплетность определяется числом возможных комбинаций распределения электронов по отдельным орбиталам (ячейкам), и поэтому при одинаковом числе неспаренных электронов в основном состоянии она возрастает при переходе от атомов с p -электронами к атомам с неспаренными d - и f -электронами. Таким образом, удовлетворяя сформулированным выше правилам Хунда, основной терм атома должен отвечать следующим условиям: 1) иметь наибольшую мультиплетность, т. е. наибольший спин S , 2) для данной мультиплетности обладать наибольшим значением L . Например, для конфигурации d^2 (см. рис. 7) основным термом являются 3F , а далее идут $^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, отвечающие возбужденному состоянию.

При обозначении энергетических состояний атомов различают четные и нечетные уровни. К последним относятся уровни, соответствующие электронным конфигурациям с нечетным числом внешних электронов, например, p^3, f^3s^2, f^3ds^2 . Такие уровни отмечаются индексом 0, ставящимся вверху справа от значения L (например, $^2P_{1/2}^0$ для В, Al, Ga, In, Tl). Четные уровни специальным индексом не обозначаются.

При наложении магнитного поля каждый из мультиплетных уровней в свою очередь может расщепляться в зависимости от величины M_J — магнитного результирующего квантового числа атомов.

§ 5. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ

При повышении потенциала в катодной трубке до некоторой критической величины наблюдается весьма интенсивное рентгеновское излучение, связанное с возбуждением материала антикатада электронным пучком. Длина волны такого излучения, называемого характеристическим, зависит только от материала антикатада.

Характеристическое рентгеновское излучение может быть разложено в спектр с помощью некоторых кристаллов, например кварца. Такие спектры имеют линейчатое строение, но число линий в них невелико, и они также могут быть сгруппированы в серии. Большинству элементов отвечают рентгеновские спектры с несколькими сериями, которые обозначают, начиная от наиболее высокочастотных, заглавными латинскими буквами: K, L, M, N и т. д. Отдельные линии, начиная с наиболее интенсивной, длинноволновой, в таких сериях обозначают буквами греческого алфавита: α, β, γ и т. д.

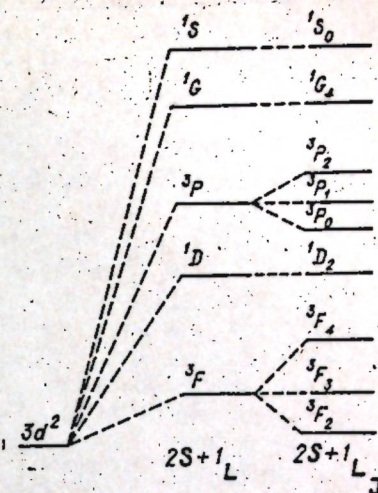


Рис. 7. Схема энергетических уровней атомов (ионов) с $3d^2$ -холостыми электронами. Термы $2S+1L$ возникают в результате кулоновского отталкивания между электронами, мультиплеты $2S+1L_J$ — в результате спин-орбитального (магнитного диполь-дипольного) взаимодействия.

* Мультиплетные символы термов читаются следующим образом: 1S_0 — синглет S нуль, $^2S_{1/2}$ — дублет S половина и т. д.

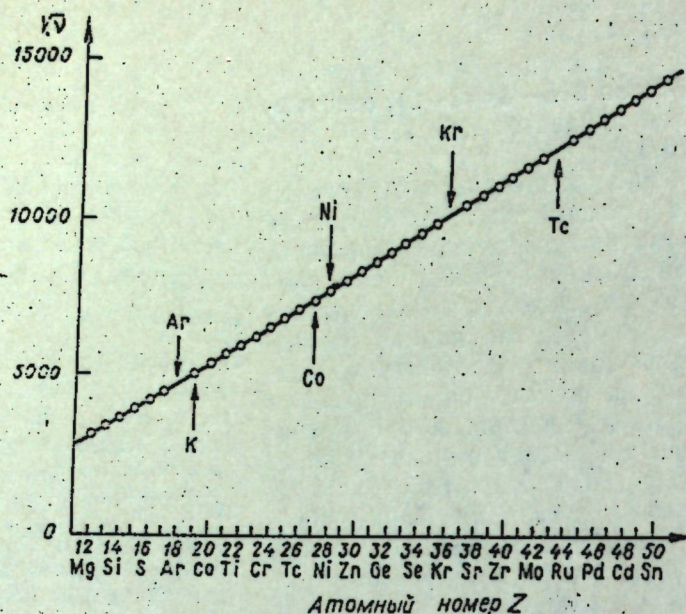


Рис. 8. Зависимость частоты линии K_{α} характеристического рентгеновского излучения ($\bar{\nu}$) от заряда ядра элементов, от их атомного номера Z (закон Мозли).

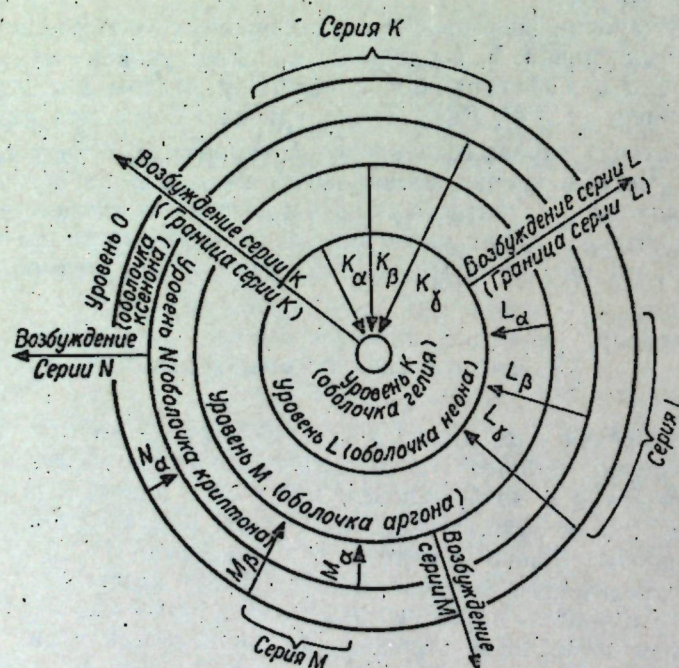


Рис. 9. Схема возникновения рентгеновских спектров.

Серии отличаются друг от друга структурой, но одинаковые серии в спектрах разных элементов очень похожи друг на друга.

В 1913 г. Г. Мозли установил, что для аналогичных линий, например K , частоты увеличиваются с увеличением Z : $\frac{\sqrt{\nu}}{Z-\sigma} = \text{const}$, ν — частота, Z — заряд ядра, σ — число экранирования. Эта же закономерность хорошо выявляется графически (рис. 8). Используя ее, удалось определить Z ряда элементов и не только уточнить их место в Периодической системе, но и предсказать открытие Hf и Re.

Подобие рентгеновских спектров атомов различных элементов и присутствие в них однотипных серий показывают, что эти спектры возникают за счет переходов не внешних (оптических или валентных) электронов, а электронов более глубоких оболочек. При этом излучение K -серии связано с переходом электронов с более внешних оболочек на наиболее глубокую с $n=1$ на K -уровень; L -серии — с переходом электронов на оболочку с $n=2$ на L -уровень и т. д. (рис. 9). Характеристическое рентгеновское излучение возникает тогда, когда энергии катодных лучей достаточно, чтобы выбить электрон одной из глубоких оболочек и полностью оторвать его от атома, а образовавшаяся «дыра» заполняется переходом электрона с внешней оболочки. При этом выделяется квант энергии с частотой, отвечающей рентгеновскому излучению. Если первый электрон был вырван из K -оболочки, «дыра» обычно заполняется электроном L -оболочки — возникает K_{α} -линия. При замещении вырванного электрона электроном из M -оболочки возникает K_{β} -линия и т. д. (см. рис. 9)*.

§ 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Закономерности изменения электронного строения атомов с ростом Z ; s -, p -, d - и f -элементы

Исследование оптических спектров элементов явилось основой для развития представлений об электронном строении атомов и квантовой механики. Изучение рентгеновских спектров атомов подвело прочный фундамент под Периодическую систему Д. И. Менделеева**, показав, что место атомов в ней определяется зарядом их ядра — атомным номером.

С 1869 г., когда впервые была опубликована Д. И. Менделеевым статья, излагавшая Периодический закон, и до конца своей жизни Д. И. Менделеев продолжал работу по усовершенствованию формы выражения найденного им закона в виде определенной Системы (Каменогородская и др., 1969). К своей Системе он относился творчески, как к выражению Периодического закона, претерпевающего конкретизацию по мере появления данных по вновь открытым элементам, по строению и свойствам атомов. В то же время вариант Системы, подготовленный самим Д. И. Менделеевым и являющийся плодом его гениальной интуиции и результатом сопоставления огромного фактиче-

* Простота рентгеновских спектров и зависимость длины волны характеристического излучения от материала антикатада позволяет широко применять эти спектры для аналитических целей. Для этого испытуемое вещество помещают на место антикатада и анализируют рентгеновский спектр. Именно на этом основан широко распространенный рентгеноспектральный анализ, в том числе и из микроколичеств.

** Далее для краткости вместо слов «Периодическая система Д. И. Менделеева» употребляется слово «Система». В этом параграфе рассматриваются лишь общие закономерности расположения элементов в Системе в зависимости от электронного строения их атомов. Детальнее Система описывается в заключительном параграфе следующей главы (см. также работу А. А. Годовикова, 1978).

ского материала, во всех случаях должен быть основополагающим, базовым для любых других вариантов Системы, ее развития.

Анализируя этот вариант (рис. 10), необходимо обратить прежде всего внимание на следующие обстоятельства.

1. Все известные элементы Д. И. Менделеев поместил на вполне определенные места в Системе и ни одного из них не вынес за ее пределы.

2. Положив в основу анализа свойств элементов атомные веса, Д. И. Менделеев считал в ряде случаев более важным признаком химические свойства (прежде всего валентность*, тип кислородных и водородных соединений), на основании которых изменил положение ряда элементов в Системе, как бы нарушив основной признак — изменение свойств по мере непрерывного возрастания атомного веса, и предположил, что атомные веса отдельных элементов определены неверно.

3. Опираясь на химические признаки как основу, Д. И. Менделеев на первый взгляд иногда был непоследователен, например помещая в VIII группу Fe, Co и Ni, для которых неизвестно восьмивалентное состояние.

4. Наряду с важным значением главной периодичности, выражающейся в повторении химических свойств элементов по рядам, Д. И. Менделеев отмечал различия в свойствах четно- и нечетнорядных элементов, особое положение в Системе «легчайших элементов», которые он назвал «типическими», намечая таким образом дорогу для развившихся позже представлений о вторичной периодичности.

Остановимся подробнее на общих вопросах построения Системы. Здесь прежде всего заслуживает внимания то, что Периодический закон является строго математическим и табличная форма его выражения соответствует матричным представлениям математиков (А. С. Шукарев, 1970). Каждая клетка такой матрицы отвечает не просто числам, функционально связанным друг с другом, и даже не операторам, связывающим одно множество функций с другими, а группам операторов, когда одна такая группа сложно функционально связана с другими группами.

Поэтому каждый элемент должен иметь лишь одно строго определенное (инвариантное) место в Системе и никаких двойственных положений, как это иногда допускается, например, для H, He и некоторых других элементов, быть не может. Это обстоятельство, столь важное для построения Системы, особенно подчеркивается А. С. Шукаревым (1970), одним из наиболее глубоких исследователей Периодического закона, отдавшим этому делу более 55 лет (Шукарев, 1922), и В. К. Григоровичем (1966, 1969, 1970), развивающим систему и успешно применяющим ее для решения широкого круга вопросов. Инвариантность положения элементов в Системе позволяет использовать и различные математические подходы к ней (Hakala, 1952; Капустинский, 1953; Шифрин, 1956; Marson, 1956, 1957; Lakatos e. a., 1958).

Для того же, чтобы определить место каждого из элементов в Системе, необходимо выбрать единый для всех элементов и строгий критерий, по которому они и должны размещаться в Системе.

* Под валентностью понимается число атомов одновалентного элемента (например, H), с которым соединяется или которое может замещать один атом данного элемента в соединении. Это определение отвечает его первоначальному смыслу, хотя в настоящее время вместо него все чаще используют термин «степень окисления». Валентность не отражает действительного (эффективного) заряда частиц в соединениях, числа связей данного атома с другими. Так, например, Al^{3+} может иметь в силикатах в качестве ближайших соседей четыре или даже шесть O^{2-} , N^{3-} в NH_4^+ — четыре H^+ , Se^{6+} в SO_4^{2-} — четыре O^{2-} . Таких примеров можно привести очень много. Это, а также многие другие факты привели к различным точкам зрения на понятие валентности (см., например, Коулсон, 1965; Марелл и др., 1968; Развитие..., 1977).

Периодическая система элементов по группам и рядам.

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо- родъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелий He 4,0	Лити- й. Li 7,03	Берил- лий. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кислоро- дъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0	—			
3	Неонъ Ne 19,9	Натри- й. Na 23,05	Магни- й. Mg 24,36	Алю- миний Al 27,1	Крем- ний. Si 28,2	Фос- форъ. P 31,0	Сѣра S 32,06	Хлоръ Cl 35,45	—			
4	Аргонъ Ar 38	Калий. K 39,15	Каль- ций. Ca 40,1	Скан- дий. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Вана- дий. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Мар- ганецъ Mn 55,0	Же- лезно. Fe 55,9	Ко- бальтъ. Co 59	Ник- кель. Ni 59	(Cu)
5	—	Мѣдь Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал- лий. Ga 70,0	Гер- маний. Ge 72,5	Мышь As 75	Се- лъенъ. Se 79,2	Бромъ Br 79,95	—			
6	Крип- тонъ. Kr 81,8	Руби- дий. Rb 85,5	Строн- цій. Sr 87,6	Ит- трий. Y 89,0	Цир- коній. Zr 90,6	Нобий. Nb 94,0	Молиб- денъ. Mo 96,0	—	Руте- ний. Ru 101,7	Роди- й. Rh 103,0	Пал- ладій. Pd 106,5	(Ag)
7	—	Сере- бро. Ag 107,93	Кад- мій. Cd 112,4	Ин- дiй. In 115,0	Оло- во. Sn 119,0	Сурь- ма. Sb 120,2	Тел- луръ. Te 127	Йодъ I 127	—			
8	Ксе- нонъ. Xe 129	Це- зий. Cs 132,9	Ба- рий. Ba 137,4	Лан- танъ. La 138,9	Це- рий. Ce 140,2	—	—	—	—			
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
10	—	—	—	Иттер- бий. Yb 173	—	Тан- талъ. Ta 183	Вольф- рамъ. W 184	—	Ос- мий. Os 191	Ири- й. Ir 193	Пла- тина. Pt 194,8	(Au)
11	—	Зо- лото Au 197,2	Ртуть Hg 200,6	Талій Tl 204,1	Сви- нецъ. Pb 206,9	Вис- мутъ. Bi 208,5	—	—	—			
12	—	—	Радий. Ra 225	—	Торий. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5	—	—			

Высшіе солеобразные окисл.

R | R²O | RO | R²O³ | RO² | R²O⁵ | RO³ | R²O⁷ | RO⁴

Высшія газообразныя водородныя соединенія:

RH⁴ | RH³ | RH² | RH

Высшие солеобразные окислы

R | R²O | RO | R²O³ | RO² | R²O⁵ | RO³ | R²O⁷ | RO⁴

Высшие газообразные водородные соединения:

R | | | RH⁴ | RH³ | RH² | RH

Д. Менделеев
1859—1905

Рис. 10. Последний авторский вариант Периодической системы Д. И. Менделеева (Менделеев, 1958).

Первоначально Д. И. Менделеев избрал таким критерием химические свойства, хотя он далеко не всегда, как уже отмечалось, строго его придерживался. Однако в настоящее время, когда выяснена связь химических свойств элементов со строением их атомов, естественно в качестве такого критерия брать строение атомов, а при составлении Системы особое внимание обращать на периодическое повторение тех или иных черт этого строения, считая химические свойства важными, но вторичными признаками.

Усложнение электронного строения атомов по мере роста заряда ядра (табл. 5), т. е. по мере увеличения атомного (порядкового) номера, однозначно определяющего после работ Г. Мозли положение элемента в последовательной цепи усложнения их атомов, показало, что номер каждого периода отвечает главному квантовому числу (n) электронов внешней электронной оболочки, в которой происходит изменение числа электронов от одного в начале каждого периода до конфигураций из полностью заполненных внешних орбиталей — в конце периода (Ельяшевич, 1962).

Поскольку s -орбитали могут иметь не более двух электронов, возможны всего два сорта атомов, различающихся числом s -электронов: содержащие по одному или по два s -электрона соответственно. При $n=1$, т. е. в первом периоде Системы, эти два сорта атомов исчерпывают возможность перехода к полностью заполненной орбитали, который происходит от H с $1s^1$ -электроном к He с $1s^2$ -электронами. Поэтому в первом периоде находится всего два элемента — H (в начале периода) и He (в его конце).

При $n=2$, т. е. во 2-м периоде, атомы могут иметь не только s -, но и p -электроны (см. табл. 2). При этом сначала происходит заполнение $2s$ -орбитали до двух электронов (у Be) и лишь потом (у B) появляется первый $2p$ -электрон. Поскольку максимально возможное число p -электронов равно шести, то общее число элементов второго периода отвечает восьми — два (заполняется $2s$ -орбиталь) плюс шесть (постепенно увеличивается число p -электронов от одного у B до шести у Ne).

В следующем, 3-м, периоде ($n=3$) повторяется то же самое, и он так же, как и 2-й, имеет всего восемь элементов.

Элементы 1-го периода и каждые два первых элемента всех следующих периодов, у которых сначала появляется один ns -электрон, а затем ns^2 -электроны, называются s -элементами. Общее их число составляет 14 (семь периодов по два элемента в каждом).

Элементы, в которых происходит изменение числа p -электронов от одного до шести называются p -элементами. В каждом из периодов они составляют последние шесть элементов.

В 4-м периоде происходит заполнение не только внешних $4s$ - и $4p$ -орбиталей, но s - и p -элементы оказываются в нем разделены десятью элементами, в которых происходит заполнение $3d$ -орбиталей, оставшихся вакантными в элементах 3-го периода. При этом заполнение $3d$ -орбиталей происходит не с первого элемента 4-го периода (K), у которого появляется первым не $3d^1$ -, а $4s^1$ -электрон, а лишь после Ca , у которого сохраняется $3d$ -«дыра»* и достраивается $4s$ -орбиталь (поэтому K и Ca относятся к s -элементам), появляется Sc , приобретающий первый $3d^1$ -электрон (электронная формула Sc имеет вид $[Ar]3d^14s^2$ **) .

* На самом деле у K , Ca как и у Ne $3d$ -орбитали широко диффузные; то же относится к $4d$ - и $4f$ -орбиталям Kr , Rb и других элементов, имеющих nd -, nf -, ng -«дыры» или соответствующие внешние вакантные орбитали.

** «Ядро» соответствующего благородного газа выделяют в электронных формулах атомов не только квадратными, но также круглыми скобками или точкой с запятой. Так, для Sc иногда пишут $(Ar)3d^14s^2$ или $Ar; 3d^14s^2$.

Поскольку максимальное число d -электронов отвечает десяти, то (первый p -

лепа от символа элемента)

Таблица 5

ит не в
конкурен-
х атомов
 $1s^2$ после
строени-
- Zn ока-
орбитали:
строени-

равно не
в+шесть
олностью

ся $5s$ -ор-
орбитали
тами) и,
являю-
антными.
и в 4-м,
ого име-
лнены, а

превен-
их имеют
является
одит на
формулу

утствует,
его как
едставля-
он у La
ены, как
 d -элемен-
той, что
элементов
уже два
 $La 5d^1$ -
он, а от-
сутствие
, появле-
рацией и
, Dy , Ho ,
строением
строением
одоболоч-
итом 6-го
отвечаю-
е право-
ы.

он после
следует
число (от

предыдущих периодах, есте-
ственно, равно десяти, причем и в этом случае у некоторых из d -эле-

Таблица 5

Последовательность заполнения внешних электронных оболочек атомов по мере роста атомного номера (указан вверху слева от символа элемента)

Периоды	s-элементы; $ns^1 \rightarrow ns^2$																													
	^1H	^2He	p-элементы; $np^1 \rightarrow np^6$																											
1																														
2	^3Li	^4Be	^5B	^6C	^7N	^8O	^9F	^{10}Ne	d — элементы; $(n-1)d^1 (n-1)d^{10}$																					
3	^{11}Na	^{12}Mg	^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	^{18}Ar	1-я серия																					
4	^{19}K	^{20}Ca							^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn												
			^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	^{36}Kr	2-я серия																					
5	^{37}Rb	^{38}Sr							^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru	^{45}Rh	^{46}Pd	^{47}Ag	^{48}Cd												
			^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	^{54}Xe	f -элементы; $(n-2)f^0 (n-1)d^1 (n-2)f^{14}$ 4f-элементы (лантаноиды)																					
6	^{55}Cs	^{56}Ba	3-я серия										^{57}La	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb				
									^{71}Lu	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os	^{77}Ir	^{78}Pt	^{79}Au	^{80}Hg	5f-элементы (актиноиды)											
			^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn																						
7	^{87}Fr	^{88}Ra	4-я серия										^{89}Ac	^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm	^{97}Bk	^{98}Cf	^{99}Es	^{100}Fm	^{101}Md	^{102}No				
									^{103}Lr	^{104}Rf	^{105}Db																			
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IIIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIc	IVc	Vc	VIc	VIIc	IIc	VIIIc	IIIIc	IVc	VIc	VIIc	VIIIc	IIc	IIc
	Подгруппы																													

Поскольку максимальное число d -электронов отвечает десяти, то между Ca (последним s -элементом 4-го периода) и Ga (первым p -элементом) и появляется десять d -элементов (от Sc до Zn).

Однако увеличение числа $3d$ -электронов в них происходит не в виде арифметического ряда, а сложнее из-за энергетической конкуренции $3d$ - и $4s$ -состояний, проявляющейся в переходе у некоторых атомов одного $4s$ -электрона на $3d$ -орбиталь: у Cr ($3d^5 4s^1$ вместо $3d^4 4s^2$ после V со строением $3d^3 4s^2$) и Cu ($3d^{10} 4s^1$ вместо $3d^9 4s^2$ после Ni со строением $3d^8 4s^2$). Наконец, у последнего d -элемента 3-го периода — Zn оказываются полностью укомплектованными как $3d$ -, так и $4s$ -орбитали: $[Ar] 3d^{10} 4s^2$, после чего появляется первый p -элемент — Ga со строением $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$.

Общее число элементов в 4-м периоде, таким образом, равно не восьми, а восемнадцати: два s -элемента + десять d -элементов + шесть p -элементов. Период заканчивается криптоном, у которого полностью заполнены $4s$ - и $4p$ -орбитали, но вакантны $4d$ - и $4f$ -орбитали.

В 5-м периоде электронами снова превентивно заполняется $5s$ -орбиталь (у Rb и Sr, являющихся s -элементами), затем $4d$ -орбитали (элементы от Y до Cd включительно, являющиеся d -элементами) и, наконец, $5p$ -орбитали (элементы от In до Xe включительно, являющиеся p -элементами), тогда как $4f$ -орбитали остаются вакантными. Поэтому общее число элементов в 5-м периоде равно, как и в 4-м, восемнадцати. Пятый период оканчивается ксеноном, у которого имеется $4f$ -«дыра», тогда как $5s$ - и $5p$ -орбитали полностью заполнены, а $5d$ -, $5f$ - и $5g$ -орбитали свободны.

В 6-м периоде ($n=6$) сначала появляются s -элементы с превентивно формирующейся $6s$ -орбиталью (Cs и Ba), атомы которых имеют $4f$ -, $5d$ -, $5f$ - и $5g$ -«дыры». Затем идет La, у которого появляется первый $5d^1$ -электрон, и Ce, у которого $5d^1$ -электрон переходит на $4f$ -орбиталь, благодаря чему Ce имеет электронную формулу $[Xe] 4f^2 5d^0 6s^2$.

Поскольку у La появляется $5d^1$ -электрон, а $4f$ -электрон отсутствует, в настоящее время почти все исследователи рассматривают его как первый d -элемент 6-го периода. Однако подобный подход представляется недостаточно корректным. Дело в том, что $5d^1$ -электрон у La появляется не потому, что все предыдущие орбитали заполнены, как это имеет место у первых p -элементов и предыдущих первых d -элементов, а в результате конкуренции $5d$ - и $4f$ -состояний (подобной той, что отмечалась выше для Cr и Cu и известна у многих из d -элементов 2-й серии). Именно поэтому у Ce, следующего за La, имеется уже два $4f$ -электрона, тогда как $3d$ -электронов нет. Таким образом, у La $5d^1$ -электрон следует рассматривать как несостоявшийся $4f$ -электрон, а отнюдь не как первый $5d$ -электрон. Именно этим объясняется отсутствие $5d$ -электрона у следующих за Ce атомов Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, появление его лишь у Gd с энергетически выгодной $4f^7$ -конфигурацией и дальнейшее исчезновение его у следующих за Gd атомов Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Последний из названных элементов — Yb со строением $[Xe] 4f^{14} 5d^0 6s^2$ отличается от последнего s -элемента — Ba со строением $[Xe] 4f^0 5d^0 6s^2$ тем, что имеет полностью сформированную $4f$ -подоболочку. Поэтому именно Yb следует считать последним f -элементом 6-го периода, общее число которых (от La до Yb) составляет 14, отвечающее предельно возможному числу f -электронов. В этом случае правомочным становится и само название $4f$ -элементов — лантаноиды.

У Lu, следующего за Yb, появляется первый $5d^1$ -электрон после заполнения электронами $4f$ -орбиталей. Поэтому именно Lu и следует рассматривать как первый d -элемент 6-го периода. Общее их число (от Lu до Hg включительно) так же, как и в предыдущих периодах, естественно, равно десяти, причем и в этом случае у некоторых из d -эле-

ские
его п
химич
в кач
Систе
или н
но вт
У
ядра
мера,
мента
номер
элект
менен
фигур
перно
П
возмо
содер
 $n=1$,
вают
рый п
му в
риода
П
но и
нение
появл
число
перно
(посте
шести
В
так ж
Э
дующ
а зате
ставл
Э
одног
соста
В
орбита
элемен
шихся
 $3d$ -орб
у кото
у кото
тому
первы

сится к
или соо

«Ядро» соответствующего благородного газа выделяют в электронных формулах атомов не только квадратными, но также круглыми скобками или точкой с запятой. Так, для Sc иногда пишут $(Ar) 3d^1 4s^2$ или $Ar; 3d^1 4s^2$.

ментов (Pt и Au) наблюдается конкуренция между 5d- и 6s-состояниями.

Последний d-элемент 6-го периода Hg имеет строение $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, и несмотря на то, что в атомах Hg остаются незаполненными 5f- и 5g-орбитали, после него идут p-элементы (от Tl до Rn), в которых происходит заполнение 6p-орбиталей.

Из-за появления в 6-м периоде 4f-элементов общее число элементов в нем уже не 18, а 32: два s-элемента (Cs и Ba) + четырнадцать f-элементов (от La до Yb) + десять d-элементов (от Lu до Hg) + шесть p-элементов (от Tl до Rn).

Седьмой период незавершенный. Он содержит два s-элемента (Fr и Ra), четырнадцать 5f-элементов (от Ac до No) и пока известно всего три d-элемента (Lr, Ku и № 105), причем из девятнадцати названных элементов лишь шесть — Fr, Ra, Ac, Th, Pa и U — были известны в природе, а остальные получаются в результате ядерных реакций.

Говоря об элементах 7-го периода, следует отметить, что выделение первого и последнего из 5f-элементов и первого 6d-элемента в этом случае сделано по тому же принципу, что и для элементов 6-го периода. Так, Ac отнесен к 5f-элементам несмотря на то, что атомы его имеют строение $(\text{Rn})5f^0 6d^1 7s^2$, т. е. имеют по одному 5d¹-электрону, из-за чего его обычно рассматривают как d-элемент. Однако и в этом случае, как у La, 6d-электрон появляется не после заполнения 5f-орбиталей, а в результате энергетической конкуренции между 5f- и 6d-состояниями. В силу этой же причины атомы Th, следующего за Ac, также не имеют 5f-электронов, а имеют 6d²-электроны. Если отнести Ac к d-элементам, то следовало бы и Th относить также к d-элементам, считая его вторым после Ac, но этого, вопреки подобной логике, уже никто не делает. В то же время с учетом приведенной выше при рассмотрении границ 4f-элементов и места Ac аргументации, не остается никаких сомнений, что Th должен рассматриваться как 5f-элемент, не имеющий, однако, 5f-электронов из-за перехода их в силу энергетической выгоды в 6d-состояние. Подобная конкуренция 5f- и 6d-состояний наблюдается и у многих других 5f-элементов, объединяемых в актиноиды.

Таким образом, последним актиноидом следует считать нобелий, приобретающий полностью заполненную 5f-подоболочку: $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^0 7s^2$, а первым 6d-элементом — лоуренсий*, со строением $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^1 7s^2$.

Рассмотренные особенности усложнения электронного строения атомов (см. табл. 5) по мере увеличения атомного номера (Z) четко выявляют причины главной периодичности, выражающиеся в переходе от s-элемента с одним ns^1 -электроном, находящегося в начале каждого периода, к элементу с завершенными ns^2 - или $ns^2 np^6$ -орбиталями, заканчивающему каждый период. В то же время они проявляют внутреннюю периодичность, выражающуюся в строгой повторяемости строения в каждой из серий s-, p-, d- и f-элементов, периодичности их положения в Системе, также наглядно выраженной в табл. 5.

О месте H и He в Системе

Выше рассматривались закономерности изменения электронного строения атомов с увеличением атомного номера в рамках отдельных периодов, отвечающих рядам Д. И. Менделеева, позволившие показать

* Приведенные границы лантаноидов, актиноидов, начала 4d- и 5d-элементов опираются на решение этого вопроса физиками-спектроскопистами, основывающимися на систематике (см. с. 16) атомных спектров (Ельяшевич, 1960а, б, 1961, 1962; Фриш, 1963, Собельман, 1977), и авторитету которых в этом случае следует отдать предпочтение; они допускаются Шукаревым С. А. (1974), хотя и не отражены им в Системе.

суть главной и внутренней периодичности. В своей Системе Д. И. Менделеев объединял элементы в группы элементов-аналогов (см. рис. 10). Всего он выделил девять групп, начиная с нулевой, к которой относил благородные газы — He, Ne, Ar, Kr и Xe, и кончая восьмой, к которой относил триады Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Распределение элементов по группам Д. И. Менделеев производил по главному химическому признаку — их предельной валентности в тех или иных соединениях. По этому признаку благородные газы объединены в нулевую группу, так как в то время не было еще известно их соединений и их валентность принималась нулевой. Далее шла I группа, объединяющая одновалентные элементы — водород, щелочные металлы, Cu, Ag и Au, причем, подчеркивая различия между щелочными металлами и Cu, Ag, Au, Д. И. Менделеев помещал последние в правой части колонки, отвечающей группе, а остальные элементы (кроме H и Na) — в левой, отмечая тем самым различия между ними, которые позже стали трактоваться как различия между s- и d-элементами.

Тот же принцип был положен Д. И. Менделеевым и в архитектуру всех последующих групп до VII включительно.

В VIII группу Д. И. Менделеев объединял элементы, среди которых лишь часть иногда давала соединения, где бы эти элементы были восьмивалентными (типа OsO_4).

Исследование электронного строения атомов показало, что распределение элементов по группам соответствует предельному числу их валентных электронов (Ельяшевич, 1962), что еще раз подтвердило гениальность открытия Д. И. Менделеева. Эти же исследования показали принципиальное различие подгрупп, поскольку в a-подгруппы попали s- и p-элементы, в b-подгруппы — d-элементы; привели к переносу элементов нулевой группы, большинство из которых имеет внешние оболочки из восьми электронов, кроме He, имеющего всего два электрона, в VIIa-подгруппу; позволили понять причины расположения в VIIb-подгруппе триад Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt, в которых происходит изменение общего числа внешних электронов от восьми (у Fe, Ru и Os) до десяти, при восьми (Ni), девяти (Pt) и десяти (Pd) d-электронах.

При этом He попал в VIIa-подгруппу, поскольку по своим химическим свойствам он близок к остальным благородным газам, составляющим основную часть элементов этой подгруппы. Перенос He в VIIa-подгруппу вызвал в представлении многих исследователей и необходимость переноса H из Ia-подгруппы, куда его помещал Д. И. Менделеев, в VIIa-подгруппу, поскольку в ней находятся галогены, образующие анионы типа Hal^- , идентичные по валентности водороду в большинстве гидридов — H^- .

Таким образом, снова произошло смешение принципов размещения элементов в Системе, когда химические свойства стали преобладающим критерием по сравнению с особенностями строения атомов, которые, как уже отмечалось, должны являться главной основой для размещения элементов в Системе. При использовании же тех и других критериев одновременно с предпочтением то одного, то другого легко нарушается требование инвариантности положения элементов.

Нарушение требования инвариантности в случае H и He выражается в том, что иногда H помещают как в I, так и в VII группу, ставя символ элемента в скобки или давая его в одной из групп (чаще I) контурными буквами. Двойственную роль H иногда отмечают, например, тем, что помещают его в верху VII группы и от него ведут стрелку в I группу или делают широкой клетку для H, распространяя ее на все группы от I до VII включительно (Капустинский, 1951, 1953).

Все это и заставляет специально остановиться на месте H и He в Системе. Начать это удобнее с He. В связи с этим следует

напомнить, что в момент открытия Периодического закона ни гелий, ни другие благородные газы известны не были. Их открыли лишь на рубеже двух столетий. Учитывая же, что в то время строение атома было не известно и важнейшим признаком для отнесения элемента в ту или иную группу являлась валентность, «инертные газы» рассматривали как элементы с нулевой валентностью и поместили их в нулевую группу, которая начинала Систему.

Позже, как было сказано, эти элементы переместили в конец Системы, объединив их в VIIIa-подгруппу, куда по традиции попал и He, поскольку он относился к «инертным газам» и завершал первый период Системы, хотя имеет всего два, а не восемь электронов. Последнее противоречие стало особенно заметным, когда обнаружили целый ряд соединений «инертных газов», в том числе и те, в которых они имели валентность +8, что заставило предпочесть для них термин «благородные газы» (Соединения..., 1965). Больше того, стало совершенно очевидным, что He не только не может находиться в VIII группе, так как не может дать восьмивалентных соединений, но отличается от остальных газов этой подгруппы значительно большей инертностью.

Учитывая все сказанное, представляется единственно естественным место He в Системе — начало IIa-подгруппы, в которой ниже He располагаются Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra. Такое положение He согласуется с близостью его спектра и спектров указанных элементов и существенными отличиями их спектров от спектров других благородных газов (Ельяшевич, 1962; Фриш, 1963; Собельман, 1977), о чем речь шла выше (см. с. 16).

Начало IIa-подгруппы с He маркирует в Системе и своеобразную границу энергетической устойчивости ns^2 -орбиталей, являющуюся причиной образования неполновалентных катионов p -элементов, для которых характерны внешние заполненные ns^2 -орбитали (например, Tl^+ , Si^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , P^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} и т. п.), превентивного формирования ns^2 -орбиталей при сохранении в атомах d -, f - и g -«дыр».

В случае расположения He в IIa-подгруппе автоматически решается и вопрос о месте H — он не может быть нигде, кроме как в Ia-подгруппе, куда его всегда помещал Д. И. Менделеев. Такое положение H хорошо согласуется с тем, что он, как и остальные Ia-элементы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), чаще всего положительно одновалентен, хотя H⁺ отличается от остальных из них тем, что не имеет вовсе электронов, благодаря чему для него обычно не ионная, а ковалентная связь*.

В то же время H в отличие от остальных Ia-элементов может играть роль одновалентных анионов H⁻ (например, в гидридах). Именно по этой причине многие авторы, как отмечалось выше, помещали H в VIIa-подгруппу, элементы которой также образуют анионы $\dot{X}^-$. Однако наряду с этим все элементы VIIa-подгруппы дают и положительные катионы вплоть до катионов с групповой валентностью +7, которой никак не может быть у H.

Положение H и He в начале Ia- и IIa-подгрупп соответственно (см. табл. 5) полностью согласуется и с их положением среди остальных ns -элементов, поскольку оба они имеют $n=1$.

О месте f-элементов в Системе

В момент подготовки последнего варианта своей Системы (см. рис. 10) Д. И. Менделеев поместил в нее лишь три лантаноида — La, Ce, Yb и два актиноида — Th и U. В то же время, опираясь на Пе-

* Водород отличается от остальных Ia-элементов, образующих щелочные металлы, тем, что при нормальных условиях известен в газообразном состоянии. Однако теоретические расчеты показали, что при давлении около 2 млн. атм водород должен также переходить в металлическое состояние (Ахметов, 1975).

риодический закон, он предусмотрел места для тех из них, которые в то время еще не были достаточно хорошо изучены.

В исследовании химии лантаноидов особенно велика роль Б. Браунера (1902, 1928), которого Д. И. Менделеев ценил не только как крупного химика, но и как своего активного последователя по Периодическому закону (Каменоградская и др., 1969). Определяя место лантаноидов в Системе, Б. Браунер (1902, 1928) рассматривал их переходными от La к Ta. Учитывая характерность для лантаноидов трехвалентного состояния, Б. Браунер (1902) считал, что их следует помещать в III группу. Однако поскольку лантаноидов слишком много, он, сохраняя стройность остальной части Системы, вынес эти элементы в отдельную строку снизу от таблицы в виде своеобразного примечания (вставки).

Д. И. Менделеев, будучи знаком с таблицей Б. Браунера, не использовал этот подход в последнем своем варианте Системы (см. рис. 10), предпочитая не выделять лантаноиды отдельной строкой, а размещать их в единой с остальными элементами Системы, справедливо считая положение каждого элемента в Системе строго определенным.

В то же время вынос лантаноидов в отдельную строку был принят многими исследователями, поскольку разрешалась основная проблема — их большое число и трехвалентное состояние, согласно которому они относились к III группе (Коновалов, 1928). Этот же подход к лантаноидам сохранился и в большинстве современных, в том числе выходящих массовым тиражом, настенных и карманных изданий Системы (Спицын, 1963; Реми, 1963; Неницеску, 1968; Некрасов, 1973; Полинг, 1974; Периодическая система..., 1972, 1973, 1975; Эрдеи-Груз, 1976).

Вслед за выделением лантаноидов тот же принцип был положен и в основу выделения актиноидов, которые сейчас обычно выносятся за рамки таблицы и помещаются отдельной строкой под лантаноидами, хотя первоначально известные актиноиды — Th, U (Браунер, 1902; Коновалов, 1928), а затем также Ac, Pa, Np (Спицын, 1963) помещали не в этот ряд, а в отдельные группы Системы — Ac в III, Th — IV; Pa — V, U — VI, Np — VII. При этом ряд оставшихся актиноидов становился короче, и каждому элементу отводилась клетка произвольного размера, из-за чего симметрия в распределении актиноидов под лантаноидами нарушалась (Спицын, 1963). Предлагались и другие варианты, например, двойственное положение элементов от Ac до U в таблице — на местах в группах и в скобках — в ряду актиноидов, выносимых отдельной строкой под лантаноидами (Лапицкий и др., 1964).

Все подобные способы размещения f -элементов следует признать неудовлетворительными, так как они не отвечают требованию инвариантности положения элемента в Системе.

В то же время во всех развернутых формах Системы f -элементы естественно вписывались в них на вполне определенные места (Luder, 1943; Мурашов, 1949; Штандель, 1949; Gil Chaverri, 1953; Семишин, 1955; Eichinger, 1957; Longuet-Higgins, 1957; Ельяшевич, 1960a, б, 1961, 1962). То же относится к «экзотическим» ее формам типа цилиндрического (Scherer, 1949; Rise, 1956), циклического (Агафонин, 1952), спирального вариантов (Foster, 1949; Clark, 1950; Horie, 1954). При этом наряду с подгруппами a - и b -, к которым относили s -, p - и d -элементы соответственно, f -элементы относились иногда к c -подгруппам (Clark, 1950), что делалось и в некоторых полудлинных и коротких вариантах Системы (Emerson, 1944; Фаустов, 1949).

С рассматриваемой точки зрения особый интерес представляет место f -элементов именно в коротких вариантах Системы, тем более, что в настоящее время все больше исследователей, считаясь с принципом инвариантности, отказываются от выноса их в виде строчек примечаний, а помещают, как это делал и Д. И. Менделеев (см. рис. 10),

непосредственно в Систему (Григорович, 1966, 1969, 1970; Щукарев, 1970, 1974; Ахметов, 1975).

В определении места *f*-элементов в полудлинных и коротких вариантах Системы намечается несколько подходов.

Так, Дж. Редферн и Дж. Е. Салмон (Redfern, Salmon, 1962) разместили *f*-элементы двумя столбиками в IIIa-подгруппе, вниз от La и As для лантаноидов и актиноидов соответственно, указав в то же время стрелками связь по валентности с другими группами, где символы соответствующих элементов помещались в скобки. Эта часть их таблицы имеет следующий вид:

для лантаноидов (включая Lu):				для актиноидов:			
IIIa	IIIa	IVa	Va	IIIa	IVa	Va	VIa
	La			Ac			
	Ce ← — — — — — (Ce)			Th ← — — — — — (Th)			
	Pr ← — — — — — (Pr)			Pa ← — — — — — (Pa)			
	Nd ← — — — — — (Nd)			U ← — — — — — (U)			
	Pm			Np ← — — — — — (Np)			
(Sm) ↔ Sm				Pu ← — — — — — (Pu)			
(Eu) ↔ Eu				Am ← — — — — — (Am)			
	Gd			Cm			
	Tb			Bk ← — — — — — (Bk)			
	Dy						
	Ho						
	Er						
	Tm						
(Yb) ↔ Yb							
	Lu						

Подобный подход интересен, так как является прообразом отнесения *f*-элементов к определенным группам на основании валентности, но не строг, поскольку не согласуется с принципом инвариантности.

Наряду с этим имеется по крайней мере три других подхода к рассматриваемому вопросу, на которых следует специально остановиться.

Н. С. Ахметов (1975) помещает *f*-элементы в коротком варианте Системы (на первом форзаце книги) в строку вслед за La, увеличивая клетки для них так, что они не попадают ни в одну из групп. Такая вставка состоит из двенадцати элементов (включая La) и справа выходит далеко за привычный край VIIIb-подгруппы, куда Н. С. Ахметов помещает и *Ib*-элементы (в скобках, как это делал Д. И. Менделеев). Следующая строка начинается с Tm, который выходит за левый край Системы и вместе с Yb имеет клетку шире, чем Cs и Ba, находящиеся выше. Аналогичное размещение принято и для актиноидов, которые располагаются через ряд строго под лантаноидами.

Очевидно этот вариант следует признать неудачным, поскольку он не только не связывает *f*-элементы с отдельными группами Системы, но и нарушает строгую ее периодическую законность, делая неопределенными сами края Системы.

Более удачным следует признать вариант А. С. Щукарева (1970, 1974), который сдвигает лантаноиды (без La, но с Lu) и актиноиды (без Ac, но с Lr), выделяя в каждом из семейств по два подсемейства: в лантаноидах цериевые (от Ce до Gd) и тербиевые (от Tb до Lu), в актиноидах — ториевые (Th—Cm) и берклиевые (Bk—Lr) элементы соответственно. В то же время клетки для *f*-элементов шире, и они, как и у Н. С. Ахметова, оказываются вне групп. Не говоря о недостатках подобного размещения, разобранным выше, необходимо отметить, что оно противоречит и естественному (по свойствам) разделению каждого из семейств *f*-элементов. Так, еще Д. И. Менделеев делил лантаноиды на церитовые (от La до Eu) и гадолиниевые (Gd и остальные) редкие земли, что отвечает и делению лантаноидов на цериевые (легкие) и иттриевые (тяжелые) элементы (Браунер, 1902,

Таблица 6

Распределение валентных электронов у *f*-элементов

Валентные электроны	Подгруппа															
	IIc				IVc				Vc				VIc			
	IIlc		IIlc		IVlc		IVlc		Vlc		Vlc		VIlc		VIlc	
	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁	c ₂	c ₁
ns	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(n-1)d	0	0	0	1	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1	0	0
(n-2)f	7	14	7	0	7	14	7	0	7	14	7	0	7	14	7	0
Валентность (по-ложительная)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4				4				4				4			
	[5]				[5]				[5]				[5]			
	[6]				[6]				[6]				[6]			

Примечание. Жирным выделена наиболее характерная валентность, в круглых скобках — редкая или итоговая установленная, в квадратных — соединения легко разлагаются.

1928), принятому в настоящее время (Зеликман, 1963; Тейлор, Дарби, 1974) и сделанному с учетом всей совокупности их свойств. То же следует сказать и об актиноидах, делящихся на легкие — от Ас до Ам (ураниды) и тяжелые (кюриды) — Сп—No (Джуа, 1975). Более того, если «размазанное» положение вне групп лантанондов еще можно как-то оправдать, то это совсем не подходит для актиноидов, особенно первых шести, поскольку они известны и в виде полновалентных катионов.

В связи с этим наиболее приемлемым представляется подход к систематике f -элементов В. К. Григоровича (1966, 1969, 1970), кладущего в ее основу: 1) строение заполняющихся электронных орбиталей атомов; 2) двойную периодичность f -элементов с переходом от элементов с $(n-2)f^{0-6}$ к $(n-2)f^{7-14}$ -электронами; 3) валентность элементов в соединениях (табл. 6). Это позволяет В. К. Григоровичу объединить f -элементы в семь s -подгрупп (от IIc до VIIIc включительно)*.

Рассмотрение особенностей распределения f -элементов по s -подгруппам следует начинать с IIc-подгруппы, в которую попадают первые f -элементы с $(n-2)f^0(n-1)d^1ns^2$ -электронами (La и Ac) и седьмые — Gd и Cm с $(n-2)f^7(n-1)d^1ns^2$ -электронами, т. е. те f -элементы, которые имеют по три валентных электрона при отсутствии f -электронов или при устойчивой конфигурации $(n-2)f^7$. Далее номер группы отвечает числу $(n-2)f(n-1)dns^2$ -электронов сверх нуля (La—Sm; Ac—Pu) или сверх семи — $(n-2)f^7$ (Gd—Tm; Cm—Md). Последние f -элементы в каждом из подсемейств — Eu; Yb; Am и No, имеющие полузавершенные или завершенные f -орбитали и по два ns^2 -электрона, выделены в IIc-подгруппу.

Описанная систематика, таким образом, строго отвечает изменению электронного строения атомов, но может вызвать определенные недоумения из-за несоответствия в большинстве случаев реальной валентности групповой. Для выяснения этого «противоречия» необходимы данные, излагаемые в следующей главе, поэтому к нему вернемся ниже.

Система, отражающая инвариантность положения каждого из элементов

Все изложенное позволяет дать единую Систему элементов, используя наиболее распространенный ее короткий вариант, разместив в нем и все f -элементы (табл. 7). В этом варианте Системы в каждой из групп выделяются подгруппы — a (включают s - или p -элементы), b (d -элементы) и c (f -элементы). В то же время он не позволяет выразить ряд других важнейших особенностей элементов, более тонко определяющих их сходство или различия. Для этого надо исследовать изменения физических свойств атомов по мере роста атомного номера и прежде всего тех из них, которые определяют энергетические характеристики валентных электронов, от чего зависит форма участия элемента в соединении, тип химической связи в нем, ее прочность и другие важнейшие свойства веществ.

* В табл. 6 каждая из s -подгрупп делится в свою очередь на две малых — s_1 и s_2 , объединяющих лантанонды и актиноиды соответственно, о чем подробнее речь идет в следующей главе. Кроме того, в нее в соответствии со сказанным ранее помещены La и Ac и исключены Lu и Lr.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ

Название этой главы условно, поскольку в ней рассматриваются, с одной стороны, физические свойства атомов, которые непосредственно измеряются экспериментально — потенциалы ионизации, сродство к электрону, с другой — теоретически рассчитанные величины орбитальных радиусов. Кроме того, непрерывно производится сопоставление одних величин с другими. Подобный подход оправдывается тем, что величины радиусов свободных атомов и ионов в настоящее время еще не могут определять экспериментально с достаточной точностью. Использование же вместо этих значений атомных объемов, равных частному от деления атомного веса на плотность соответствующего простого ве-

период	группа	группы	
		a	b
1	1	H водород	1.0079
2	2	Li литий	6.941
3	3	Na натрий	22.98977
4	4	K калий	39.098
5	5	Rb рубидий	85.4678
6	6	Cs цезий	132.9054
7	7	Fr франций	(223)
8	8		
9	9		
10	10		
11	11		
12	12		
13	13		
14	14		
15	15		
16	16		
17	17		
18	18		

Электронная плотность в атоме рассчитывается на основании того или иного приближения квантовой механики, и вычисленная величина орбитального атомного или ионного радиуса в определенной степени связана с используемым методом расчета. Поэтому орбитальные атомные и ионные радиусы нельзя абсолютизировать. В то же время их масштабные соотношения правильно передают общие закономерности электронного строения атомов, их зависимости, например, от квантовых

довиков, различия атомные ную не

лентный. Таким прежде атомов и оды, по-е того, любой ом уда-

расчет адиусом элект-ающей, главных орби-адиуса-распро-мум их-вующих ем, чем ьшается овными элект-

ый или ответст-

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА с выделением отдельных подгрупп (a, b, c)

Таблица 7

периоды	ряды	группы																периодическая система элементов д.и.менделеева																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		I								II								с выделением отдельных подгрупп (a,b,c)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		a	b	a	c	b				a	c	b																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												

В КВАДРАТАХ-ЭЛЕМЕНТЫ, ИМЕЮЩИЕ ОРИЕНТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ МЕНЬШЕ СВОИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПО ПОДГРУППАМ ИЗ-ЗА ЛАНТАНОИДНОГО СЖАТИЯ.

В СПЛОШНЫХ КРУЖКАХ-ЭЛЕМЕНТЫ, КАЙНОСИММЕТРИКИ; ОСТАЛЬНЫЕ-НЕКАЙНОСИММЕТРИКИ.

В ПУНКТИРНЫХ КРУЖКАХ-ЭЛЕМЕНТЫ, ДАЮЩИЕ КАЙНОСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛНОВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВЕДЕННЫЕ В КРУГЛЫХ СКОБКАХ, НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ОБЩЕПРИНЯТЫМИ.

ПРЯМЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ СИМВОЛЫ S-ЭЛЕМЕНТОВ

НАКЛОННЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{1-3} , d^{1-5} , f^{1-7} ЭЛЕКТРОНАМИ.

ЖИРНЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{4-6} , d^{6-10} , f^{7-14} ЭЛЕКТРОНАМИ.

АТОМНЫЕ МАССЫ ПРИВЕДЕНЫ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ ТАБЛИЦЕ 1973 ГОДА.

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ ПРИВЕДЕНЫ МАССОВЫЕ ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ.

s-элементы } (a-подгруппы)
 d-элементы (b-подгруппы)
p-элементы } (c-подгруппы)
 f-элементы (c-подгруппы)

1928), принятому в настоящее время (Зеликман, 1963; Тейлор, Дарби, 1974) и сделанному с учетом всей совокупности их свойств. То же следует сказать и об актиноидах, делящихся на легкие — от Ac до Am (ураниды) и тяжелые (кюриды) — Cm—No (Джуа, 1975). Более того, если «размазанное» положение вне групп лантаноидов еще можно как-то оправдать, то это совсем не подходит для актиноидов, особенно первых шести, поскольку они известны и в виде полновалентных катионов.

В связи с этим наиболее приемлемым представляется подход к систематике f -элементов В. К. Григоровича (1966, 1969, 1970), кладущего в ее основу: 1) строение заполняющихся электронных орбиталей атомов; 2) двойную периодичность f -элементов с переходом от элементов с $(n-2)f^{0-6}$ к $(n-2)f^{7-14}$ -электронами; 3) валентность элементов в соединениях (табл. 6). Это позволяет В. К. Григоровичу объединить f -элементы в семь s -подгрупп (от IIc до VIIIc включительно)*.

Рассмотрение особенностей распределения f -элементов по s -подгруппам следует начинать с IIIc-подгруппы, в которую попадают первые f -элементы с $(n-2)f^0$ ($n-1)d^1ns^2$).

мые — Gd и Sm, которые имеют или при устойчивом состоянии число f -электронов, или сверхсемь в каждом из известных или предполагаемых IIIc-подгрупп.

Описанная электронная структура объяснения из-за негрупповой. Для излагаемые в

Все изложив, учитывая наиболее важные и все f -элементы выделяются по (ты) и с (f -элементы) и с (f -элементы) других важнейших сходство или различия в физических свойствах из них, которые из электронов тип химического вещества.

* В табл. 6 каждая из s -подгрупп делится в свою очередь на две малых — s_1 и s_2 , объединяющих лантаноиды и актиноиды соответственно, о чем подробнее речь идет в следующей главе. Кроме того, в нее в соответствии со сказанным ранее помещены La и Ac и исключены Lu и Lr.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ

Название этой главы условно, поскольку в ней рассматриваются, с одной стороны, физические свойства атомов, которые непосредственно измеряются экспериментально — потенциалы ионизации, сродство к электрону, с другой — теоретически рассчитанные величины орбитальных радиусов. Кроме того, непрерывно производится сопоставление одних величин с другими. Подобный подход оправдывается тем, что величины радиусов свободных атомов и ионов в настоящее время еще не могут определяться экспериментально с достаточной точностью. Использование же вместо этих значений атомных объемов, равных частному от деления атомного веса на плотность соответствующего простого вещества, как это очень часто делается, вызывает возражения (Годовиков, 1978), поскольку при определении последних не учитываются различия в химической связи и структурах простых веществ. Поэтому атомные объемы могут характеризовать лишь простые вещества, а отнюдь не свободные атомы и тем более ионы.

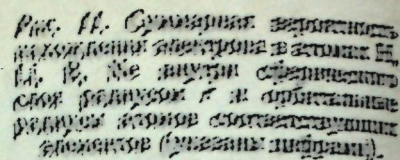
§ 1. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

В самом общем виде ясно, что чем ближе находится валентный электрон к ядру атома, тем прочнее он удерживается в атоме. Таким образом, для оценки силы связи валентных электронов с ядром прежде всего представляется целесообразным использовать радиусы атомов и ионов в свободном состоянии. Однако экспериментальные методы, позволяющие определить эти величины, пока не разработаны. Более того, согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке вокруг ядра атома как внутри него, так и на значительном удалении. Поэтому границы атомов расплывчаты, неопределенны.

В то же время квантовая механика позволяет произвести расчет вероятности нахождения электрона внутри сферического слоя радиусом r , построить схематические кривые радиального распределения электронной плотности, получить фигуры с поверхностью, ограничивающей, например, 95% плотности распределения электронов. Радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов отдельных орбиталей (см с. 6) атомов и ионов называются их *орбитальными радиусами*. Орбитальный радиус ни в коей мере не определяет границ распространения электронов рассматриваемой орбитали, а лишь максимум их электронной плотности. Вероятность пребывания соответствующих электронов за максимумом, т. е. на расстоянии от ядра большем, чем орбитальный радиус, вполне значима, хотя и очень быстро уменьшается (рис. 11). Поэтому орбитальные радиусы являются как бы основными (скелетными) радиусами и за их пределами находятся «хвосты» электронной плотности соответствующих орбиталей.

Радиус внешней орбитали атома или иона определяет *атомный* или *ионный орбитальный радиус*, обозначаемые как r_{orb} и r_{orb}^{n+} соответственно.

Электронная плотность в атоме рассчитывается на основании того или иного приближения квантовой механики, и вычисленная величина орбитального атомного или ионного радиуса в определенной степени связана с используемым методом расчета. Поэтому орбитальные атомные и ионные радиусы нельзя абсолютизировать. В то же время их масштабные соотношения правильно передают общие закономерности электронного строения атомов, их зависимости, например, от квантовых



Анализ изменения величин орбитальных атомных радиусов ($r_{\text{оп}}$) по мере увеличения атомного номера (Z) позволяет установить (рис. 12) следующие прерывисто-периодические закономерности их изменения (Годовников, 1977д, е):

Таблица 8

Периоды															
1		2		3		4		5		6				7	
Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.	Эле- мент	г. а. р.
H	0,529	Li	1,586	Na	1,713	K	2,162	Rb	2,287	Cs	2,518			Fr	2,447
He	0,291	Be	1,040	Mg	1,279	Ca	1,690	Sr	1,835	Ba	2,050			Ra	2,042
						Sc	1,570	Y	1,693	La	1,915	Lu	1,553	Ac	1,895
						Ti	1,477	Zr	1,593	Ce	1,978	Hf	1,476	Th	1,788
						V	1,401	Nb	1,589	Pr	1,942	Ta	1,413	Pa	1,804
						Cr	1,453	Mo	1,520	Nd	1,912	W	1,350	U	1,775
						Mn	1,278	Tc	1,391	Pm	1,882	Re	1,310	Np	1,741
						Fe	1,227	Ru	1,410	Sm	1,854	Os	1,265	Pu	1,784
						Co	1,181	Rh	1,354	Eu	1,826	Ir	1,227	Am	1,757
						Ni	1,139	Pd	0,567	Gd	1,713	Pt	1,221	Cm	1,657
						Cu	1,191	Ag	1,285	Tb	1,775	Au	1,187	Bk	1,626
						Zn	1,065	Cd	1,184	Dy	1,750	Hg	1,126	Cf	1,598
										Ho	1,727			Es	1,576
		B	0,776	Al	1,312	Ga	1,254	In	1,382	Er	1,703	Tl	1,319	Fm	1,557
		C	0,620	Si	1,068	Ge	1,090	Sn	1,240	Fm	1,681	Pb	1,215	Md	1,527
		N	0,521	P	0,919	As	1,001	Sb	1,193	Yb	1,658	Bi	1,295	No	1,581
		O	0,450	S	0,810	Se	0,918	Te	1,111			Po	1,212		
		F	0,396	Cl	0,725	Br	0,851	I	1,044			At	1,146		
		Ne	0,354	Ar	0,659	K	0,795	Xe	0,986			Rn	1,090		

Орбитальные радиусы (радиусы внешних орбиталей) катионов — r_{orb}^{n+} (в Å)

Примечания. 1. Все величины приведены по Дж. Т. Веберу и Д. Т. Кроммеру (Weber, Stotter, 1965); 2. В скобки взяты величины радиусов внешних орбитальных слоев.

Величины обратных орбитальных радиусов атомов (η)

Периоды															
1		2		3		4		5		6		7			
Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η	Эле-мент	η
H	1,000	Li	0,333	Na	0,308	K	0,244	Rb	0,231	Cs	0,210			Fr	0,216
He	1,818	Be	0,508	Mg	0,413	Ca	0,313	Sr	0,288	Ba	0,256			Ra	0,259
						Sc	0,337	Y	0,312	La*	0,276			Ac	0,279
						Ti	0,358	Zr	0,332	Hf	0,358	Ce*	0,267	Th	0,296
						V	0,377	Nb	0,332	Ta	0,374	Pr	0,272	Pa	0,293
						Cr	0,364	Mo	0,348	W	0,389	Nd	0,277	U	0,298
						Mn	0,413	Tc	0,380	Re	0,404	Pm	0,280	Np	0,304
						Fe	0,431	Ru	0,375	Os	0,418	Sm	0,285	Pu	0,296
						Co	0,447	Rh	0,387	Ir	0,431	Eu	0,290	Am	0,301
						Ni	0,464	Pd	0,933	Pt	0,433	Gd	0,309	Cm	0,320
												Tb	0,298	Bk	0,325
						Cu	0,444	Ag	0,411	Au	0,445	Dy	0,302	Cf	0,331
						Zn	0,497	Cd	0,446	Hg	0,470	Ho	0,306	Es	0,335
												Er	0,310	Fm	0,340
		B	0,682	Al	0,403	Ga	0,421	In	0,383	Tl	0,401	Tm	0,314	Md	0,346
		C	0,852	Si	0,495	Ge	0,485	Sn	0,426	Pb	0,435	Yb	0,319	No	0,335
		N	1,015	P	0,575	As	0,528	Sb	0,443	Bi	0,408	Lu	0,341		
		O	1,175	S	0,653	Se	0,576	Te	0,476	Po	0,436				
		F	1,335	Cl	0,729	Br	0,621	I	0,506	At	0,462				
		Ne	1,495	Ar	0,803	Kr	0,665	Xe	0,536	Rn	0,485				

Близкую к описанной зависимость $r_{орб}$ от Z имеют элементы IVa-подгруппы. Затем при переходе от IVa- к VIIa-подгруппе эта зависимость все больше приближается к линейно возрастающей от p -элементов 3-го к p -элементам 6-го периода. При переходе от элементов 2-го к элементам 3-го периода в каждой из a -подгрупп эти зависимости носят существенно иной характер: $r_{орб}$ резко растет от элементов 2-го к элементам 3-го периода.

Иные закономерности изменений $r_{орб}$ от Z обнаруживают d -элементы, объединяющиеся b -подгруппами. В этом случае наблюдается небольшое увеличение $r_{орб}$ при переходе от элемента 4-го к элементу 5-го периода и резкое уменьшение $r_{орб}$ при переходе к соответствующему d -элементу 6-го периода, связанное с лантаноидным сжатием.

Теоретически рассчитаны орбитальные радиусы как нейтральных атомов, так и ионов. При этом оказывается, что полновалентные* катионы имеют орбитальные радиусы, практически совпадающие с радиусами предвнешней полностью сформированной благородногазовой электронной оболочки (см. рис. 12). Изменение орбитальных радиусов полновалентных катионов по мере увеличения Z в каждом периоде

* Полновалентными катионами называются катионы с групповой валентностью, например C^{4+} , N^{5+} , Si^{4+} , P^{5+} , Mn^{7+} и т. д., т. е. валентностью, отвечающей номеру группы в отличие от неполновалентных катионов с более низкой валентностью, например, C^{2+} , N^{3+} , P^{3+} , Mn^{2+} и т. д., или экстравалентных катионов типа Cu^{2+} , Au^{3+} и т. п., с валентностью, превышающей групповой номер.

штабах графика становится совсем небольшим, в чем сказывается усиление экранирующего влияния возрастающего числа промежуточных электронов при переходе от 1-й серии d -элементов (Sc—Zn) ко 2-й (Y—Cd) и, наконец, к 3-й (Lu—Hg).

Переходами $ns^1 \rightarrow ns^2$ объясняется сокращение радиусов для пар Cr—Mn, Cu—Zn, Ag—Cd, Au—Hg.

Вторичная периодичность этого типа в случае лантаноидов приводит также к двум кривым. Верхняя из них отвечает лантаноидам без $(n-1)d$ -электронов (Ce—Yb); на нижней лежат элементы с $5d^1$ -электроном — La и Gd, а на ее продолжении — первый d -элемент — Lu. Так же, как и в случае переходов $ns^1 \rightarrow ns^2$ у d -элементов, для лантаноидов уменьшение орбитальных радиусов отвечает переходам $5d^0 \rightarrow 5d^1$ -пар La—Ce, Sm—Gd, Yb—(Lu).

Аналогичные причины приводят к двум параллельным кривым изменения орбитальных радиусов с ростом Z для актиноидов: верхняя кривая с $6d^0$ -электронами (Pu—No), нижняя с $6d^1$ -электронами (Ac—Md). По этой же причине Th с $6d^2$ -электронами отличается уменьшением радиуса. Оно же проявляется при переходах электронов $6d^0 \rightarrow 6d^1$ (Am—Cm), $6d^1 \rightarrow 6d^2$ (Ac—Th).

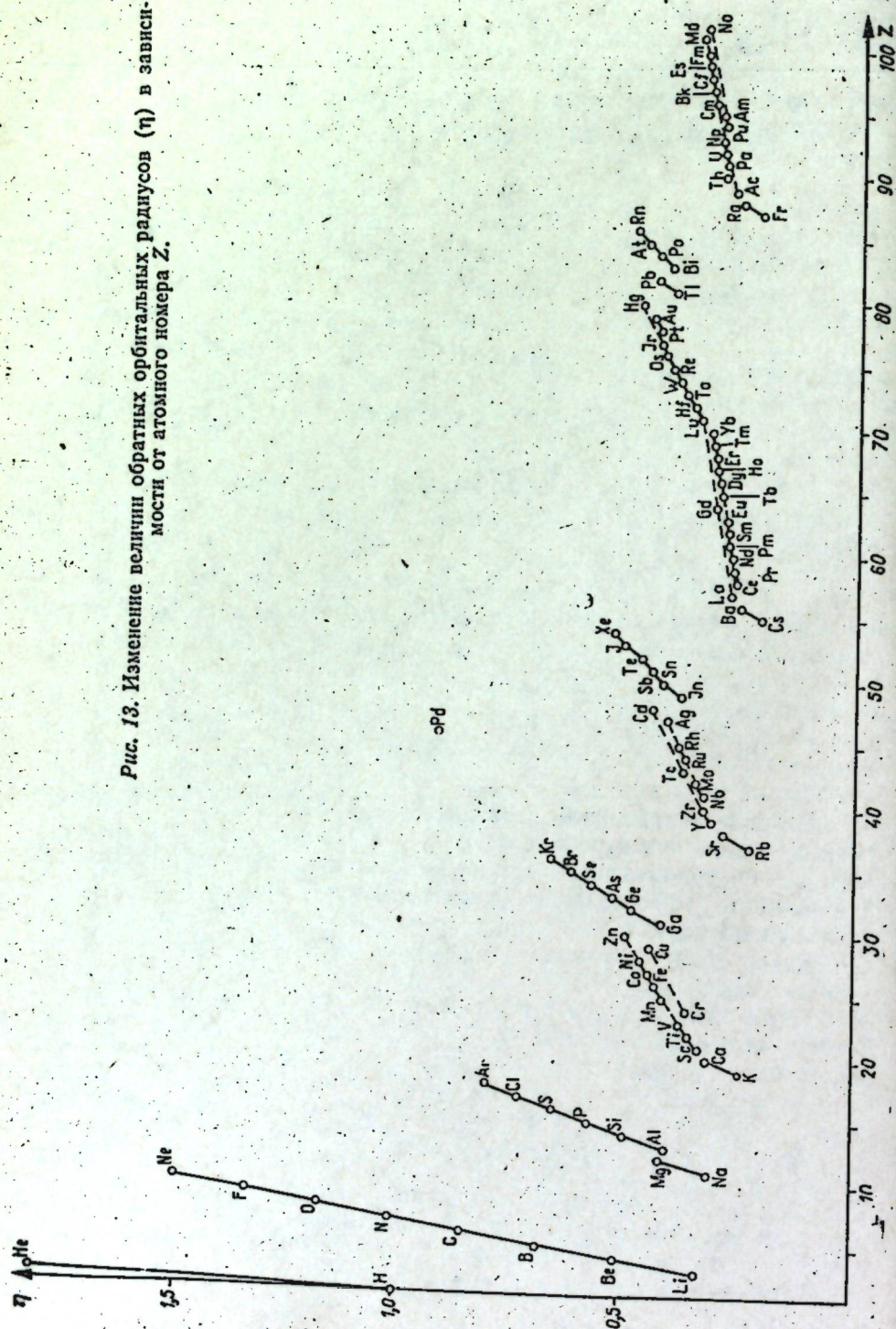
Изменения величин орбитальных радиусов по мере увеличения атомного номера (Z) чутко реагируют и на переходы от элементов с p^{1-3} , d^{1-5} , f^{1-7} к элементам с p^{4-6} , d^{6-10} , f^{7-14} -орбиталями, выражая вторичную (двойную) периодичность следующего типа. Эти зависимости трудно обнаружить на рассмотренном графике, но они выявляются, если анализировать изменения первых потенциалов ионизации и сродства к электрону, или величин обратных орбитальных радиусов $\eta = 0,529/r_{орб}$ (табл. 10, рис. 13), от атомного номера Z (Годовиков, 1977а).

Вторичная периодичность третьего типа выражается в изменении орбитальных радиусов атомов с увеличением Z в пределах отдельных подгрупп Системы. Так, для Ia-подгруппы происходит резкое увеличение $r_{орб}$ при переходе от H к Li, связанное с появлением экранирующих $1s^2$ -электронов у Li, отсутствующих у H. Значительно менее резко $r_{орб}$ возрастает от Li ($1s^2$ -экранирующие электроны) к Na ($1s^2 2s^2 2p^6$ -экранирующие электроны). Поэтому на рис. 12 $r_{орб}$ Na лежит не на продолжении прямой H—Li, а резко вправо от нее. Точно также $r_{орб}$ K оказывается не на продолжении прямой Li—Na, а значительно выше, так как переход Na—K отвечает резкому увеличению $r_{орб}$ из-за принципиально иной схемы экранирования: $1s^2 2s^2 2p^6$ у Na и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ у K, т. е. появлению у K d -«дыры». Величины $r_{орб}$ K, Rb и Cs, имеющих аналогичное электронное строение предвнешнего слоя (с d -«дырой»), лежат почти на одной прямой. В то же время $r_{орб}$ Fr, первого элемента после f -сжатия, не больше, а даже несколько меньше $r_{орб}$ предшественника по подгруппе — Cs и обе величины оказываются довольно близкими (2,518 и 2,447 Å у Cs и Fr соответственно).

Подобные же причины объясняют ломаную зависимость $r_{орб}$ — Z для IIa-подгруппы с резким отличием от остальных элементов $r_{орб}$ He и перегибами на Mg, Ca, почти прямую, соединяющую Ca—Sr—Ba, и отклонение вниз для Ra (см. рис. 12) при очень близких $r_{орб}$ Ba и Ra (2,060 и 2,042 Å).

Иным закономерностям подчиняется изменение $r_{орб}$ от Z для IIIa-элементов. Здесь $r_{орб}$ резко увеличивается от B к Al из-за изменения схемы экранирования. При переходе же от Al к Ga $r_{орб}$ не увеличивается, а уменьшается, так как Ga является первым p -элементом после предшествующего ему d -сжатия. От Ga к In $r_{орб}$ возрастает примерно так же, как от Ca к Sr, а затем заметно падает у Tl из-за f -сжатия лантаноидов, предшествующих d -элементам 6-го периода.

Рис. 13. Изменение величин обратных орбитальных радиусов (η) в зависимости от атомного номера Z .



происходит плавно, и практически эти изменения подчиняются единой функциональной зависимости — своей для s -, p -, d - и f -элементов каждого периода соответственно. Иногда, гиперболы, связывающие точки s - и p -элементов, сливаются в единую кривую, в других случаях отмечаются разрывы и ступеньки, особенно характерные при переходе к d - и f -элементам и от них к p - и d -элементам.

Близки к орбитальным радиусам полновалентных ионов и радиусы катионов d -элементов с неполной или большей, чем групповая, валентностью — V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В то же время радиусы неполновалентных катионов p -элементов с укомплектованными 18-электронными оболочками (только с p -валентными электронами — As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} ; Hg^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) значительно превышают указанные, хотя они и заметно меньше орбитальных атомных радиусов.

Особо следует отметить, что орбитальные радиусы анионов Bg^- , I^- очень близки к орбитальным радиусам атомов, а радиус F^- даже несколько меньше, и лишь радиус Cl^- немного выше радиуса Cl^0 . Это можно объяснить тем, что дополнительные электроны в подобных анионах попадают на почти сформированные p -подоболочки.

Все приведенные данные показывают, насколько чувствительны величины r_{orb} (или η) к особенностям электронного строения атомов — практически они реагируют на мельчайшие подобные детали, известные в настоящее время.

§ 2. КАЙНО- И НЕКАЙНОСИММЕТРИЧНЫЕ ОРБИТАЛИ И ЭЛЕКТРОНЫ

Расчет орбитальных радиусов выявил ряд важных обстоятельств. Так, если рассмотреть величины орбитальных радиусов серии орбиталей с одинаковым значением побочного квантового числа l , отличающихся лишь по значению главного квантового числа n , минимальный радиус будут иметь естественно орбитали с минимальным значением n . При этом, например, s -орбитали ($l=0$) при $n=1$ будут иметь лишь один максимум электронной плотности, тогда как увеличение n приведет к орбитальным, на кривых радиального распределения электронной плотности которых, кроме главного (внешнего), появятся дополнительные внутренние (расположенные ближе к ядру) максимумы. Так, для $2s$ -орбитали дополнительный внутренний максимум будет располагаться близко к максимуму $1s$ -орбитали, для $3s$ -орбитали внутренних максимумов окажется два — вблизи максимумов $1s$ - и $2s$ -орбиталей и т. д. Легко видеть, что число таких внутренних максимумов для ns -орбиталей равно величине $n-1$.

Описанные особенности в распределении максимумов электронной плотности характерны не только для s -, но и для p -, d -, f -орбиталей и любых других, но в этом случае орбиталями без внутренних максимумов являются, например, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -орбиталями, так как при меньших значениях n подобных орбиталей вообще нет.

Итак, каждая из орбиталей без внутренних максимумов ($1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ - и т. п. орбитали) является первой в ряду орбиталей с величиной l , увеличивающейся на единицу по мере возрастания значения n . Общим свойством таких орбиталей будет то, что сумма их первых двух квантовых чисел $n+l$ отвечает натуральному ряду нечетных чисел, а именно 1 (для $1s$; $n=1$, $l=0$), 3 (для $2p$; $n=2$, $l=1$), 5 (для $3d$; $n=3$, $l=2$), 7 (для $4f$; $n=4$, $l=3$) и т. д. Подобные орбитали называют *кайносимметричными*, а соответствующие электроны *кайносимметриками**, в отличие от остальных s -, p -, d -, f - и т. д. орбиталей

* От греческого «кайнос» — новый, так как кайносимметрики являются первыми (новыми) среди s -, p -, d -, f - и т. д. электронов соответственно. Эти термины приняты в 1969 г. на Международном юбилейном Менделеевском съезде (Шукарев, 1974).

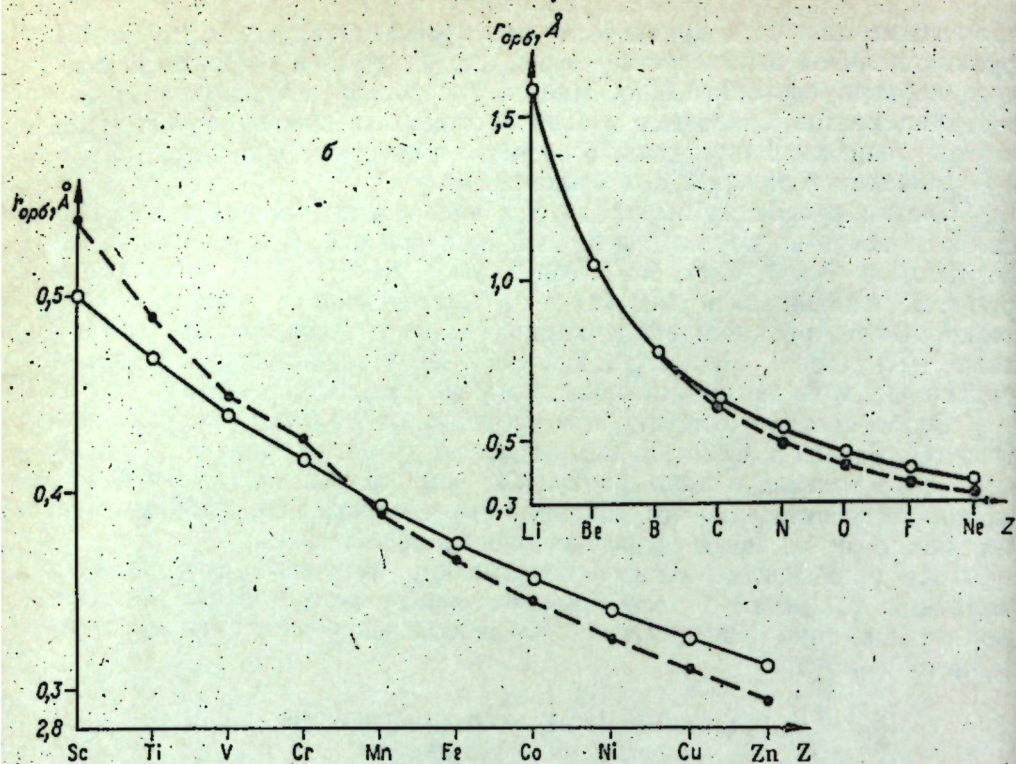


Рис. 14. Изменение величин орбитальных радиусов кайносимметричных (штрих) и некайнносимметричных (сплошные линии) орбиталей: а — для 2s-орбиталей — сплошная линия, для 2p-орбиталей — штриховая; б — для 3s-орбиталей — сплошная линия, для 3p-орбиталей — штриховая.

с большими n , имеющими наряду с внешним (главным) внутренние максимумы; такие орбитали называют *некайнносимметричными*, а электроны *некайнносимметристами*.

Кайносимметричные орбитали отличаются от некайнносимметричных еще тем, что их орбитальные радиусы могут быть меньше орбитальных радиусов орбиталей с тем же главным квантовым числом n , но меньшей величиной l . Так, если сопоставить орбитальные радиусы кайносимметричных 2p-орбиталей элементов 2-го периода и 2s-орбиталей этих же элементов, то можно видеть, что у В орбитальный радиус 2p-орбитали (0,776 Å) лишь немного больше, чем у 2s-орбитали (0,769 Å), а начиная с С и до Ne орбитальные радиусы 2p-орбиталей заметно меньше, чем 2s-орбиталей (рис. 14, а).

Иная картина наблюдается у атомов 1-й серии d-элементов (рис. 14, б). В этом случае орбитальный радиус 3d-орбиталей сначала оказывается больше радиуса 3p-орбиталей, особенно у первого элемента этой серии — Sc. Затем разность между ними постепенно уменьшается вплоть до Cr, а у Mn, имеющего устойчивую согласно правилам Хунда 3d⁵-конфигурацию, радиус 3d-орбиталей уже не выше, а несколько ниже, чем 3p-орбиталей; далее от Mn до Zn эти различия увеличиваются.

Таким образом, важнейшими из отличий кайносимметричных электронов от некайнносимметричных являются:

1. Наличие у кайносимметричных электронов единственного максимума электронной плотности.
2. Более близкое расположение кайносимметричных электронов к ядру, что обуславливает их более сильную связь с ядром.

3. Радиус кайносимметричных орбиталей у некоторых атомов меньше по сравнению с орбиталями, имеющими величину l на единицу меньше.

Последняя особенность кайносимметричных орбиталей приводит к специфическому эффекту их обратного экранирования, на чем следует остановиться подробнее.

§ 3. ЭФФЕКТ ОБРАТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Говоря о силе связи электронов с ядром, следует иметь в виду, что электроны, особенно внешние, являющиеся валентными и участвующие в образовании химической связи, в многоэлектронных атомах находятся не только под действием сил притяжения их к ядру, но и сложных сил взаимодействия электронов друг с другом, выражающихся в их отталкивании и учитывающихся, например, энергией корреляции (Шукарев, 1974).

Отталкивание электронами друг друга проявляется даже в двух-электронном атоме He. Это приводит к тому, что, несмотря на наличие у обоих электронов в атоме He трех одинаковых квантовых чисел — n , l и m , отрыв первого из них, на который действуют не только силы притяжения к ядру, но и силы отталкивания его вторым электроном, требует значительно меньше энергии (24, 59 эВ), чем второго (54, 42 эВ). В еще большей мере подобные эффекты проявляются в многоэлектронных атомах, в которых связь валентного электрона с ядром ослабляется не только в результате взаимодействия его с электронами той же орбитали, подоболочки, оболочки, но и в результате экранирования от него ядра электронами более глубоких оболочек.

Все это привело к введению понятия эффективного заряда ядра Z^* , который меньше полного заряда ядра на некоторую величину, называемую *числом* (чаще *константой*) *экранирования* — $\sigma: Z^* = Z - \sigma$ Slater, 1960; Clementi, Raimondi, 1963; Бацанов, Звягина, 1966; Шукарев, 1970, 1974; Дей, Селбин, 1976).

При рассмотрении эффекта экранирования до сих пор принималось во внимание в основном ослабление силы взаимодействия рассматриваемых электронов с ядром за счет предвнешних электронов той же оболочки, подоболочки, орбитали. Такой эффект можно назвать эффектом прямого экранирования. Подобная схема приложима для атомов, имеющих некайнносимметричные валентные электроны и некоторых атомов с кайносимметричными электронами, у которых кайносимметричные орбитали оказываются внешними (В; Sc—Cr и т. п.).

Иное положение возникает в атомах с кайносимметричными валентными электронами, для которых внешними являются целиком заполненные электронами орбитали, имеющие величину второго квантового числа l на единицу меньше, чем кайносимметричные орбитали, орбитальный радиус которых оказывается меньше (см. рис. 14). Подобная картина наблюдается у большинства p-элементов 2-го периода (от С до Ne), для которых орбитальный радиус 2p-орбиталей меньше, чем 2s-орбиталей (см. рис. 14, а), у атомов 1-й серии d-элементов с числом d-электронов пять и больше, у которых радиус 3d-орбиталей меньше радиуса 3p-орбиталей, как это наблюдается у атомов от Mn до Zn (см. рис. 14, б).

В этих атомах возникает своеобразное положение, при котором часть валентных орбиталей (2p-орбитали атомов от С до Ne, 3d-орбитали атомов от Mn до Zn) экранируются от воздействия внешних сил наружными полностью заполненными невалентными орбиталями. Это приводит к *эффекту обратного экранирования*, являющемуся причиной

ряда примечательных следствий, примеры которых приводятся ниже.

1. Для атомов Cl, Br, I величины F связаны почти обратной линейной зависимостью* от Z , а F у F резко отклоняется в сторону меньших значений, тогда как именно F как наиболее легкий галоген, казалось, должен был бы обладать максимальной величиной F . Это можно объяснить тем, что валентные $2p$ -орбитали в атомах F лежат глубже заполненной $2s$ -орбитали. Последняя отталкивает присоединяемый атомом электрон, значительно снижая величину F . Таким же путем можно объяснить снижение F и в остальных p -элементах 2-го периода по сравнению с элементами тех же подгрупп 3-го периода (см. с. 56).

2. Энергия разрыва связи (D_0) для Cl_2 , Br_2 , I_2 почти обратно пропорциональна атомному номеру Z . Экстраполяция этой зависимости до F_2 приводит к 61,5 ккал/моль, т. е. на 24,5 ккал/моль выше значения, полученного экспериментально. Учитывая, что во всех рассмотренных молекулах галогенов химическая связь имеет не только одинаковую природу, но и однотипна (Годовиков, 1979), подобную специфику следует связывать с тем же эффектом обратного экранирования. Он выражается в ослаблении связи $F-F$, поскольку каждый атом F на своей периферии имеет завершённые $2s$ -орбитали, способные лишь к взаимному отталкиванию.

3. Внешнее экранирование $3p$ -орбиталями кайносимметричных $3d$ -электронов в атомах железа— Fe , Co и Ni позволяет сохраняться $3d$ -конфигурациям этих атомов в высокоспиновом состоянии, чем легко объяснить типичность валентности $+2$ и $+3$ и ферромагнетизм, характерный для этих элементов; напротив, отсутствие внешнего $(n-1)$ p -экрана у атомов платиноидов приводит к переходу их катионов (или атомных остовов в металлах) в низкоспиновое состояние и к типичности валентности $+3$, $+4$, иногда даже $+8$, исчезновению магнитных свойств.

4. Аналогичная причина—обратное экранирование $4f$ -электронов внешними $4d$ -орбиталями—объясняет, по-видимому, характерность трехвалентного состояния лантаноидов и особые магнитные свойства их в металлах и химических соединениях.

§ 4. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ

Потенциал ионизации атома (или иона) обычно определяют как работу, необходимую для отрыва электрона от свободного атома (или иона) этого элемента, находящегося в основном (невозбужденном) состоянии, и удаления его на бесконечно большое расстояние.

Потенциалы ионизации (I) представляют важнейшую количественную характеристику прочности электронных конфигураций отдельных атомов и образующихся из них ионов. При этом различают первый (I_1), второй (I_2) и т. д. потенциалы, соответствующие отрыву первого, второго и последующих электронов. Одновременно потенциал ионизации является и мерой прочности связи первого или n -го электрона с атомным остовом, мерой притяжения электрона атомным остовом.

Потенциал ионизации (I_n) измеряется как разность потенциалов, которую должен пройти электрон в ускоряющем электрическом поле, чтобы увеличение его энергии равнялось работе ионизации (A_n), т. е. работе против сил взаимодействия между вырываемым n -м электроном и другими частицами атома: $I_n = A_n/e$, где e —заряд электрона.

* Все величины сродства атомов к электрону и энергии разрыва связи взяты из справочника Л. В. Гурвича и др. (1974); в случае нескольких величин F , приводимых в этом справочнике, использовались те, которые ближе всего отвечают общим закономерностям изменения F , например, от Z (Годовиков, 1977а).

Для водородных атомов $I = hRZ^2/en^2$, где h —постоянная Планка, R —постоянная Рудберга, Z —атомный номер, n —главное квантовое число.

В то же время потенциал ионизации равен потенциальной энергии отрываемого электрона с обратным знаком. В этом случае $I_n = Z_{n+}^* \cdot e^2/r^{n+}$, где Z_{n+}^* —эффективный заряд ядра атомного остова с зарядом n^+ , r^{n+} —радиус атомного остова.

Из последней формулы ясно, что величины I_1 атомов в общем должны быть прямо пропорциональны обратным атомным радиусам η . Поэтому график зависимости I_1 от Z (рис. 15) в основных своих чертах сходен с графиком изменения η от Z (Годовиков, 1977а), хотя для I_1 во многих случаях более четко выявляется не только главная, но также внутренняя и вторичная периодичность. Главная периодичность проявляется в изменении I_1 в каждом периоде Системы от некоторой минимальной до некоторой максимальной величины: минимальные I_1 , начинающие каждый период, имеют атомы с минимальными η и максимальными орбитальными радиусами (H , Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и, наоборот, максимальные I_1 —атомы с максимальными η и минимальными $r_{ср}$ (He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn).

Внутренняя периодичность проявляется в том, что s -, p -, d -, и f -элементы каждого из периодов оказываются на своих прямых (см. рис. 15), различающихся друг от друга по углу наклона, уменьшающемуся в пределах s -, p -, d -, f -элементов разных периодов* и от s -к f -элементам в пределах одного периода.

Вторичная периодичность четко проявляется в распаде зависимости I_1 от Z для p -элементов во всех периодах на две самостоятельные прямые. Первая из них отвечает атомам с np^{1-3} -электронами ($B-N$ и их аналоги); вторая—с np^{4-6} -электронами ($O-Ne$ и их аналоги). Вторичная периодичность, связанная с особенностями строения атомов, проявляется также внутри каждой серии d -элементов, хорошо видна у лантаноидов и намечается у актиноидов.

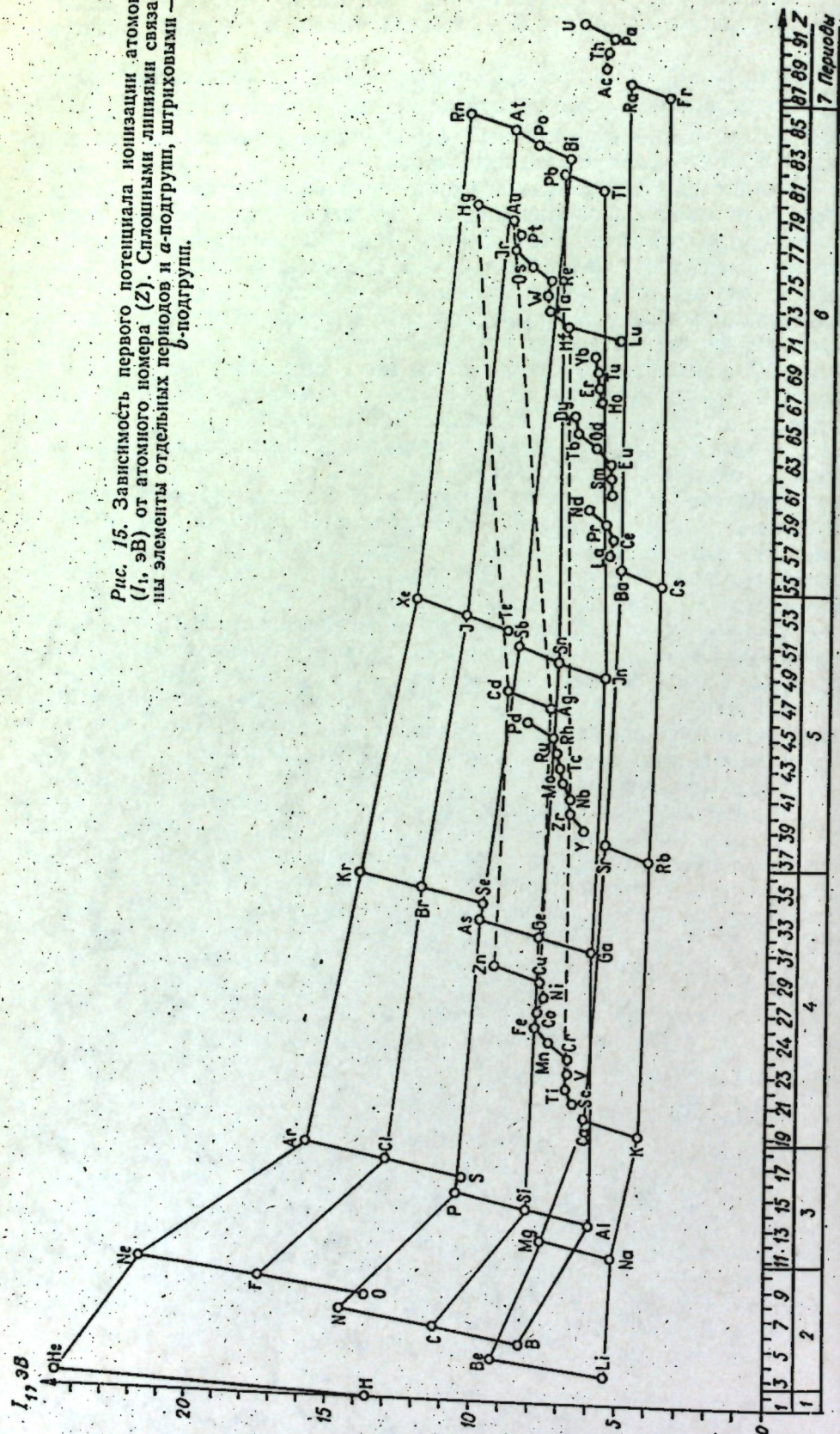
Для понимания основных особенностей графика зависимости I_1 от Z и выявляющейся на нем главной, внутренней и вторичной периодичности следует учесть, что величина потенциала ионизации, определяемая экспериментально, является суммарной характеристикой. Она складывается, во-первых, из энергии, которую надо затратить на отрыв электрона ($I_{ср}$), во-вторых, из выделяющейся энергии, освобождающейся в результате приобретения электронной оболочкой атома, после отрыва от нее электрона, более выгодного в энергетическом отношении состояния при ее перестройке ($I_{пер}$): $I = I_{ср} + I_{пер}$. Обе эти энергии противоположны по знаку и при достаточно большом энергетическом эффекте перестройки потенциал ионизации I может быть значительно ниже ожидаемого.

Особенно большое значение этот эффект имеет при переходе от благородных газов к следующим за ними атомам щелочных металлов. Так, расчет величины I_1 для Li по уравнению $H-He$ приводит к величине 35,57 эВ: На самом же деле I_1 у Li равно 5,39, т. е. на 30,18 эВ меньше. Последняя разность, очевидно, и может быть отнесена за счет энергетической выгоды перестройки $1s^2 2s^1$ -конфигурации, характерной для Li^0 , в $1s^2$ -конфигурацию, имеющуюся у Li^+ и He^0 . Этот эффект заметно уменьшается при переходе от Li к Na (20,05 эВ), а затем от Na к K (14,09 эВ) и далее к Rb (11,94 эВ), Cs (9,78 эВ), Fr (7,76 эВ).

При перестройке $2s^2 2p^1 \rightarrow 2s^2$, наблюдающейся при ионизации B ,

* Исключение составляют лишь последние p -элементы: $Tl-Bi$, лежащие довольно плохо на прямую, более крутую, чем у остальных p -элементов аналогичного строения.

Рис. 15. Зависимость первого потенциала ионизации атомов (I_1 , эВ) от атомного номера (Z). Сплошными линиями связаны элементы отдельных периодов и s -подгрупп, штриховыми — d -подгрупп.



этот эффект составляет около 5 эВ. Подобная перестройка у аналогов В сопровождается примерно тем же энергетическим эффектом, а переход $Tl^0 \rightarrow Tl^+$ характеризуется даже повышением этой величины до 5,5 эВ.

Аналогично можно определить энергетические эффекты и во всех остальных случаях (Годовиков, 1977а). При этом оказывается, что переход $pr^4 \rightarrow pr^3$ ($O^0 \rightarrow O^+$ и аналоги) сопровождается особенно сильным энергетическим эффектом во втором периоде (~ 4 эВ), а затем он заметно ослабевает (у $Te^0 \rightarrow Te^+$ он 1,11 эВ). Лишь Ро выделяется резким увеличением этого эффекта (до 6,3 эВ), что может быть связано либо с ошибками определения I_1 для p -элементов 6-го периода, либо с иным характером сил взаимодействия между элементарными частицами в атомах p -элементов этого периода*.

Иные закономерности в изменении описываемого эффекта устанавливаются для d -элементов (Годовиков, 1977а). Прежде всего следует отметить, что величины его у d -элементов в большинстве своем значительно ниже аналогичных величин p -элементов. Это легко понять, учитывая менее резкое изменение для них величин орбитальных радиусов атомов и η с увеличением Z . Кроме того, устанавливаются следующие закономерности:

1. Для элементов с одинаковым числом d -электронов энергетический эффект уменьшается по мере перехода от элемента с более низким Z к элементу с более высоким Z . В качестве примера к сказанному можно привести пару $Ag - Au$. Подобные d -элементы напоминают по своему поведению p -элементы, претерпевающие перестройку $pr^4 \rightarrow pr^3$.

2. Для элементов с переменным числом d -электронов наблюдается обратная тенденция: энергетический эффект растет с увеличением Z . Особенно высокие значения его отмечаются у Ni (~ 1 эВ), W (1,3 эВ) и Re (4,4 эВ!), что скорее всего можно связать с перестройкой типа $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^9$, $5d^4 6s^2 \rightarrow 5d^5$, $5d^5 6s^2 \rightarrow 5d^6$ соответственно, т. е. с переходом после понижения ns -электронов на $(n-1)d$ -подоболочку.

Таким образом, на вторичную периодичность изменения I_1 с ростом Z в пределах отдельных серий d -элементов, лантаноидов и актиноидов накладываются эффекты энергетических перестроек электронных оболочек атомов в результате понижения. С этим связано заметное уменьшение I_1 в рядах $Ti \rightarrow V$; $V \rightarrow Cr$; $Fe \rightarrow Co$; Ni ; $Zr \rightarrow Nb$; $Ta \rightarrow W$; $W \rightarrow Re$; $Ir \rightarrow Pt$; $La \rightarrow Ce$; $Cd \rightarrow Tb$; $Ac \rightarrow Th$; $Th \rightarrow Pa$ и более резкое его увеличение при переходах $Cr \rightarrow Mn$; $Rh \rightarrow Ru$; $Eu \rightarrow Gd$; $Yd \rightarrow Lu$; $Pa \rightarrow U$.

Рассмотрение изменения I_1 с ростом Z в пределах каждой из подгрупп Системы (см. рис. 15) выявляет для Ia -, IIa -, $Va - VIIa$ -подгрупп тенденции, обратные изменениям $r_{ср}$ от Z , но эти закономерности выражены слабее. Для элементов $IIIa$ -подгруппы I_1 сначала резко падает ($B \rightarrow Al$), затем почти не изменяется ($Al \rightarrow Ga \rightarrow In$), а у Tl даже становится несколько выше. Почти постоянная величина I_1 характерна для элементов IVb -подгруппы. У элементов Ib - и IIb -подгрупп I_1 сначала несколько уменьшается (от Cu к Ag и от Zn к Cd), а затем заметно растет (от Ag к Au и от Cd к Hg).

В начале этого параграфа отмечалось, что величины I_1 в целом должны быть прямо пропорциональны η . В деталях же зависимость между I_1 и η достаточно сложна. Здесь прежде всего бросается в глаза принципиальное различие графиков для s -, p -элементов (рис. 16, а) и d -элементов (рис. 16, б), которые следует проанализировать отдельно.

* Те же причины могут вызывать аномальное изменение I_1 при понижении Tl , отмечавшееся выше.

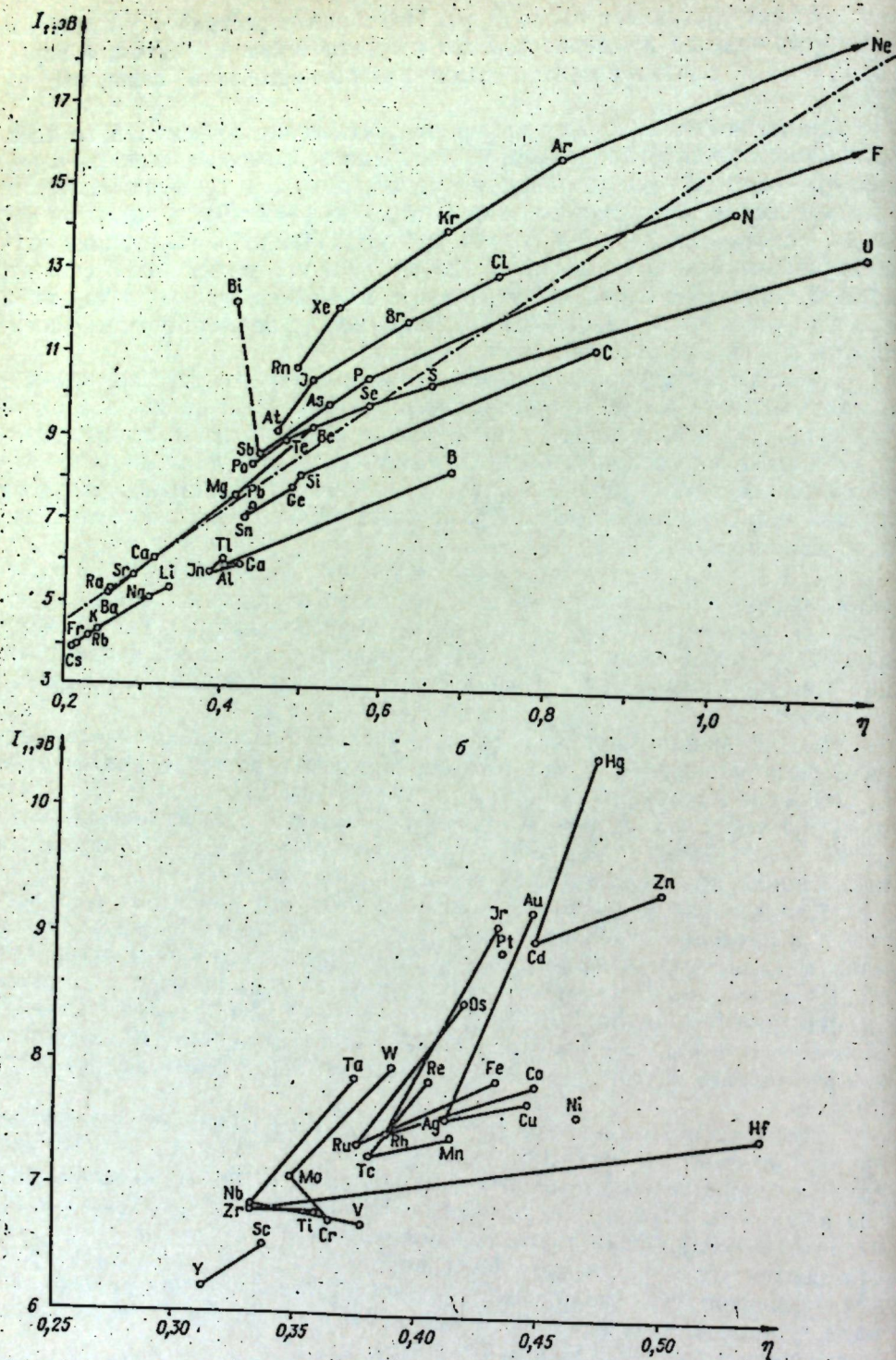


Рис. 16. Зависимость между I_1 и η для s - и p -элементов (а) и d -элементов (б). Штрих-пунктиром показана прямая, отвечающая уравнению $I_1 = 12,538\eta + 2,302$; штриховой линией, сильно отклоняющейся от общей зависимости, — Bi.

Для s - и p -элементов (см. рис. 16, а) зависимость I_1 от η можно описать уравнением * $I_1 = 12,538\eta + 2,302$. При его использовании для определения I_1 выявляется большое число часто весьма значительных отклонений от экспериментальных величин I_1 . Отклонения эти в то же время носят закономерный характер. Так, наибольшие ошибки отмечаются для элементов Ia-, IIIa- и VIIIa-подгрупп; в этом случае они обычно выше 20%, а иногда доходят до 30,7% (В). Причины этого можно понять, если принять во внимание, что величина I_1 является суммарной характеристикой. Естественно, что в этом случае максимальные отклонения расчетных значений I_1 от экспериментальных должны отвечать атомам, для которых эффект $I_{\text{пер}}$ наиболее значителен. Именно к ним относятся атомы элементов Ia- и IIa-подгрупп. Отклонения для VIIIa-подгруппы в сторону занижения вычисленных I_1 скорее всего следует связать с повышенной прочностью электронных оболочек атомов благородных газов, скачкообразно достигаемой при увеличении числа электронов, хотя этот эффект сказывается и на предшествующих p -элементах. С величиной $I_{\text{пер}}$, имеющей значение для перехода от np^4 - к np^3 -конфигурации, связано и уменьшение ошибок в вычисленных значениях I_1 для элементов с np^{1-3} -электронами и увеличение для элементов с np^{4-6} -электронами по мере увеличения числа p -электронов.

В то же время зависимости I_1 от η в пределах отдельных подгрупп Системы гораздо более строгие. Так, практически самостоятельными прямыми можно описать связь I_1 и η для Ia—IVa-подгрупп. При этом отклонение вычисленных значений I_1 от измеренных в большинстве своем ниже 1% и лишь для четырех элементов — Ge (2,53%), Si (1,60%), Ga (2,17%), Mg (1,04%) ошибка выше.

Для остальных подгрупп близкими к прямой оказываются точки лишь для трех элементов: P—As—Sb, S—Se—Te, Cl—Br—I и Ar—Kr—Xe в Va—VIIIa-подгруппах соответственно. Уравнения для каждого из этих трех элементов позволяют рассчитать I_1 с относительно небольшой ошибкой и лишь у Kr она доходит до 0,75% (Годовиков, 1977а.)

На графике зависимости I_1 от η для s - и p -элементов (см. рис. 16, а) все эти различия выявляются еще более отчетливо. Так, если s -элементы (Ia- и IIa-подгруппы) оказываются практически на двух самостоятельных прямых, p -элементы такой закономерности не выявляют. Для каждой из подгрупп p -элементов вместо прямой имеется ломаная. В IIIa-подгруппе это ломаная с петлей Al—Ga—In—Tl, для IVa-подгруппы это ломаная с перегибами Si, Ge, Sn и Pb, а Va—VIIIa-подгруппах — ломаные, с близкими к прямым отрезками, соединяющими P—As—Sb, S—Se—Te, Cl—Br—I и Ar—Kr—Xe соответственно. Особо следует отметить, что p -элементы 6-го периода отличаются по положению на этом графике от своих ближайших соседей-аналогов: точки, отвечающие им, резко отклоняются в сторону от продолжения прямой, соединяющей предшествующие элементы.

d -Элементы можно соединить лишь ломаными с резким перегибом на элементах 5-го периода. Такого рода особенности можно связать с явлениями d -, а затем и f -сжатия, отмечавшимися ранее при рассмотрении зависимости $r_{\text{срб}}$ и η от Z .

Большой интерес представляет изменение последнего перед образованием катиона n -й валентности потенциала ионизации I_n в зависимости от Z (рис. 17). С одной стороны, здесь также выявляется главная, внутренняя и вторичная периодичность, с другой — обращает на

* При определении зависимости I_1 от η исключены из рассмотрения H, He, свойства которых слишком резко отличаются от свойств остальных атомов, и Bi, являющийся по своим свойствам также исключением (Годовиков, 1977а).

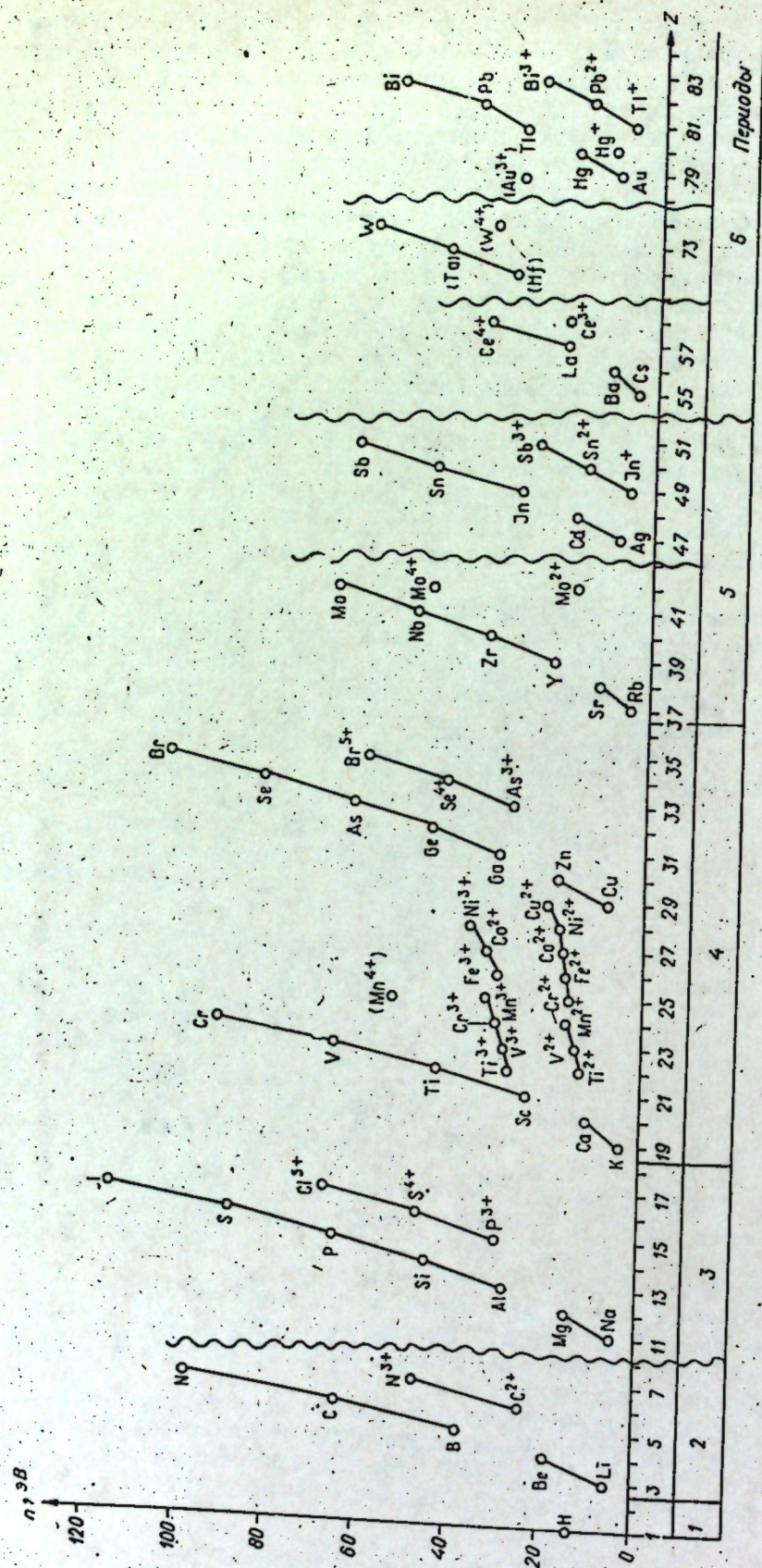


Рис. 17. Зависимость n -го потенциала ионизации (I_n , эВ) от атомного номера Z ; валентность указана только для неполновалентных катионов. В скобках катионы, для которых известны лишь приближительные значения I_n .

себя внимание, что зависимость I_n от Z для всех полно- и неполновалентных p -элементов значительно круче, чем прямые зависимости I_1 от Z , что легко понять, учитывая резкое увеличение η каждого атома по мере его ионизации, особенно при образовании полновалентного катиона. С этой точки зрения понятно и увеличение крутизны прямых p -элементов по сравнению с прямыми s -элементами.

На графике зависимости I_n от Z (см. рис. 17) обращают на себя следующие закономерности.

Таблица 14

p-элементы														
IIIa			IVa				Va				VIIa		VIIIa	
a_3	a_2	a_1	a_4	a_3	a_2	a_1	a_4	a_3	a_2	a_1	a_4	a_3	a_2	a_1
	B			C				N						
	Al			Si				P				F		Ne
In	Ga			Ge				As				Cl		Ar
	Jn			Sn				Sb				Br		Kr
									Te			I		Xe
	Tl			Pb				Bi						
								Po				At		
													Rn	

валентных катионов p -элементов, p^3+ , но смешиваются с d -элементами d^3+ — подгрупп от элементарного периода. В небольшом периоде себя по атомному номеру, а затем по валентности, элементов IIIa-IVa, весьма алентных элементов, постепенно подгруппируется (и Hg). Тем ранее

С помощью этого графика можно проследить изменение абсолютных значений потенциалов ионизации каждого из атомов по мере ионизации (увеличения n), но и выяснить приращение I с n , изменение этих величин с ростом Z . Таким путем удастся выявить следующие важнейшие закономерности.

1. С ростом Z потенциалы ионизации атомов s - и p -элементов до полновалентных ионов одинакового электронного строения плавно увеличиваются, четко выделяя на графике соответствующие электронные подоболочки (заштрихованы и указаны формулами $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ и т. д.). Эти кривые с ростом Z постепенно выполаживаются.
2. Интервалы распределения электронов в пределах подоболочек увеличиваются при переходе от s - к p - и d -подоболочкам. В соответ-

Развернутый (длинный) вариант Системы со смещениями (малыми подгруппами)

Таблица 14

Группы Периоды	s-элементы				f-элементы										d-элементы								p-элементы							
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	XIIa	XIIIa	XIVa	XVa	XVIa	XVIIa	XVIIIa	XIXa	XXa	XXIa	XXIIa	XXIIIa	XXIVa	XXVa	XXVIa	XXVIIa	XXVIIIa	XXIXa	XXXa
1(K)	H	He																												
2(L)	Li	Be																												
3(M)	Na	Mg																												
4(N)	K	Ca																												
5(O)	Rb	Sr																												
6(P)	Cs	Ba																												
7(Q)	Fr	Ra																												

Косой штриховкой выделены подсемейства тяжелых: платиноидов, лантаноидов (гадолиниды), актиноидов (кюриды).

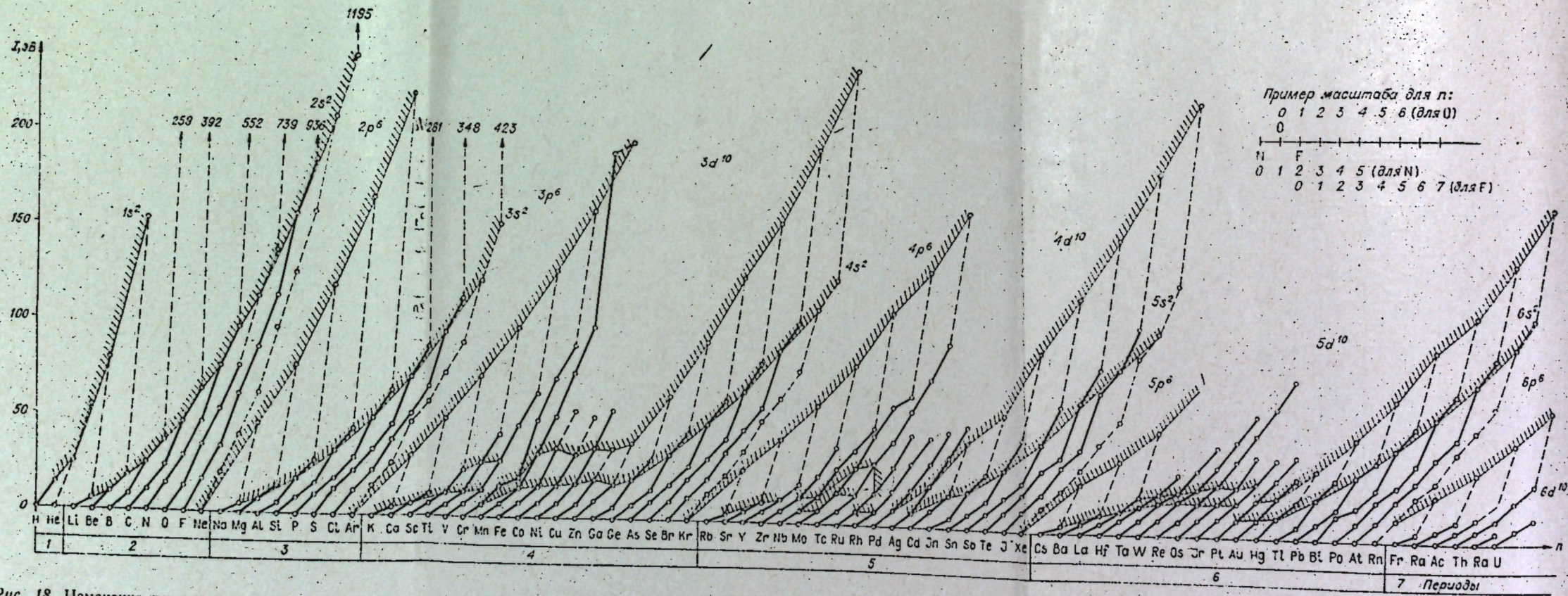


Рис. 18. Изменение потенциалов ионизации (I , эВ) по мере увеличения степени ионизации (n) и атомного номера (Z). Штриховкой выделены потенциалы ионизации, затрачиваемые на отрыв электронов определенных электронных оболочек (указаны формулами: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ и т. д.).

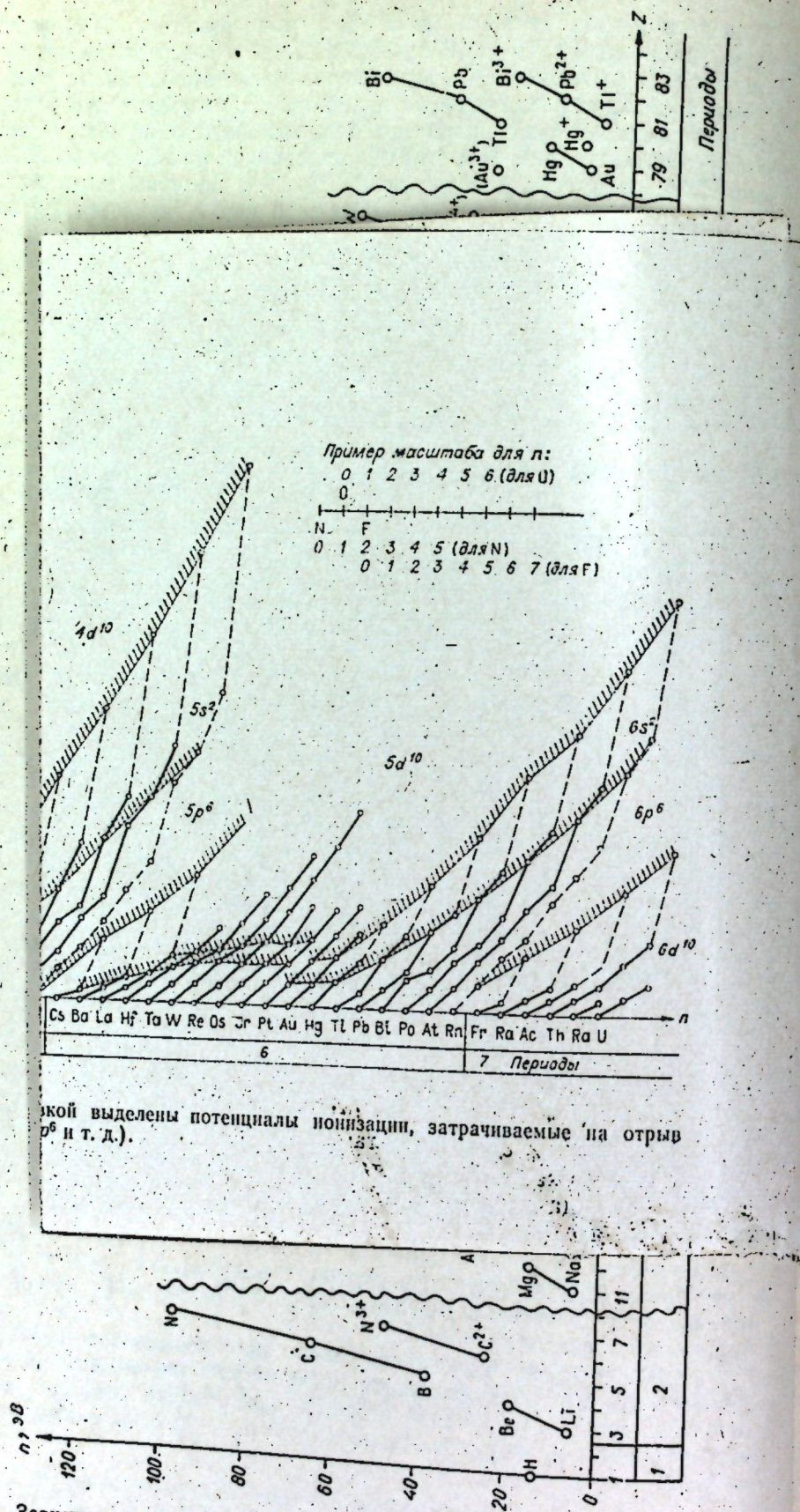


Рис. 17. Зависимость n -го потенциала ионизации (I_n , эВ) от атомного номера Z ; валентность указана только для неспаренных катионов. В скобках катионы, для которых известны лишь приблизительные значения I_n .

себя внимание, что зависимость I_n от Z для всех полно- и неполновалентных p -элементов значительно круче, чем прямые зависимости I_1 от Z , что легко понять, учитывая резкое увеличение η каждого атома по мере его ионизации, особенно при образовании полновалентного катиона. С этой точки зрения понятно и увеличение крутизны прямых p -элементов по сравнению с прямыми s -элементов.

На графике зависимости I_n от Z (см. рис. 17) обращают на себя внимание также следующие закономерности.

1. Специфическое положение неполновалентных катионов p -элементов с p -валентными электронами (ns^2 -оболочкой — C^{2+} , N^{3+} , P^{3+} , Cl^{5+} , As^{3+} , Se^{4+} , Br^{5+} , и т. п.), прямые для которых значительно смещены почти параллельно вниз и вправо от прямых, отвечающих зависимостям I_n полновалентных катионов от Z .

2. Очень пологие прямые для неполновалентных катионов d -элементов (Ti^{2+} — V^{2+} — Cr^{2+} , Mn^{2+} — Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+} , Ti^{3+} — V^{3+} — Cr^{3+} — Mn^{3+} , Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+}).

3. При сопоставлении изменения I_n от Z по отдельным подгруппам (см. рис. 17) выявляется резкое падение I_n при переходе от элементов IIIa—Va-подгрупп 2-го периода к их аналогам в 3-м периоде. Менее резки эти изменения при переходе от Be к Mg и совсем небольшие при переходе от Li к Na. Далее, с увеличением номера периода I_n для полновалентных катионов элементов a-подгрупп ведут себя по-разному. Они либо медленно увеличиваются до 5-го периода, а затем падают в 6-м (Va- и IVa-подгруппы), либо падают до 4-го периода, а потом понемногу уменьшаются (IIa-подгруппа). Для элементов IIIa-подгруппы эти изменения более сложные, а для Ia-подгруппы весьма незначительны.

Иные зависимости I_n от Z устанавливаются для полновалентных катионов b-подгрупп. Так, для IIIb—VIb-подгрупп наблюдается постепенное уменьшение I_n от Z , наиболее ярко выраженное в VIb-подгруппе и наименее — в IIIb-подгруппе. Для Ib- и IIb-подгрупп отмечается сначала небольшое уменьшение I_n , а затем увеличение (для Au и Hg).

Все это находится в хорошем соответствии со сказанным ранее об изменении $r_{ср}$ и η в отдельных подгруппах.

4. Близкие величины I_n многих из катионов одной валентности, даже тех, которые существенно отличаются своим электронным строением, например Al^{3+} , P^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Ni^{3+} , Ga^{3+} , As^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Tl^{3+} и другие ряды.

Любопытную информацию можно получить из графика изменения величин потенциалов ионизации (от 1-го до n -го) с увеличением атомного номера (Z). Этот график (рис. 18) представляет собой как бы большое число графиков, построенных для каждого элемента в координатах I (эВ) — n , сдвинутых так, что начало координат каждого следующего графика на горизонтальной оси совпадает с $n=1$ для предыдущего, тогда как вертикальный масштаб, естественно, для всех сохраняется одинаковым.

С помощью этого графика можно проследить не только изменение абсолютных значений потенциалов ионизации каждого из атомов по мере ионизации (увеличения n), но и выяснить приращение I с n , изменение этих величин с ростом Z . Таким путем удастся выявить следующие важнейшие закономерности.

1. С ростом Z потенциалы ионизации атомов s - и p -элементов до полновалентных ионов одинакового электронного строения плавно увеличиваются, четко выделяя на графике соответствующие электронные подоболочки (заштрихованы и указаны формулами $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ и т. д.). Эти кривые с ростом Z постепенно выполаживаются.

2. Интервалы распределения электронов в пределах подоболочек увеличиваются при переходе от s - к p - и d -подоболочкам. В соответ-

Сродство к электрону (F) атомов некоторых элементов, эВ

Периоды											
1		2		3		4		5		6	
Эле- мент	F	Эле- мент	F	Эле- мент	F	Эле- мент	F	Эле- мент	F	Эле- мент	F
H	0,75	Li	0,59	Na	0,34	K	0,30*	Rb	0,27*	Cs	0,23*
He	-0,22	Be	-0,19*	Mg	-0,22	Ca	-1,93	Sr	-1,51	Ba	-0,48*
						Sc	-0,73	Y	-0,4	(La)	(0,55)
						Ti	0,39*	Zr	0,45	Hf	-0,63
						V	0,65*	Nb	1,13	Ta	0,15
						Cr	0,98	Mo	1,18	W	0,5
						Mn	-0,97	Tc	1,00	Re	0,15
						Fe	0,58	Ru	1,51*	Os	1,44
						Co	0,94	Rh	1,68	Ir	1,97
						Ni	1,28*	Pd	1,02	Pt	2,13
						Cu	1,23	Ag	1,30	Au	2,31*
						Zn	0,09	Cd	-0,27	Hg	-0,19
		B	0,30	Al	0,5	Ga	0,39	In	0,2*	Tl	0,5
		C	1,27	Si	1,36*	Ge	1,74	Sn	1,03	Pb	1,03*
		N	-0,21	P	0,8	As	1,07*	Sb	0,94*	Bi	0,95*
		O	1,47	S	2,08	Se	2,02	Te	2	Po	1,32
		F	3,45	Cl	3,61	Br	3,37	I	3,08	At	2,79
		Ne	-0,22	Ar	-0,37	Kr	-0,42	Xe	-0,45		

Примечание. Величины F взяты из справочника Л. В. Гурвича и др. (1974). Предпочтение отдавалось либо цифрам, выделенным в справочнике жирным шрифтом, либо тем, которые лучше всего отвечают общим закономерностям изменения F , например от Z (Годовиков, 1977а) и $\sigma_{\text{орб}}$ (см. рис. 13); последние отмечены в данной таблице звездочкой.

оболочкой к d -элементам с ns^2 -подоболочкой, особенно заметное для пары Cr—Mn, отличающейся к тому же и половинным набором d -электронов. Такая же причина объясняет падение F для пары Mo—Tc с изменением электронной конфигурации от $4d^55s^1$ до $4d^55s^2$.

Резкое падение F отмечается при переходе от p -элементов с np^2 -электронами к p -элементам с np^3 -электронами, что связано с особой энергетической устойчивостью np^3 -конфигурации, отвечающей половинному заполнению p -орбиталей. При этом крутизна соответствующих прямых сначала несколько уменьшается (для Si—P); у элементов 4-го периода она резко увеличивается, затем снова падает для пары Sn—Sb, относящейся к 5-му периоду, и практически не меняется при переходе к паре Pb—Bi из 6-го периода (Годовиков, 1977а).

Наконец, значительное падение F устанавливается при переходе от элементов VIIa-подгруппы, имеющих максимальные значения F , так как для завершения p -орбиталей не хватает всего одного e , к благородным газам, приобретшим его и имеющим во всех случаях отрицательные значения F . Интересно отметить, что все отрезки, связывающие соответствующие элементы, имеют крутой отрицательный наклон, мало изменяющийся при переходе от периода к периоду.

Напротив, элементы с недостаточным числом электронов, стремясь их заполучить, отличаются положительным сродством к электрону. Этим объясняются положительные значения F у элементов Ia-подгруппы, хотя по абсолютной величине они и невелики. Это легко понять,

ствии с этим расширяются и расстояния между ними с ростом Z . 3. Для d -элементов в целом наблюдается тенденция сохранения величин I_1 и частично I_2 почти на постоянном уровне вплоть до окончательного заселения d -подоболочки.

4. При ионизации p -элементов наблюдается заметное увеличение I при переходе от p -к s -электронам. Это подчеркивает принципиальное различие между соответствующими валентными электронами и наглядно иллюстрирует энергетическую устойчивость неполновалентных катионов. Сказанное в полной мере относится к d -элементам. Поэтому при энергетической характеристике катионов следует учитывать условия их образования за счет s -, p -, sp -, ds - или fds -электронов соответственно.

§ 5. СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Экспериментально установлено, что наряду с положительно заряженными ионами в парах могут существовать изолированные энергетически устойчивые отрицательные ионы. Чтобы оторвать электрон от таких ионов, надо затратить энергию, иногда весьма заметную. Так, для отрыва электрона от F^- требуется 81 ккал/моль. Эта же энергия, очевидно, должна выделяться при образовании отрицательно заряженного иона в результате присоединения e к нейтральному атому. Энергия, выделяемая при присоединении e к нейтральному атому, называется энергией сродства к электрону или просто сродством к электрону; эта характеристика обозначается буквой F .

Экспериментально ее определяют в виде энергии, затрачиваемой на отрыв e от отрицательного иона, т. е. в виде «потенциала ионизации» отрицательного иона.

Из-за небольшой устойчивости в парах отрицательно заряженных ионов сродство к электрону до недавнего времени было определено лишь для 15—20 элементов. Теперь эта величина установлена для 71 элемента (табл. 11), что позволяет говорить об общих закономерностях ее изменения с изменением Z , тем более, это она определена для атомов наиболее важных элементов.

Сопоставление этих величин (табл. 11) и изменения их в зависимости от Z показывают, что основные закономерности в изменении F по мере увеличения Z легко объяснимы с позиций электронного строения атомов — сродство к электрону наиболее чувствительно к завершенности внешних подоболочек атомов. Атомы с завершенными внешними подоболочками (благородные газы с $1s^2$ или ns^2np^6 -конфигурациями; щелочноземельные элементы; Mn, Tc с законченной ns^2 -подоболочкой) отличаются минимальными значениями F , значительно более низкими, чем у предшествующих им атомов. Падение величины F у s -элементов происходит очень резко, и соответствующие прямые имеют крутой отрицательный наклон. Он особенно велик у пары H—He, заметно уменьшается при переходе к парам Li—Be и Na—Mg; затем он резко возрастает для пары K—Ca и вновь уменьшается, хотя и более плавно, в парах Rb—Sr, Cs—Ba (Годовиков, 1977а). Все это говорит не только о резком падении сродства к электрону при принципиальных различиях между элементами-аналогами 2-го—6-го периодов, особенно четко выявляющиеся на элементах IIa-подгруппы. Аналогичная картина выявляется и для d -элементов с постоянным числом d -электронов, достраивающих ns -подоболочку (Ib—IIb-подгрупп). Причем в отличие от s -элементов с увеличением номера периода соответствующие прямые не выполаживаются, а становятся круче. Падение F происходит и при переходе от d -элементов с ns^1 -под-

вспомнив, что с этих элементов начинается построение новых оболочек, первые электроны которых испытывают очень сильный экранирующий эффект от промежуточных электронов, образующих завершённые подоболочки и оболочки.

С этим же связано резкое повышение F от элементов IIIa-подгруппы (В и его аналоги), имеющих лишь p^1 -электрон, к элементам VIa-подгруппы (С и его аналоги) с p^2 -электронами; резкое повышение F от элементов Va-подгруппы (N и его аналоги), имеющих p^3 -электроны, к элементам VIIa-подгруппы (F и его аналоги), имеющих p^5 -электроны.

Для каждой серии d -элементов в целом происходит рост F по мере увеличения числа d -электронов до восьми у Ni (1-я серия d -элементов) и Rh (2-я серия d -элементов) и даже по десяти у Au (3-я серия d -элементов). Каждая из серий делится в своей средней части на два участка элементом, имеющим $(n-1)d^5ns^2$ -электроны и обладающим минимумом F . Это Mn ($3d^54s^2$) в 1-й серии, Tc ($4d^55s^2$) — во 2-й и Re ($5d^56s^2$) — в 3-й. Благодаря этому в каждой из d -серий имеется элемент с промежуточным максимумом F : Cr ($3d^54s^1$) — в 1-й серии, Mo ($4d^55s^1$) — во 2-й и W ($5d^56s^2$) — в 3-й. Все это отражает отмеченные выше специфические особенности d -элементов, позволяющие в каждой из серий выделять элементы, имеющие меньше пяти, пять и больше пяти d -электронов. Последние, стремясь достроить свои d -подоболочки и имея на них уже достаточно большое число электронов, отличаются максимальными величинами F .

На первый взгляд, этому противоречат первые две серии с максимумами на Ni и Rh всего с nd^8 -электронами. Однако противоречий здесь никаких нет, так как за Ni ($3d^84s^2$) идет Cu ($3d^{10}4s^1$) с завершённой d -подоболочкой и одним внешним s -электроном, а за Rh ($4d^85s^2$) — Pd ($4d^{10}$), имеющий завершённую d -подоболочку при полном отсутствии внешних s -электронов. Последнее объясняет и то, что F у Pd заметно ниже по сравнению с Rh и Ag ($4d^{10}5s^1$).

В то же время величина F зависит от более тонких различий в электронном строении атомов и, в частности, от эффекта обратного экранирования см. с. 47).

Все атомы, имеющие положительные величины сродства к электрону присоединяют e с выделением энергии, т. е. сила притяжения внешнего электрона ядром в них выше силы его отталкивания уже имеющимися в атоме электронами. В то же время присоединение к одновалентно отрицательным парообразным ионам еще одного e невозможно из-за резкого возрастания отталкивания его остальными электронами внешней оболочкой атомов. Поэтому многозарядные одноатомные анионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-}) в свободном состоянии существовать не могут.

Сродство к электрону и первый потенциал ионизации характеризуют нейтральный атом как бы с противоположных сторон, определяя энергию присоединения к нему электрона и энергию отрыва от него первого электрона. Поэтому взаимосвязь между этими величинами оказывается довольно сложной. Зависимость, близкая к линейной, устанавливается при увеличении Z лишь для благородных газов (от N до Xe), у которых I_1 резко уменьшается с уменьшением F (см. рис. 19, а). Среди s - и p -элементов (см. рис. 19, а) сравнительно простой вид имеют ломаные VIIa- и Ia-подгрупп. Первая из них имеет резкий перегиб с максимальной величиной F у Cl, причем линейное изменение I_1 от F на отрезке Cl—At обратно по знаку участку F—Cl. Вторая ломаная имеет резкий перегиб на Na, относящемся, как и Cl, к 3-му периоду, хотя при переходе от Li к Na уменьшается не только I_1 , но и F . Остальные элементы, особенно K, Rb и Cs, лежат почти на одной прямой, отвечающей уменьшению I_1 и F при увеличении Z . Для элементов IIIa-подгруппы и в этом случае намечается своеобразная петля (ср. с

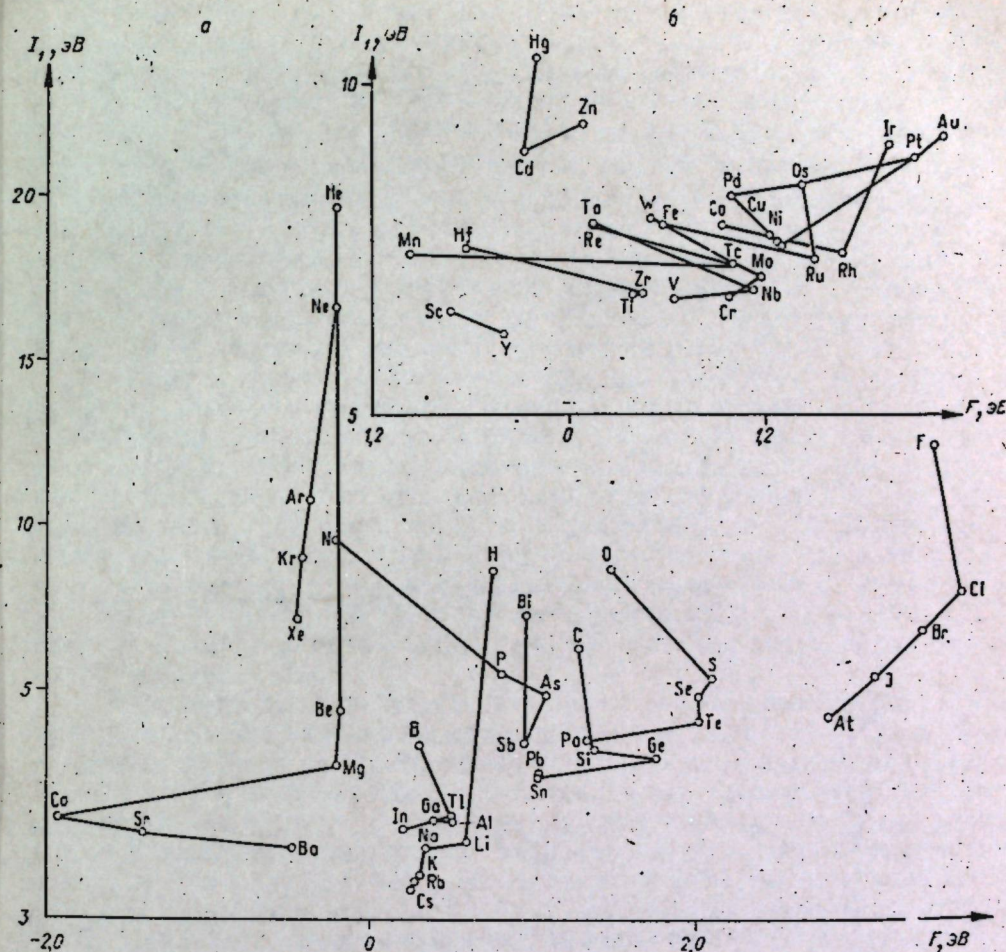


Рис. 19. Связь между первым потенциалом ионизации (I_1) и сродством к электрону (F) в s - и p -элементах (а) и d -элементах (б).

рис. 16, а). Остальные элементы a -подгруппы связаны сложными ломаными, имеющими сходство лишь в том, что у большинства из них отмечается резкий перегиб на элементах 3-го (Mg, Si, S, за исключением P), 4-го (Ca, Ge, As, Se) и 5-го периодов (Sn, Sb, Te; исключение — Sr), причем отрезок Ca—Sr—Ba направлен в обратную сторону по сравнению с остальными.

Ломаные для d -элементов (см. рис. 19, б) характеризуются резким перегибом на элементах 5-го периода (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd). При этом во всех случаях точка перегиба отвечает элементу с максимальной величиной F , за исключением Pd, отличающегося минимальным значением F . Свою не похожую ни на что ломаную имеют элементы IIb-подгруппы (минимум I_1 и F на Cd).

Таким образом, все ломаные зависимости I_1 от F для d -элементов, за исключением IIa-подгруппы, обратны ломаным зависимостям I_1 от η (см. рис. 16, б); у элементов IIb-подгруппы эти графики аналогичны.

Сложная зависимость выявляется между F и η (рис. 20). Здесь следует отметить прежде всего петлю элементов IIIa-подгруппы (см. рис. 20, а), аналогичную установленной на графике I_1 — η (см. рис. 16, а), и экстремальное положение d -элементов 5-го периода (см. рис. 20, б). Кроме того, график d -элементов (см. рис. 20, б) можно разделить на три части, отвечающие элементам с числом d -электронов меньше пяти, пять и больше пяти соответственно.

ного учета величины ЭО элементов (Левин, 1974; Дей, Селбин, 1976).

Третье принципиально новое направление в определении электроотрицательности через степень ионности связи, получившей название спектроскопической или диэлектрической степени ионности, принадлежит Дж. С. Филлипсу и А. Ван Вехтену (Phillips, 1970a, b, c; 1973, 1974; Van Vechten, 1966a, b). В этом случае степень ионности ковалентной связи, обозначаемая через $f_i = C^2/E_g^2$, где E_g — ширина энергетической щели между связывающими и разрыхляющими орбиталями в рассматриваемом соединении, C — часть энергетической щели, обусловленная ионной составляющей, причем $E^2 = E_h^2 + C^2$, где E_h — часть энергетической щели, обусловленная ковалентной составляющей; величины E_h и C определяются из спектроскопических данных. Этот подход был положен в основу вычисления ЭО s - и p -элементов (Phillips, 1974), причем было показано, что на графике $C-E_h$ бинарные соединения $A^x B^{8-x}$ четко разделяются на два поля — соединений с тетраэдрической структурой типа алмаза и веществ с октаэдрической структурой типа NaCl.

Однако указанный подход также не может быть использован для получения цифр электроотрицательности элементов. Основные возражения в этом случае сводятся к следующим:

1. Методом Филлипса — Ван Вехтена экспериментально определяют характеристики атомов в конкретных соединениях, и они не могут распространяться на элементы вообще. Таким образом, методологически Дж. С. Филлипс и А. Ван Вехтен находятся на тех же позициях, что и Л. Полинг, использовавший термохимические характеристики конкретных веществ.

2. Подход Дж. С. Филлипса и А. Ван Вехтена основан на представлении о переходном ионно-ковалентном характере связи, которую с достаточной полнотой можно характеризовать степенью ионности или степенью ковалентности. Однако, как будет показано ниже, такой подход совершенно недостаточен, так как при характеристике связи всегда необходимо учитывать степень ее металличности, а иногда и металлическую или ковалентную (в металлических кристаллах) компоненты связи (Годовиков, 1979).

3. Атомы в соединениях находятся в связанном состоянии под сложным воздействием поля своих соседей, включающим не только их взаимодействие в результате разнотипной ЭО, но также влияние возмущений кристаллического поля определенной симметрии, несвязывающих орбиталей, которые могут быть в ряде соединений, не рассмотренных Дж. С. Филлипсом, и многих других факторов (например, металлическая компонента в FeS и т. д.). С позиций Дж. С. Филлипса не объясняется, в частности, весьма значительное изменение E_h в ковалентных простых веществах — от 13,6 эВ в алмазе до 3,1 эВ в α -Sn, которое нельзя связать с ΔE_O , равной в этих веществах 0, и которое является следствием увеличения степени металличности связи (подробнее см. с. 96), влияющей также на E_g эффективный заряд атомов. По-видимому, этим объясняется и осторожность У. Пирсона (1977) в использовании спектроскопической шкалы ЭО, отметившего, что «эти критерии еще не были применены к более сложным структурам» (с. 297).

4. Цифры электроотрицательности Дж. С. Филлипса для s - p - и немногих d -элементов (Phillips, 1974) обнаруживают в пределах каждого периода линейную зависимость от Z , единую для s - и p - или d - и p -элементов — они не отражают существенных изменений в электронном строении атомов и поэтому не могут служить характеристикой свойств элементов.

Орбитальные радиусы как мера ЭО

Донорно-акцепторные свойства атомов определяются прежде всего силой связи электронов с ядром. Эта же причина определяет и радиусы атомов, поскольку чем меньше последние, тем сильнее сила связи электрона с ядром, тем меньше влияние на силу этой связи электронов, экранирующих валентные электроны от ядра. Однако до сих пор, как уже отмечалось, нет возможности определить радиусы атомов и ионов в свободном состоянии экспериментально*, и вместо этих величин можно использовать теоретические величины орбитальных радиусов атомов и ионов (см. табл. 8, 9, рис. 12). Поскольку r_{orb} уменьшаются в каждом из периодов с ростом Z , очевидно, что величины r_{orb} будут находиться в обратной зависимости ЭО, т. е. чем меньше r_{orb} , тем больше ЭО элемента, тогда как величины обратных орбитальных радиусов η (см. табл. 10, рис. 13) прямо пропорциональны ЭО.

Преимущества выражения ЭО величинами орбитальных радиусов — r_{orb} или обратными им величинами — η , например перед величинами ЭО Л. Полинга, легко выявляются при сопоставлении разности ЭО и энергии разрыва связи (D_0) таких классических для приложения концепции ЭО веществ, как галогениды щелочных металлов. На соответствующих графиках можно видеть, что использование ЭО Л. Полинга (ΔX_n) приводит к накладке одних зависимостей на другие и очень сложному противоречивому узлу в центре графика (рис. 21, а), тогда как зависимости между Δr_{orb} и D_0 выражаются рядом почти параллельных изокатионных линий (рис. 21, б), закономерно сменяющих друг друга при переходе $LiHal \rightarrow NaHal \rightarrow KHal \rightarrow RbHal \rightarrow CsHal$. Эти различия еще четче выявляются, если в качестве меры ЭО использовать величины $\Delta \eta$ (рис. 21, в).

Определение ЭО через плотность заряда атомов и ионов; энергетические характеристики γ

Несмотря на возможность выражения ЭО через орбитальные радиусы атомов и ионов, подобный подход остается уязвимым для критики прежде всего потому, что в этом случае недостаточно четко вскрывается физическая сущность величин ЭО, да и размерность их, выраженная в Å для (r_{orb}) и Å^{-1} для η , плохо согласуется с представлениями об ЭО как мере донорно-акцепторных свойств атомов и ионов. В этом отношении предпочтение следует отдать величинам, характеризующим плотность заряда отдельных частиц — их энергетическим характеристикам.

Наиболее часто для этих целей в геохимии используются ионные потенциалы Картледжа, представляющие отношения валентности иона к эффективному ионному радиусу. Особенно широко они стали известны после работ В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1934) и А. Е. Ферсмана (1937) и находят применение до сих пор (Щербина, 1972; Урусов, 1975). Для этих же целей В. С. Соболев (1944) использовал ВЭКи А. Е. Ферсмана. Однако их использование для характеристики ЭО свободных атомов и ионов, вызывает существенные возражения.

* Использование для подобных построений величины «атомных объемов» недопустимо, поскольку они относятся лишь к атомным объемам простых веществ и не учитывают различия типа связи и структур последних (Годовиков, 1978).

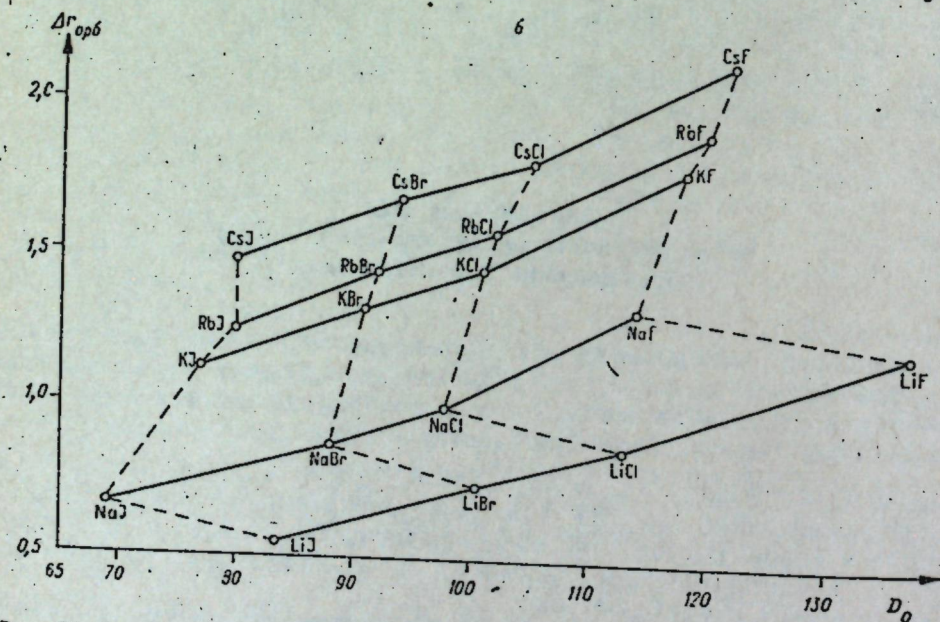
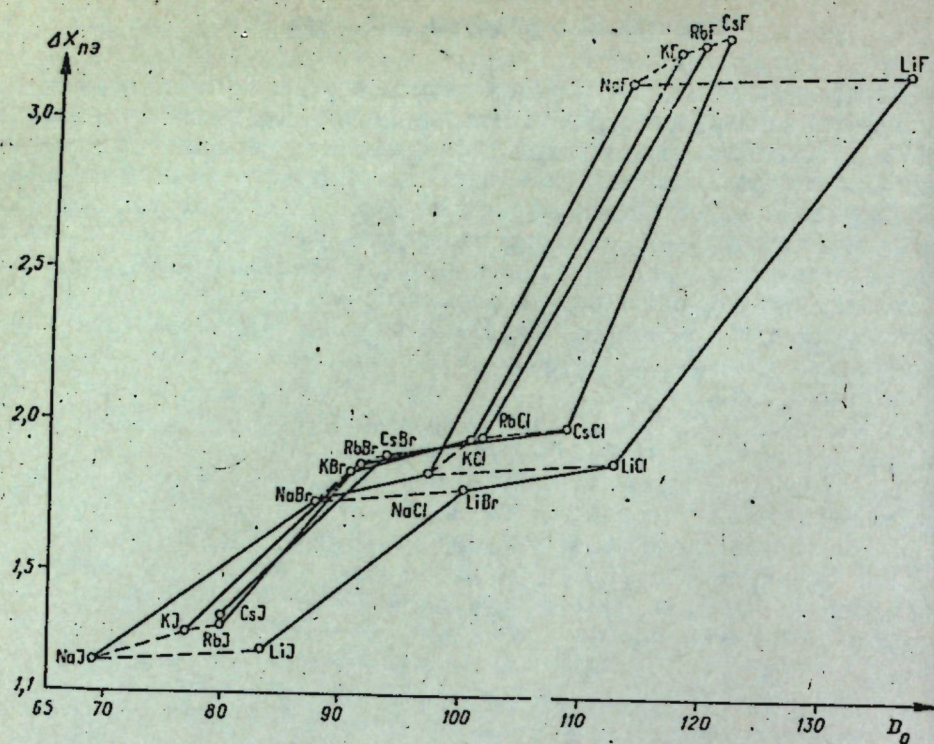
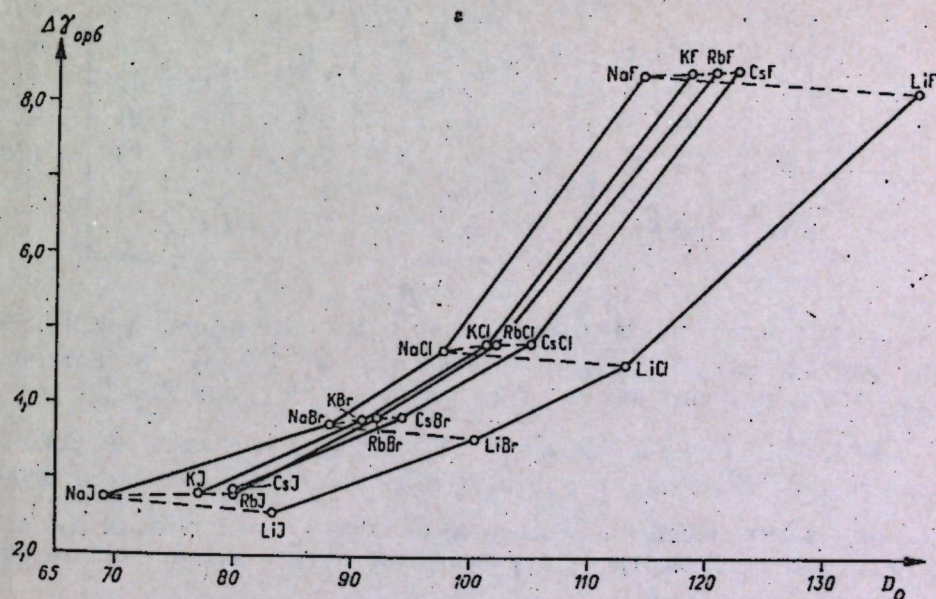
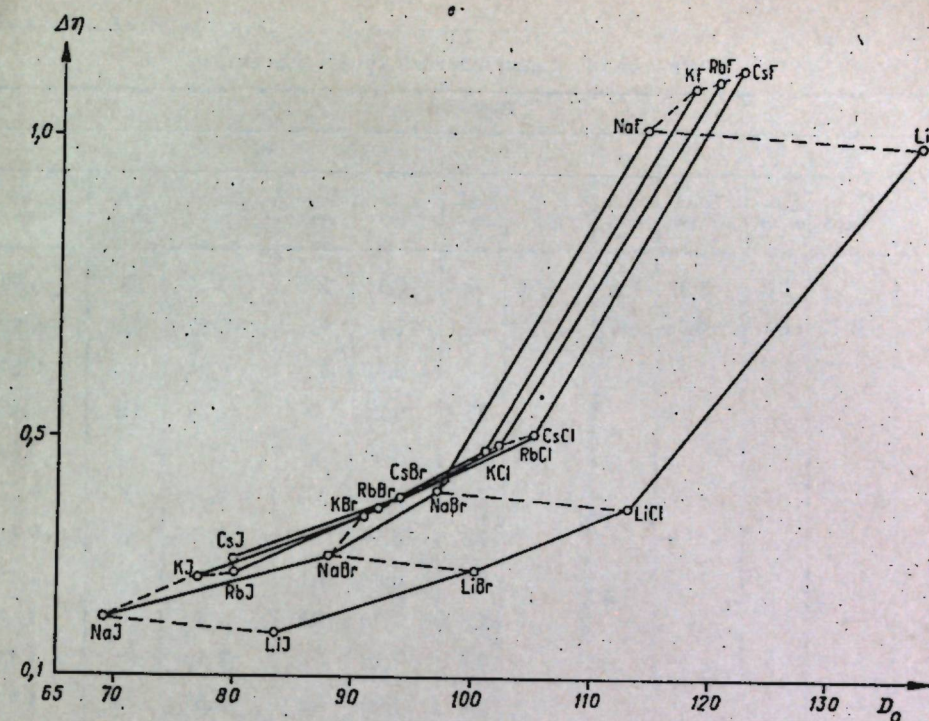


Рис. 21. Зависимость между энергией диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов (D_0 ккал/моль) и разностью электроотрицательностей аниона и катиона, радиусами атомов r_{orb} (б), обратными орбитальными радиусами (в) и энергетическими характеристиками атомов χ_{n3} (а). Величины электроотрицательностей Л. Полинга

вочника под ред. В. Н. Кондратьева (Гурвич и др., 1974). Сплошными линиями

1. Валентность — слишком грубая мера заряда ионов. Она не только не отвечает действительному его заряду, но и уравнивает в этом отношении ионы, сильно различающиеся по своим свойствам (например, Fe^{3+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Au^{3+} и т. п.).

2. Эффективные ионные радиусы относятся к ионам, находящимся в ионных соединениях, а отнюдь не к ионам или атомам в свободном состоянии, которые следует учитывать при характеристике элементов.



металлов (D_0 ккал/моль) и разностью электроотрицательностей аниона и катиона, радиусами атомов r_{orb} (б), обратными орбитальными радиусами (в) и энергетическими взяты из книги К. Дея и Д. Селбина (1969, с. 125), энергии диссоциации — из справочника галогениды одинаковых катионов, штриховыми — одинаковых анионов.

Более целесообразно поэтому использовать как меру ЭО отношение энергии образования нейтральных атомов или ионов соответствующей валентности, пропорциональное их эффективному заряду (средство к электрону в случае нейтральных атомов* или n -й потенциал ионизации).

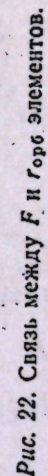
* Величину средства к электрону можно рассматривать как потенциал ионизации отрицательно однозарядного иона, т. е. работу, которую необходимо затратить на перевод такого иона в нейтральный атом.

ции для катионов n -й валентности) к их орбитальному радиусу. Подобную энергетическую характеристику атомов ($r_{\text{орб}}$) и катионов* ($r_{\text{орб}}^{n+}$) можно получить как частное от деления $F/r_{\text{орб}}$ или $I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$.

Поскольку $F = Z_{\text{ат}}^* \cdot e^2 / r_{\text{орб}}$ и $I_n = Z_n^* \cdot e^2 / r_{\text{орб}}^{n+1}$, то очевидно, выражения $\gamma_{\text{орб}} = F / r_{\text{орб}} = Z_{\text{ат}}^* \cdot e^2 / r_{\text{орб}}^2$ и $\gamma_{r_{\text{орб}}^{n+1}} = I_n / r_{\text{орб}}^{n+1} = Z_n^* \cdot e^2 / (r_{\text{орб}}^{n+1})^2$ отвечают кулоновскому взаимодействию отрывающегося электрона с атомом (в случае $\gamma_{\text{орб}}$) или n -го электрона с атомным остовом с зарядом n^+ (в случае $\gamma_{r_{\text{орб}}^{n+1}}$).

Значение $\gamma_{\text{греб}}$ (табл. 12) для характеристики химических свойств элементов четко проявляется на графике зависимости между F и $r_{\text{греб}}$

* Используя аналогичные величины — «энергетические функции», равные I_n/r_i^{n+1} , где r_i^{n+1} — эффективный ионный радиус, А. И. Леонов (1970) показал пригодность их для определения прочности связи и возможности образования оксидами Се соединений с оксидами других элементов. Он же показал, что катион, имеющий большее значение I_n/r_i^{n+1} , проявляет акцепторные свойства, меньшее — играет роль донора электронов. Была показана также целесообразность использования этих величин для анализа химической связи в полупроводниковых соединениях (Борщевский и др., 1974), оценки кислотно-щелочных свойств катионов в кристаллах природных оксидов и силикатов, понимания особенностей их состава и генезиса (Годовиков, 1977б).



(рис. 22). На нем выделяется ряд полей, в которые попадают близкие по кислотно-щелочным свойствам элементы:

1. В левом нижнем углу находится поле благородных газов, N и H — элементов, выделенных В. М. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1934) в атофильные, типичные для земной атмосферы газы*.

2. В левой верхней части располагаются элементы с высокими значениями F при низком $r_{орб}$ (высокой величиной $\gamma_{орб}$) — O и F, для которых типично состояние в виде простых анионов — O^{2-} и F^{-} .

3. Свое поле по величине $\gamma_{орб}$ занимают элементы, играющие роль простых либо комплексных анионов (Cl, Br, I, S, Se, As, Te, C, Si, P, B).

4. В центре графика расположено большое число элементов, обладающих амфотерными свойствами (Al^{3+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{2+} и др.).

5. Особо следует отметить поле, которое занимают благородные металлы**, отличающиеся высоким F при относительно невысоком $r_{орб}$. Все эти металлы имеют почти завершённые nd^{7-10} -подоболочки, поэтому и сила сродства их к электрону, способствующему ее завершению, оказывается высокой (ср. с галогенами) — для них нехарактерны полновалентные катионы, обычные для d -элементов с числом d -электронов меньше пяти (например, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} . В то же время высокое значение F у атомов благородных металлов из-за больших значений их $r_{орб}$ не приводит к ярко выраженным кислотным свойствам, как это имеет место у O, F или элементов, лежащих в секторе простых и комплексных анионов (например, Cl, S, C, B и др.). Это объясняется тем, что nd^{10} -подоболочка, будучи рыхлой, благоприятна для проявления донорно-акцепторных свойств, с чем связано столь характерное для этих элементов комплексобразование. У Ag и Au этот эффект связан с высокой проникающей способностью их внешних некайносимметричных d -электронов, имеющих внутренние статистические максимумы (в отличие от Cu).

6. Вправо от сектора амфотерных элементов располагается сектор щелочных элементов, в который попадают Na, Li, K, Rb, Cs.

7. Наконец, свое поле занимают элементы, имеющие отрицательные F , а значит, и $\gamma_{орб}$: Mg, Ca, Sr, Ba, относящиеся к щелочноземельным элементам, а также Sc, Y, Hf, Mn, отличающиеся спецификой электронного строения (Годовиков, 1977а).

Выявление связи между $\gamma_{орб}$ и D_0 галогенидов щелочных металлов (см. рис 21, г) показывает, что величины $\gamma_{орб}$ оказываются так же удобны для этих целей, как и $r_{орб}$ или η , и значительно лучше, чем величины ЭО Л. Полинга (X_H).

Построение графика $I_n - r_{орб}^{n+}$ позволяет все катионы s - и p -элементов разделить на щелочные, основные, амфотерные, слабокислые, сильнокислые (рис. 23, а). Границы $\gamma_{орб}^{n+}$, определяющие переход

от одного сектора к другому (табл. 13), можно принять для щелочных катионов меньше 20, основных 20—63, амфотерных — 63—140, слабокислых — 140—340, сильнокислых — больше 340.

Иная картина наблюдается для d -элементов (рис. 23, б). Здесь сектор щелочных катионов вообще отсутствует, тогда как поля катионов с основными и амфотерными свойствами значительно расширяются; основными можно считать (табл. 13) все катионы d -элементов с величиной $\gamma_{орб}^{n+}$ меньше 49—50, в том числе и те, которые имеют $\gamma_{орб}^{n+}$ меньше 20 (Ag^+ , Au^+) и на первом из графиков (рис. 23, а) попали бы в поле щелочей. К амфотерным можно отнести катионы d -элементов,

* N и H, попадая в сектор благородных газов, имеют, в отличие от последних, гораздо более низкие I_1 . Поэтому они даже в атмосфере встречаются не в атомарном, а в молекулярном состоянии, причем молекулы их достаточно инертны.

** Исключение из этой группы составляет лишь Pd.

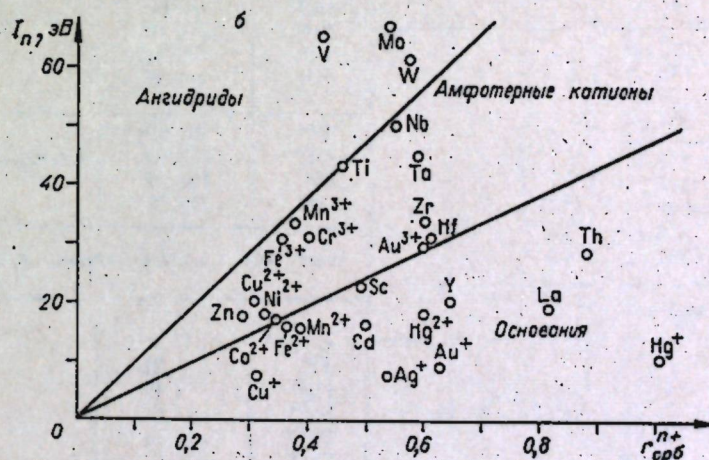
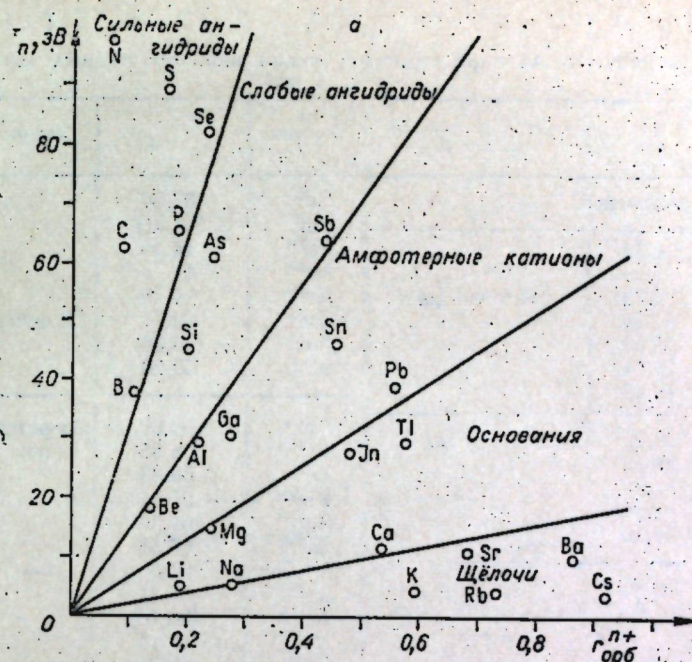


Рис. 23. Изменение щелочно-кислотных свойств катионов в зависимости от n -го потенциала ионизации (I_n) и орбитального радиуса катиона ($r_{орб}^{n+}$).

а — s - и p -элементы; б — d -элементы.

имеющие величины $\gamma_{орб}^{n+}$ от 49—50 до 100. Эти же цифры показывают, что неполновалентные катионы p -элементов имеют $\gamma_{орб}^{n+}$ значительно ниже полновалентных катионов тех же элементов, т. е. они должны иметь значительно более основные свойства.

На графике зависимости $\gamma_{орб}^{n+}$ от Z (рис. 24), схожем с графиком зависимости I_n от Z (Годовиков, 1977а), четко выявляется периодическое изменение $\gamma_{орб}^{n+}$, отражающее все основные особенности электронного строения соответствующих катионов. На нем хорошо видно резкое падение кислотных свойств катионов при переходе от элементов 2-го к элементам 3-го периода Системы. Далее при перемещении вниз по отдельным группам Системы усиление основных свойств катионов происходит менее резко, и они очень слабо усиливаются при переходе

Таблица 13

Значения энергетических характеристик (γ_{n+}) наиболее важных катионов

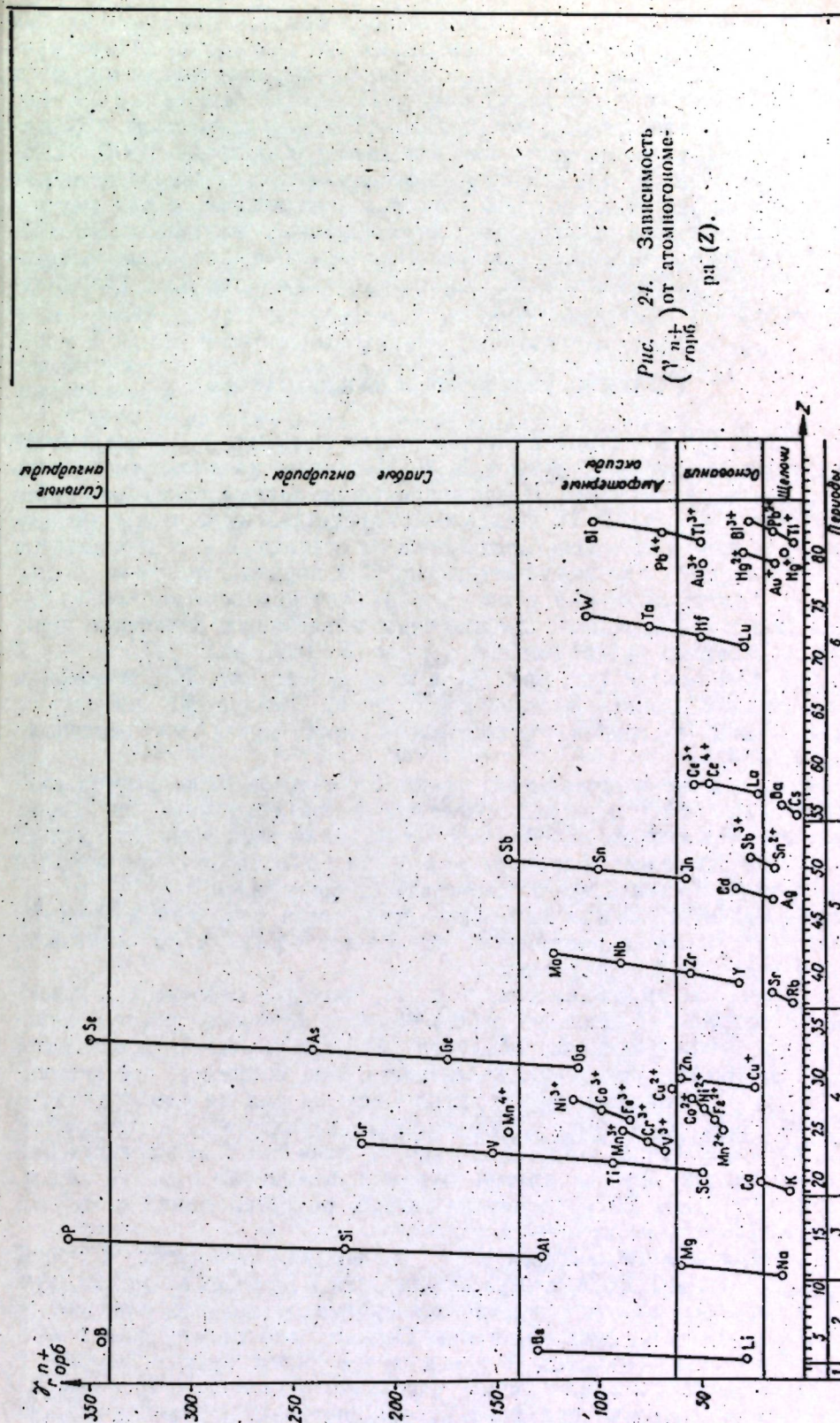
Катион	γ_{p+} орб	Сектор на рис. 24 (а или б)	Катион	γ_{p+} орб	Сектор на рис. 24, б
s- и p-элементы					
Cs ⁺	4,23	Щелочи (а)	Cd ²⁺	33,34	Основания
Rb ⁺	5,69		Mn ²⁺	(40,31)	
K ⁺	7,33		Fe ²⁺	44,45	
Ba ²⁺	11,55		Mo ³⁺	44,78	
Sr ²⁺	11,55		Mo ³⁺	44,78	
Na ⁺	16,14		Co ²⁺	49,71	
	18,48		Au ³⁺	(50,00)	
			Sc ³⁺	50,20	
Ca ²⁺	22,06	Основания (а)	Ru ³⁺	50,67	Амфотерные катионы
Li ⁺	28,52		Ni ²⁺	55,85	
Tl ³⁺	51,38		Zr ⁴⁺	56,33	
In ³⁺	58,21		Rh ³⁺	57,54	
Mg ²⁺	61,10	Zn ²⁺	61,30		
		Cu ²⁺	65,88		
Pb ⁴⁺	69,89	V ³⁺	69,07		
Sn ⁴⁺	101,31	Cr ³⁺	77,31		
Ga ³⁺	111,23	Ru ⁴⁺	(80,76)		
Al ³⁺	128,69	Rh ⁴⁺	82,14		
Be ²⁺	131,01	Fe ³⁺	86,31		
		Mn ³⁺	89,60		
Sb ⁵⁺	145,66	Ta ⁵⁺	(76,40)		
Ge ⁴⁺	175,10	Nb ⁵⁺	90,91		
Si ⁴⁺	225,65	Ti ⁴⁺	94,82		
As ⁵⁺	254,66				
B ³⁺	344,73	Слабые Ангидриды (а)	W ⁶⁺	(107,02)	Ангидриды
Se ⁶⁺	349,36		Mo ⁶⁺	123,62	
S ⁶⁺	520,77		V ⁵⁺	153,77	
C ⁴⁺	716,44		Cr ⁶⁺	217,79	
N ⁵⁺	1254,62				
d-элементы			Неполновалентные катионы p-элементов		
Ag ⁺	14,13	Основания (б)	In ⁺	[5,29]	
Au ⁺	14,57		Tl ⁺	5,82	
Cu ⁺	24,76		Hg ⁺	9,49	
(La ³⁺)	23,41		Sn ²⁺	14,64	
Mo ²⁺	24,46		Pb ²⁺	15,24	
Hg ²⁺	30,99		Sb ³⁺	26,64	
Y ³⁺	32,03		Bi ³⁺	27,43	
(Th ⁴⁺)	32,61		As ³⁺	[34,26]	

Примечание. В скобки взяты символы f-элементов; величины γ_{n+} в круглых скобках вычислены, исходя из ориентировочных значений I_n в квадратных — с использованием не орбитальных ионных радиусов, а орбитальных радиусов остовов с соответствующими поправками (Waber, Cromer, 1965).

от элементов 5-го к элементам 6-го периода Системы. Те же результаты можно получить сопоставляя приведенные в табл. 13 величины γ_{n+} .

В этом случае легко обнаружить тенденцию усиления основных свойств катионов элементов b-подгрупп по сравнению с элементами a-подгрупп (III—IV группы) или наоборот (I и II группы).

Таким образом, можно сформулировать общее правило: кислотные свойства элемента усиливаются, а щелочные ослабевают при увеличении степени его ионизации (валентности) и уменьшении координационного числа (Годовиков, 1977а).



Используя величины ЭО элементов для тех или иных конкретных целей, всегда следует оценить границы их применимости. Так, величины ЭО удобны для выяснения зависимости между свойствами атомов и образуемых ими соединений, например, $D_0 - \Delta \text{ЭО}$ (см. рис. 21, б—г), выяснения условий перехода от соединений одного типа связи к соединениям с другим типом связи, как это делает У. Пирсон (1977; Годовиков, 1979). В то же время они не дают возможности непосредственно определять эффективные заряды атомов в соединениях, а для выяснения многих вопросов кристаллохимии обобщенным величинам ЭО элементов следует предпочесть конкретные энергетические характеристики, учитывающие эффективные, например, ионные радиусы и координационное число (Годовиков, 1977б).

§ 7. ГРУПП-, ТИП-, ШЕЛЛ- И ШРИНК-АНАЛОГИ

Отмечая существенные различия между легчайшими и остальными элементами каждой из подгрупп, Д. И. Менделеев предложил называть эти элементы типическими. Изложенные выше данные показывают, что типические элементы Д. И. Менделеева, представленные *s*- и *p*-элементами 1-, 2- и 3-го периодов, отличаются от остальных *s*- и *p*-элементов тем, что являются *s*-кайносимметриками (2-й период), не имеют *d*-«дыры» или *d*-электронов (3-й период), образуют кайносимметричные катионы (2-й и 3-й периоды). Именно этим объясняется появление перегибов в ломаных зависимостях $r_{\text{орб}}$ от Z (см. рис. 12), η от Z (см. рис. 13), I_1 от F (см. рис. 19) и F от η (см. рис. 20), специфика их химических свойств, заставляющая Д. И. Менделеева смещать *s*- и *p*-элементы в группах относительно друг друга по вертикали (см. рис. 10).

Точно так же «легчайшими» среди *d*-элементов оказываются кайносимметрики 4-го периода, существенно отличающиеся по своим свойствам от *d*-элементов 2-й и 3-й серий, благодаря чему их следует отделять от остальных *d*-элементов, а среди *f*-элементов — лантаноиды, существенно отличающиеся по свойствам от актиноидов.

Подводя итог, можно выделить четыре типа аналогии элементов, отражающих сначала постепенное усиление сходства в их свойствах, а затем и различий между ними:

1. Элементы групп-аналоги, т. е. те, которые относятся к одной группе Системы. Их аналогия ограничивается аналогией в числе электронов на достраивающихся оболочках. В ряде случаев эти элементы имеют одинаковую групповую валентность, как, например, все элементы I, III и IV групп. Для других групп Системы они не имеют и такого сходства. Для элементов групп-аналогов характерны значительные различия в свойствах, которые обычно не позволяют непосредственно сопоставлять их друг с другом (сравни изменения $r_{\text{орб}}$, I_1 , F , η , на рис. 12, 13, 19, 20 у элементов разных подгрупп одной и той же группы).

2. Элементы тип-аналоги, т. е. те, которые относятся к одной подгруппе Системы. Их аналогия выражается не только в одинаковом числе электронов на достраивающихся орбиталях, но и в одинаковом типе (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-) этих элементов. Поэтому она полнее, чем у элементов групп-аналогов, хотя и осложняется рядом причин (кайно- и некайносимметричные электроны; предшествующие *d*- и *f*-сжатия и т. п.). Явления вторичной периодичности приводят к тому, что свойства элементов тип-аналогов на приведенных графиках выражаются в ломаных зависимостях (вплоть до петлевидных), что отражается и в ломаных зависимостях изменения свойств соединений тип-аналогов по мере роста Z (Годовиков, 1977а).

3. Элементы шелл-аналоги (от английского *shell* — оболочка), т. е. те, которые относятся не только к одной подгруппе, но имеют близкие к однотипным оболочки, заполняющиеся некайносимметричными электронами. К ним относятся, например, в Ia-подгруппе K, Rb, Cs, Fr, Ib — Ag и Au, в IIa — Ca, Sr, Ba и Ra, в IIb — Cd и Hg, в IIIa — Ga, In, Tl, в IIIb — Lu и Lr и т. д. Для шелл-аналогов характерны близкие к прямым зависимости $r_{\text{орб}}$ от Z (восходящие или нисходящие, иногда с небольшими перегибами на отдельных элементах). Соединения этих элементов обычно обнаруживают близкие к линейным изменения свойства по мере роста Z (Годовиков, 1977а).

4. Элементы шринк-аналоги («шринк» — от английского *shrink* — сжиматься) — пары элементов, у которых элемент с большим значением Z имеет орбитальный радиус, близкий или меньше, чем у предшествующего ему по подгруппе элемента (тип-аналога) вследствие влияния *p*-, *d*- или *f*-сжатия.

Среди шринк-аналогов, в свою очередь, целесообразно различать несколько разновидностей:

а) шринк-аналоги, относящиеся к шелл-аналогам. Сюда принадлежат пары элементов, на орбитальных радиусах которых сказывается предшествующее *f*-сжатие:

	$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$		$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$
Cs—Fr	0,071	—0,006	Tc—Re	0,081	—0,024
Ba—Ra	0,018	—0,003	Ru—Os	0,144	—0,043
Y—Lu	0,140	—0,029	Rh—Ir	0,137	—0,044
Zr—Hf	0,117	—0,026	Ag—Au	0,099	—0,034
Nb—Ta	0,176	—0,042	Cd—Hg	0,058	—0,024
Mo—W	0,160	—0,041			

Именно принадлежностью к шринк- и шелл-аналогам можно объяснить большое сходство в свойствах у перечисленных пар элементов (Ахметов, 1975; Годовиков, 1975)*.

б) шринк-аналоги, относящиеся к тип-аналогам, но не являющиеся шелл-аналогам. — пары элементов, на орбитальных радиусах которых сказывается предшествующее *d*-сжатие.

	$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$		$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$
Al—Ga	0,058	—0,018	S—Se	—0,108	0,077
Si—Ge	0,022	0,010	Cl—Br	—0,126	0,108
P—As	0,082	0,047			

Соединения таких пар элементов с сильно электроотрицательными атомами—F, O обладают большим сходством в свойствах, образуют

* Близость $r_{\text{орб}}$ (и η) у пар элементов, не являющихся шелл- и шринк-аналогам, не приводит к столь большому сходству между ними. В качестве примера можно привести *d*-элементы 1-й и 3-й серий, у которых невелики различия в $r_{\text{орб}}$ (и η), но которые не являются шелл-аналогам (1-я серия *d*-элементов относится к кайносимметрикам, 3-я — к некайносимметрикам):

	$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$		$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$
Sc—Lu	0,017	—0,004	Fe—Os	—0,039	0,013
Ti—Hf	0,001	0,000	Co—Ir	—0,046	0,016
V—Ta	0,012	0,003	Ni—Pt	—0,032	0,031
Cr—W	0,093	—0,025	Cu—Au	0,004	0,001
Mn—Re	—0,032	0,009	Zn—Hg	—0,061	0,027

Благодаря этому сходство между ними значительно меньше, чем между *d*-элементами 2-й и 3-й серий, являющимися, как показано выше, шринк- и шелл-аналогам.

иногда непрерывные изоморфные ряды. Более того, соединения последних из элементов этих пар, относящихся к 4-му периоду, оказываются ближе по свойствам к элементам шринк-аналогов 3-го периода, чем к соединениям шелл-аналогов — элементов 5-го и 6-го периодов. Напротив, их соединения с менее электроотрицательными элементами — S, Se и т. п. существенно различаются по свойствам.

В первом случае это можно объяснить меньшим значением роли собственных валентных электронов, структуры их орбиталей, так как электроны переходят практически в полное владение сильно электроотрицательных атомов, и гораздо большим влиянием структуры валентных орбиталей в последнем случае. В качестве подтверждения сказанному можно привести ряд примеров. Так, гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Ga}(\text{OH})_3$ имеют амфотерные свойства, $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{Tl}(\text{OH})_3$ — основные; для Al^{3+} и Ga^{3+} наиболее характерны фторокомплексы, для In^{3+} и Tl^{3+} — хлорокомплексы. В то же время сульфиды Al как простые, так и сложные легко гидролизуются, тогда как сульфиды Ga, In и Tl достаточно устойчивы и многочисленны.

Для Si^{4+} и Ge^{4+} характерны фторокомплексы и другие галиды не синтезированы; для Sn^{4+} и Pb^{4+} — комплексные галиды всех типов. Силикаты и германаты имеют не только аналогичные структуры, но чаще и изоморфны, тогда как для Sn^{4+} и Pb^{4+} подобные соединения не характерны. В то же время SiS_2 легко гидролизуются, тогда как GeS_2 и SnS_2 не гидролизуются и не растворяются не только в воде, но и в слабокислых растворах.

P_2O_3 и As_2O_3 растворяются в воде, давая кислоты, тогда как Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде не растворяются; многие фосфаты и арсенаты не только изоструктурны, но и изоморфны. Сульфид же типа P_2S_3 пока вообще не установлен, тогда как As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 устойчивы и широко распространены в природе; известны и многочисленные тиосоли As^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Для S и Se типичны галиды $\text{Э}_2\text{Hal}_2$, а для Te и Po — ЭHal_2 ; SO_2 , SO_3 , SeO_2 — легко растворимые в воде газы (образуют кислоты), TeO_2 , PoO_2 , TeO_3 — твердые тела, не растворимые в воде; SF_6 и SeF_6 образуют прочные газообразные молекулы октаэдрической конфигурации, TeF_6 легко гидролизуются. Сульфаты и селенаты, сульфиды и селениды часто не только изоструктурны, но и изоморфны; изоморфизм же SO_4^{2-} с TeO_4^{2-} или S^{2-} и Te^{2-} крайне ограничен. В то же время по ряду своих свойств S, Se и Te оказываются аналогами, что проявляется, например, в образовании твердых растворов сульфидов, содержащих S, Se и Te одновременно.

Наиболее четко близость свойств пары Cl—Br и отличие ее от I проявляется в отсутствии у первых соединений с октаэдрическим анионом типа XO_6^{5-} , тогда как IO_6^{5-} входит в состав ряда оксосолей. В то же время шринк-аналогия Cl и Br приводит к тому, что Cl, Br и I дают соединения, свойства которых изменяются почти линейно от атомного номера галогена.

в) шринк-аналоги, принадлежащие к разным тип-аналогам. Здесь, в свою очередь, намечаются два случая: 1) более простой, относящийся к проявлению f-сжатия; 2) более сложный, относящийся к проявлению последовательно p- и d-сжатий.

Иллюстрацией первого из них является пара Y—Gd. Частичное f-сжатие перед Gd приводит не только к близости $r_{\text{орб}}$ (и η) — $\Delta r_{\text{орб}} = -0,020$, $\Delta \eta = 0,003$, но и к большой близости свойств Y и Gd, чему, очевидно, способствует и наличие у Gd одного d-электрона. Это сходство столь велико, что гадолиниды часто называют редкими землями иттриевой группы, включая сюда и Lu, являющийся по отношению к Y не только шринк-, но шелл-аналогом (Тейлор, Дарби, 1974).

Примером второго из указанных случаев является триада Na—Ca—Y. Здесь последовательно проявляется сначала p-сжатие, благодаря чему оказываются близки $r_{\text{орб}}$ (и η) — Na и Ca, а затем d-сжатие, делающее близкими эти величины у Ca и Y:

	$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$		$\Delta r_{\text{орб}}$	$\Delta \eta$
Na—Ca	0,023	—0,005	Ca—Y	—0,033	0,001

Близость между этими элементами, не принадлежащими даже к групп-аналогам, располагающимся по диагонали в короткой форме Системы, на которую особенно большое внимание обращали А. Е. Ферсман (1937) и Н. В. Белов (1976а), проявляется опять-таки в соединениях с сильно электроотрицательными партнерами.

§ 8. О НОВЫХ ФОРМАХ СИСТЕМЫ

Сказанное выше показывает, насколько важно использовать такую форму Системы, которая не только иллюстрировала бы все перечисленные особенности изменения свойств элементов, подчиняющиеся Периодическому закону, но и вскрывала бы различия в свойствах элементов не только отдельных групп и подгрупп, но и внутри последних, и в то же время позволяла бы видеть сходство между элементами разных подгрупп и групп. В большой мере этого можно достигнуть, введя кроме обычных цветных обозначений элементов s-, p- (a-подгруппы), d- (b-подгруппы) и f-типов (c-подгруппы), специальные обозначения для элементов с валентными или внешними (в случае катионов) кайно- и некайносимметричными электронами, для легких (конфигурации p^{1-3} , d^{1-5} , f^{1-7}) и тяжелых (конфигурации p^{4-6} , d^{6-10} , f^{7-14}) элементов каждого типа, что и сделано в табл. 7, представляющей упрощенный вариант новой формы Системы.

Для еще более детального сопоставления элементов по их свойствам можно в пределах отдельных подгрупп выделить малые подгруппы, объединяющие элементы шелл-аналоги, и использовать смещение подобных малых подгрупп относительно друг друга*, помня, что общая последовательность расположения элементов в Системе отвечает увеличению слева направо их электроотрицательности (табл. 14; см. вклейку между с. 54—55). В этом случае Ia-подгруппа делится на четыре малых подгруппы: водорода — Ia_1 ; лития — Ia_2 ; натрия — Ia_3 ; калия, рубидия, цезия и франция — Ia_4 . Точно так же IIa-подгруппа делится на четыре малых: IIa_1 — гелия; IIa_2 — бериллия; IIa_3 — магния; IIa_4 — кальция, стронция, бария и радия.

Элементы IIIb—IVb- и Ib—IIb-подгрупп делятся на b_1 -подгруппы, включающие кайносимметричные d-элементы, и b_2 -подгруппы, объединяющие некайносимметричные d-элементы 5-го и 6-го периодов.

Сложнее систематика VIIIb-подгруппы, в которой наряду с триадами элементов — семейство железа (Fe, Co, Ni) с кайносимметричными 3d-электронами и подсемейства легких (Ru, Rh, Pb) и тяжелых (Os, Ir, Pt) платиноидов с некайносимметричными 4d- и 5d-электронами соответственно — можно по числу внешних ns- и (n-1)d-электронов выделить пять малых подгрупп: b_1 — Fe, Co и Ni; b_2 — Os и Ir; b_3 — Pt; b_4 — Ru и Rh; b_5 — Pd (табл. 15).

* Подобный подход к построению Системы со смещением, очевидно, впервые использовал В. К. Григорович (1966, 1969, 1970), показавший большую его перспективность.

Таблица 15

Выделение пяти малых подгрупп среди *d*-элементов VIII *b*-подгруппы с учетом числа *ns*-электронов

Малые подгруппы									
b_1		b_2		b_3		b_4		b_5	
Число ns -электронов									
2				1				0	
Число $(n - 1)$ d -электронов									
6		7		8		6		7	
9		7		8		10			
Общее число ns - и $(n - 1)$ d -электронов									
8		9		10		8		9	
10		8		9		10			
Fe		Co		Ni		Os		Ir	
Pt		Ru		Rh		Pd			
Семейство железа				Тяжелые			Легкие		
				Платиноиды					

Все *s*-подгруппы, объединяющие *f*-элементы, делятся на c_1 (*4f*-каиносимметрики) и c_2 -малые подгруппы (*5f*-некаиносимметрики). В свою очередь, в каждой из подгрупп легкие *f*-элементы смещены левее тяжелых, так как последние, имея меньшие орбитальные радиусы, оказываются более электроотрицательными.

Сложнее выделение малых подгрупп среди *p*-элементов. Здесь в первые малые подгруппы попадают элементы 2-го периода, с кайносимметричными *2p*-электронами, резко отличающиеся по свойствам от элементов 3-го периода с некаиносимметричными *3p*-электронами, но образующие полновалентные кайносимметричные катионы. Следующие *p*-элементы 4-го периода оказываются очень близкими по r_{orb} к предыдущим и образуют пары шринк-аналогов. Однако по строению первой и второй предвнешних электронных оболочек Al существенно отличается от Ga и тем более Tl. В то же время по этому признаку гораздо больше общего между Ga, In и Tl (сравни триады K—Rb—Cs и Ca—Sr—Ba), являющимися шелл-аналогами. Поэтому IIIa-подгруппа делится на три малых: IIIa₁—бор; IIIa₂—алюминий; IIIa₃—галлий, индий, таллий.

Начиная с IVa-подгруппы, выделяются вместо трех по четыре малых подгруппы. В первые из них попадают кайносимметричные *p*-элементы 2-го периода, во вторые—элементы, образующие катионы с кайносимметричными электронами—*p*-элементы 3-го периода, в третьи—*p*-элементы шелл-аналоги 4-го и 5-го периодов, в четвертые—*p*-элементы

ты 6-го периода, отличающиеся по своим свойствам, с одной стороны, из-за предшествующего им лантаноидного сжатия, с другой—из-за сложного строения столь многоэлектронных атомов. Поэтому в

малых подгруппы: IVa₁—C:

Таблица 16									
ГОВ-АНАЛОГОВ									
периоды	ряды								
1	1	VIII*							
1	1	водород							
2	2								
3	3								
4	4		железо	кобальт	никель				
5	5		рубиний	родий	палладий	платина			
6	6		самарий	тулий	иридий	осмий	платина	платина	платина
7	7		плутоний	менделевий					

В КВАДРАТАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ИМЕЮЩИЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ МЕНЬШЕ СВОИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПО ПОДГРУППАМ ИЗ-ЗА ЛАНТАНОИДНОГО СЖАТИЯ.

В СПЛОШНЫХ КРУЖКАХ—ЭЛЕМЕНТЫ-КАИНОСИММЕТРИКИ; ОСТАЛЬНЫЕ—НЕКАИНОСИММЕТРИКИ.

В ПУНКТИРНЫХ КРУЖКАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ДАЮЩИЕ КАИНОСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛНОВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВЕДЕННЫЕ В КРУГЛЫХ СКОБКАХ, НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ОБЩЕПРИНЯТЫМИ.

ПРЯМЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ СИМВОЛЫ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

НАКЛОННЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{1-3} , d^{1-5} , f^{1-7} ЭЛЕКТРОНАМИ.

ЖИРНЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{4-6} , d^{6-10} , f^{7-14} ЭЛЕКТРОНАМИ.

АТОМНЫЕ МАССЫ ПРИВЕДЕННЫ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ ТАБЛИЦЕ 1973 ГОДА.

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ ПРИВЕДЕНЫ МАССОВЫЕ ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ.

3. Отдельные типы элементов—*s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, показаны каждый своим цветом, что позволяет легко видеть внутреннюю периодичность, отвечающую соответственно достройке *s*- (до 2), *p*- (до 6), *d*- (до 10) и *f*- (до 14)-подоболочек. Цветовая раскраска хорошо выявляет и прерывисто-периодический характер этих зависимостей, определяющий расположение соответствующих элементов друг под другом.

КОРОТКИЙ ВАРИАНТ СИСТЕМЫ СО СМЕЩЕНИЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ-АНАЛОГОВ

Таблица 16

периоды	ряды	группы									
		I					II				
		a	b	a	b	a	a	b	a	b	a
1	1	водород 1,0079		гелий 4,0026							
2	2		2s ¹		2s ²	2p ¹		2p ²		2p ³	
3	3		3s ¹		3s ²	3p ¹		3p ²		3p ³	
4	4		3d ⁰ 4s ¹		3d ⁰ 4s ²	3d ¹ 4s ²		3d ² 4s ²		3d ³ 4s ²	
5	5		4d ⁰ 5s ¹		4d ⁰ 5s ²	4d ¹ 5s ²		4d ² 5s ²		4d ³ 5s ²	
6	6		4f ⁰ 5d ⁰ 6s ¹		4f ⁰ 5d ⁰ 6s ²	4f ¹ 5d ⁰ 6s ²		4f ² 5d ⁰ 6s ²		4f ³ 5d ⁰ 6s ²	
7	7		4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ¹		4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ² 6s ²		4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	
8	8		5f ⁰ 6d ⁰ 7s ¹		5f ⁰ 6d ⁰ 7s ²	5f ¹ 6d ⁰ 7s ²		5f ² 6d ⁰ 7s ²		5f ³ 6d ⁰ 7s ²	
9	9		5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ¹		5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²		5f ¹⁴ 6d ² 7s ²		5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	
10	10		5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ¹		5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²		5f ¹⁴ 6d ² 7s ²		5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	

В КВАДРАТАХ-ЭЛЕМЕНТЫ, ИМЕЮЩИЕ
ОБРАТНЫЕ РАДИУСЫ МЕНЬШЕ СВО-
ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПО ПОДГРУП-
ПАМ ИЗ-ЗА ЛАНТАНОИДНОГО СЖАТИЯ.

В СПЛОШНЫХ КРУЖКАХ-ЭЛЕМЕНТЫ-
КАЙНОСИММЕТРИКИ; ОСТАЛЬНЫЕ-НЕКАЙ-
НОСИММЕТРИКИ.

В ПУНКТИРНЫХ КРУЖКАХ-ЭЛЕМЕНТЫ,
ДАЮЩИЕ КАЙНОСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛНО-
ВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВЕДЕННЫЕ
В КРУГЛЫХ СКОБКАХ, НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ОБ-
ЩЕПРИНЯТЫМИ.

ПРЯМЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ
СИМВОЛЫ S-ЭЛЕМЕНТОВ

НАКЛОННЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ
ЭЛЕМЕНТЫ С p¹⁻³, d¹⁻⁵, f¹⁻¹⁴ ЭЛЕК-
ТРОНАМИ.

ЖИРНЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ
ЭЛЕМЕНТЫ С p⁴⁻⁶, d⁶⁻¹⁰, f¹⁴ ЭЛЕК-
ТРОНАМИ.

АТОМНЫЕ МАССЫ ПРИВЕДЕНЫ ПО
МЕЖДУНАРОДНОЙ ТАБЛИЦЕ 1973 ГОДА.

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ ПРИВЕДЕ-
НЫ МАССОВЫЕ ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙ-
ЧИВЫХ ИЗОТОПОВ.

 s-элементы (a-подгруппы)
 d-элементы (b-подгруппы)
 f-элементы (c-подгруппы)

ты 6-го периода, отличающиеся по своим свойствам, с одной стороны, из-за предшествующего им лантаноидного сжатия, с другой — из-за сложного строения столь многоэлектронных атомов. Поэтому в IVa-подгруппе выделяются следующие малые подгруппы: IVa₁—C; IVa₂—Si; IVa₃—Ge и Sn; IVa₄—Pb; в Va: Va₁—N; Va₂—P; Va₃—As и Sb; Va₄—Bi; в VIa: VIa₁—O; VIa₂—S; VIa₃—Se и Te; VIa₄—Po; в VIIa: VIIa₁—F; VIIa₂—Cl; VIIa₃—Br и I; VIIa₄—At. При этом элементы *a*₂-подгрупп и первые элементы *a*₃-подгрупп являются шринк-аналогами — пары Si—Ge, P—As, S—Se, Cl—Br.

В систематике *d*-элементов важно также отразить принадлежность к атомам, имеющим от 1 до 5 *d*-электронов, или к атомам, имеющим больше *nd*⁵-электронов. Это учитывается в объединении *d*-элементов в три семейства: 1) титана — марганца, включающее элементы с числом *d*-электронов от 1 до 5; 2) железа (кайносимметричные *d*-элементы с 6—8 *d*-электронами); 3) платиноидов (некайносимметричные *d*-элементы с 6—10 *d*-электронами).

В развернутом варианте Системы (см. табл. 14) строго определенное место занимают и *f*-элементы. При этом каждая из *s*-подгрупп в соответствии со сказанным выше делится на две малых подгруппы — *s*₁ (объединяют лантаноиды с 4*f*-кайносимметричными электронами) и *s*₂ (объединяют актиноиды с 5*f*-некайносимметричными электронами). Сдвиг в таблице каждой из *s*₁-подгрупп вправо по отношению к соответствующим *s*₂-подгруппам определяется, как и в случае *b*₁- и *b*₂-подгрупп, более низкой ЭО *s*₂-элементов по сравнению с *s*₁-элементами, хотя в случае лантаноидов до конца об этом судить трудно, поскольку основная масса их, как уже отмечалось, известна только в виде неполновалентных катионов. Сдвиг же элементов в каждой из *s*₁- и *s*₂-подгрупп, когда легкие элементы оказываются левее тяжелых, определяется тем, что у последних заметно выше величины ЭО — их *r*_{орб} меньше.

Развернутый вариант Системы со смещениями элементов шелл-аналогов, объединяемых в малые подгруппы (см. табл. 14) хотя и последователен, но довольно громоздок. Более того, он не дает возможности отразить многие важные проявления Периодического закона, показать сходство элементов разных малых и больших подгрупп, диагональное сходство некоторых элементов, на которое обратил внимание еще А. Е. Ферсман (1937) и которому большое внимание уделяет Н. В. Белов (1976а, б). В этом отношении удобнее пользоваться коротким вариантом Системы (табл. 16), взяв за основу тот, который приведен в табл. 7.

Новые формы Системы, представленные в табл. 7 и 16, отражают следующие важнейшие принципы Периодического закона изменения свойств элементов:

1. Положение каждого элемента в Системе инвариантно; этому подчиняются естественно все *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

2. Каждый период Системы начинается с атома *s*-элемента — щелочного металла (или водорода в 1-м периоде) и заканчивается атомом благородного газа, что отражает главную прерывистую периодичность в изменении электронного строения атомов по мере увеличения их атомного номера. Это отвечает возрастанию ЭО элементов в пределах каждого периода слева направо.

3. Отдельные типы элементов — *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, показаны каждый своим цветом, что позволяет легко видеть внутреннюю периодичность, отвечающую соответственно достройке *s*- (до 2), *p*- (до 6), *d*- (до 10) и *f*- (до 14)-подоболочек. Цветовая раскраска хорошо выявляет и прерывисто-периодический характер этих зависимостей, определяющий расположение соответствующих элементов друг под другом.

делится на три малых: IIIa₁ — бор; IIIa₂ — алюминий; IIIa₃ — галлий, индий, таллий.

Начиная с IVa-подгруппы, выделяются вместо трех по четыре малых подгруппы. В первые из них попадают кайносимметричные *p*-элементы 2-го периода, во вторые — элементы, образующие катионы с кайносимметричными электронами — *p*-элементы 3-го периода, в третьи — *p*-элементы шелл-аналоги 4-го и 5-го периодов, в четвертые — *p*-элементы

4. В форме Системы без смещений (см. табл. 7) четко выявляется межрядная периодичность*. Она заключается в том, что в рядах повторяются атомы с однообразно заполняющимися электронными орбиталями. Лейтмотивом при этом является заполнение орбиталей до конфигурации благородного газа. Так, в первом ряду, отвечающем 1-му периоду, имеющему всего два элемента, происходит достройка 1s-орбитали до He-конфигурации**. В 3-м и 4-м рядах, каждый из которых насчитывает по восемь элементов, происходит формирование восьмиэлектронных оболочек Ne и Ar соответственно. Далее аналогичная картина наблюдается в нечетных рядах длинных периодов — 5-, 7- и 9-м, каждый из которых начинается элементом 1b-подгруппы с $(n-1)d^{10}(5\text{-й и } 7\text{-й ряды}), (n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ -электронами (9-й ряд) и кончается благородным газом.

Иное дело четные ряды длинных периодов. Среди них выделяются ряды двух типов. В более простых и более коротких, состоящих из десяти элементов — 4-м и 6-м рядах, происходит достройка d-орбиталей с заполнением их электронами от нуля до восьми (Ni в 4-м ряду) или десяти (Pd в 6-м ряду); подготавливающая переход к следующим рядам, начинающимся с атомов, имеющих завершённые $(n-1)d^{10}$ -конфигурации. В более длинных рядах, состоящих из 24 элементов — 8-м и 10-м, происходит достройка не только d-, но и f-орбиталей.

В свою очередь, каждый из двух последних рядов можно разделить на три части:

а) участок, отвечающий восьми элементам, на протяжении которого происходит переход от элементов, не имеющих d- и f-электронов, к элементам, имеющим почти наполовину заполненные f-орбитали (с f⁶-электронами) — ряды 8a и 10a;

б) участок, отвечающий семи элементам с изменяющимся числом f-электронов от 7 до 13 — ряды 8б и 10б;

в) участок, отвечающий девяти элементам (одному f-элементу и восьми d-элементам), на протяжении которого происходит переход от элементов с $(n-2)f^{14}(n-1)d^0$ -электронами к элементам с почти завершённой $(n-1)d$ -конфигурацией, подготавливающей переход к следующему ряду, начинающемуся с 1b-элемента (с $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ -конфигурацией) — ряды 8в и 10в (последний пока не заполнен полностью).

5. Серии p-, d- и f-элементов в зависимости от числа p-, d- и f-электронов делятся на две группы, отражающие двойную периодичность каждой из серий таких элементов — легких ($p^{1-3}, d^{1-5}, f^{0-6}$ -конфигурации) и тяжелых ($p^{4-6}, d^{6-10}, f^{7-14}$ -конфигурации). Первые из них набраны в Системе (см. табл. 7 и 16) обычным шрифтом, вторые — жирным. Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых элементов соответствует в целом увеличению сродства к электрону. Следствием этого является типичность для подсемейства тяжелых элементов роли анионов в различных соединениях (O^{2-} , F- и их тип-аналоги), а при завершении p-орбиталей происходит переход к благородным газам (VIIIa-подгруппа).

* Межрядную периодичность иногда называют вторичной (Щукарев, 1974), но нам представляется, что термин «вторичная периодичность» удобнее использовать шире, как это сделано выше.

** Иногда Систему дополняют нулевым рядом (и периодом), включающим электрон (I группа) и нейтрон (II или VIII группа). В таком виде Система приобретает позволяющая объединять последние по два в диады (Ахумов, 1947) или циклы (Капу-в периоде, II — по 8, III — по 18, IV — по 32.

Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых d-элементов характеризуется вследствие увеличения сродства к электрону переходом к элементам, для которых наиболее типичным является неполовалентное состояние, особая роль как комплексообразователей, образование этими элементами благородных металлов.

Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых d-элементов отвечает снижению типичной валентности, особенно заметному у кюридов (у гадолинидов валентность снижается из-за принадлежности их к кайносимметрикам), повышению устойчивости комплексов этих элементов.

6. В каждом из типов элементов (s, p, d и f) выделены элементы с внешними (валентными) кайносимметричными электронами, обведенные кружками. Эти элементы отличаются от остальных тип-аналогов большим числом свойств, среди которых особо следует отметить:

а) значительно более высокие величины ЭО, благодаря чему все кайносимметрики сдвинуты вправо относительно своих тип-аналогов;

б) характерность неполовалентных состояний, что имеет перво-

степенное значение для 3d- и особенно 4f-каиносимметриков.

7. Более высокие величины ЭО по сравнению с тип-аналогами с большей величиной Z типичны и для элементов, образующих пполовалентные катионы, имеющие во внешнем слое кайносимметричные электроны. Символы таких элементов обведены в Системе пунктирным кружком.

8. По числу достраивающихся (чаще валентных) электронов в атомах элементы объединены в восемь групп (от I до VIII), отвечающих элементам групп-аналогов, причем номер группы соответствует групповой (полной) валентности. Последняя обычно не достигается у большинства элементов VIIIb-подгруппы, лантаноидов, кюридов и некоторых других элементов, имеющих специфическое электронное строение, что рассмотрено выше.

9. В каждой группе различным цветом выделяются подгруппы, объединяющие элементы тип-аналоги: a-(s- и p-элементы), b-(d-элементы) и c-подгруппы (f-элементы). Поскольку для элементов тип-аналогов обычны существенные различия в свойствах вплоть до различий в ЭО и максимальной валентности, отдельные подгруппы в варианте Системы со смещениями (см. табл. 16) сдвинуты относительно друг друга в зависимости от соотношения их ЭО.

Случаи же шринк-аналогов, не являющихся шелл- или тип-аналогами, показаны в последнем варианте Системы тем, что символы соответствующих пар элементов располагаются строго друг под другом (пары Al—Ga, Si—Ge, P—As, S—Se, Cl—Br, Y—Gd).

10. Среди всех групп особое положение занимает II, поскольку она объединяет элементы, имеющие сформированные внешние ns-орбитали, отвечающие конфигурации He, с которого начинается эта группа, при полностью или наполовину (у f-элементов) заполненных более глубоких орбиталях. Устойчивость ns²-конфигурации, в пределе соответствующей благородному газу — гелию, объясняет энергетическую выгоду образования достаточно устойчивых, неполовалентных катионов p-элементов (Tl⁺, Si²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, As³⁺, Sb³⁺ и т. п.), поскольку p-орбитали начинают достраиваться сразу же после заполнения ns²-орбиталей. С другой стороны, устойчивость ns²-орбиталей выражается и в превентивном появлении сначала ns-электронов, а затем ns²-конфигурации в d- и f-элементах, в которых происходит достройка более глубоких орбиталей.

11. В каждой подгруппе происходит значительное уменьшение ЭО сверху вниз и переход, например, от типичных кислотообразующих элементов (или благородного газа — He в IIa-подгруппе) к тем, которые обладают основными или даже щелочными свойствами.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
В КРИСТАЛЛАХ§ 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ;
МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ

12. В каждой из подгрупп (тип-аналогов) выделяются малые подгруппы* элементов шелл-аналогов, смещаемые (см. табл. 16) относительно друг друга по величине ЭО; шринк-аналоги и в этом случае размещаются друг под другом (пара Al—Ga, Si—Ge и др.).

13. В описываемых таблицах взяты в квадратики символы элементов, на атомах которых сказывается предшествующее им f -сжатие — у атомов этих элементов по указанной причине $r_{орб}$ не повышается с увеличением Z (в пределах подгруппы), а становится даже несколько ниже, чем у предшественников по подгруппе. Именно среди таких пар оказываются шринк-аналоги (пары шелл-аналогов Cs—Fr, Ba—Ra, Ag—Au и др.).

Таким образом, предлагаемые варианты Системы не только компактны, но и обладают существенными преимуществами перед всеми широко распространенными вариантами. Кратко их можно свести к двум:

1. Нет ни одного элемента за пределами Системы, т. е. данные варианты отражают в полной мере Периодический закон для всех элементов без исключения.

2. Они полнее насыщены информацией, учитывающей детали электронного строения атомов, определяющие главную, внутреннюю и вторичную периодичность, не только разную степень сходства между элементами, но и различия между ними.

Благодаря своей компактности описанные варианты Системы (особенно табл. 7) в отличие от длиннопериодных (развернутых) или пирамидальных вариантов Системы позволяют легко чувствовать и диагональное сходство между элементами, которому большое значение придают геохимики и кристаллохимики со времен А. Е. Ферсмана (Ферсман, 1937; Власов, 1962; Белов, 1976а, б). Они учитывают строение не только внешней, но и предвнешних электронных оболочек атомов и являются следующим шагом на пути выявления связей между строением атомов и свойствами их соединений на базе Периодического закона Д. И. Менделеева, выяснения сходства и различий между ними.

В то же время следует иметь в виду, что свойства атомов в свободном состоянии, которые отождествляются нами со свойствами элементов, — орбитальные радиусы, потенциалы ионизации, сродство атомов к электрону, электроотрицательность, не сохраняются атомами неизменными в конденсированных средах — плотных газах, жидкостях и тем более кристаллах. Поэтому, устанавливая связь между свойствами элементов и свойствами каких-то определенных веществ, необходимо помнить, что эта связь весьма сложная, хотя определенная корреляция между ними, как правило, и наблюдается. Именно последнее обстоятельство и позволяет установить соответствующие зависимости, имеющие столь важное значение в развитии не только общетеоретических вопросов, но и в прогнозировании веществ с заданными свойствами. Однако при анализе конкретных веществ свойствам элементов в ряде случаев следует предпочесть эффективные величины, например, радиусов, межъядерных расстояний и т. д.

Кроме того, надо иметь в виду, что все свойства веществ, в том числе тип связи в них и структура, зависят от физико-химических параметров**. Поэтому для анализа конкретных закономерностей всегда используется PT -сечение более сложного многомерного пространства, причем ниже, если не оговариваются специально давление и температура, речь всегда будет идти о нормальных условиях.

* Индексы малых подгрупп на табл. 16 не ставятся, чтобы ее не загромождать, и их нумерацию для всех подгрупп легко понять из табл. 14.

** Физико-химические параметры влияют и на последовательность заполнения электронных оболочек в атомах (Капустинский, 1956; Григорович, 1966; Годовиков, 1977б, 1978).

Спектроскопические исследования разреженных газов привели к обнаружению линейчатых спектров испускания и поглощения, изучение которых легло в основу разработки квантовой механики. Изучение спектров поглощения более плотных газов показало, что для них характерно уширение спектральных линий, благодаря чему спектры становятся не линейчатыми, а полосчатыми. Полосчатые спектры поглощения характерны для молекул, находящихся в газообразном состоянии, особенно сложных по своему составу, и для всех конденсированных сред — жидкостей и твердых тел. Подобные особенности спектров поглощения объясняются в настоящее время расщеплением электронных атомных уровней под действием электрических сил окружающих частиц, так называемым явлением Штарка (Ельяшевич, 1962).

Физическая сущность этого явления заключается в том, что в плотном газе, молекулах, жидких и твердых телах рассматриваемый атом оказывается в электрическом поле своих соседей (атомов, ионов, молекул и т. п.). Электрическое поле приводит к поляризации электронов атома, к смещению энергетических атомных уровней, поскольку атом приобретает дополнительную энергию $V = -(pE)$, где p — дипольный момент атома, E — напряженность электрического поля. Поскольку атомы (или ионы) в газе находятся в непрерывном движении, расстояние между ними и их относительное расположение непрерывно меняются. Поэтому такая совокупность атомов (или ионов) характеризуется целым набором энергетических электронных уровней, появляющихся вместо отдельных атомных (ионных) уровней, что и приводит к Штарковскому уширению спектральных линий, появлению полос, ширина которых растет по мере увеличения плотности газа*.

В молекулах и конденсированных средах наряду с движением электронов существенную роль играют колебательные и вращательные движения частиц, окружающих данную. В соответствии со сказанным энергия такой системы (E) складывается из энергии электронного ($E_{эл}$), колебательного ($E_{кол}$) и вращательного ($E_{вращ}$) движений**: $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}$, причем $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ}$. Величина электронной энергии порядка нескольких эВ, колебательной — десятых и сотых эВ, вращательной — тысячных и десятитысячных эВ. Поэтому электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн (и частот): для первых характерен спектр в УФ- и видимой

* Экспериментальные исследования показали, что напряженность электрического поля убывает в зависимости от расстояния как $1/R^k$, где R — расстояние между частицами, k — показатель степени, характеризующий быстроту ослабления поля ($k=2$ для ионов; $k=3$ для молекул с постоянным дипольным моментом, $k=4$ для квадрупольных молекул, не обладающих дипольным моментом, k еще больше). При увеличении плотности газа (ρ) среднее расстояние между частицами убывает как $1/\sqrt{\rho}$, $\rho = \rho^{-1/2}$ и поле будет возрастать как $\rho^{1/2}$ в случае линейного явления Штарка, $\rho^{2/3}$ в случае квадратичного явления Штарка и т. д. Поскольку поляризуемость тем больше, чем слабее электроны связаны с ядром, явление Штарка для более высоких электронных уровней проявляется ярче, то же относится и к электронным уровням атомов с увеличивающимся атомным номером.

** При более полном рассмотрении учитывается и энергия взаимодействия различных видов движений (Ельяшевич, 1962).

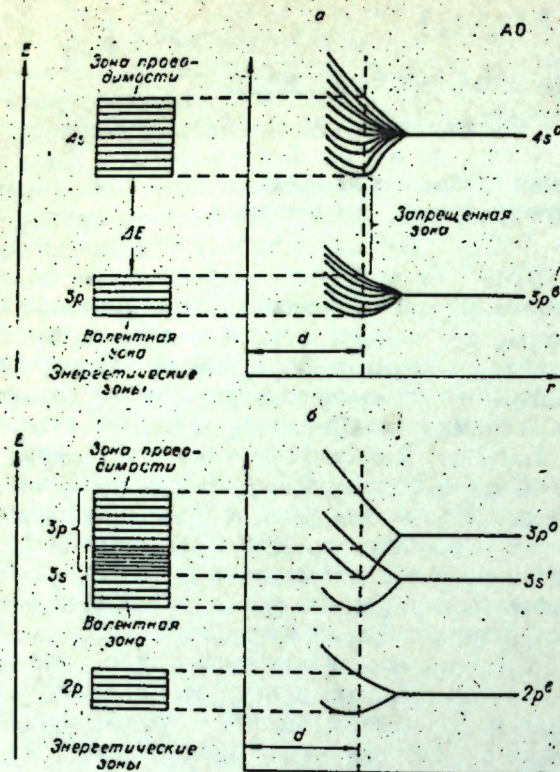


Рис. 25. Образование энергетических зон кристалла из энергетических уровней атомов (атомных орбиталей — АО) при разном расстоянии (r) между ними.

а — зоны 4p- и 4s-орбиталей не перекрываются — зонная схема диэлектрика и полупроводника с шириной запрещенной зоны ΔE ; б — зоны 3s- и 3p-орбиталей перекрываются — зонная схема металла; в — межатомное расстояние в кристалле.

области, вторых — в ИК-области, третьих — в далекой ИК-области*.

Появление вместо отдельных энергетических уровней серии близко расположенных энергетических уровней приводит к возникновению энергетических зон, особенности которых определяют точечной симметрией данного атома. Введение понятия об энергетических зонах получило развитие в так называемой зонной теории, которой отводится в настоящее время доминирующее место практически в любой из книг по металловедению, полупроводникам, физике и химии твердого тела (Коттрелл, 1961; Киттель, 1965; Уэрт, Томсон, 1956; Г. Джонс, 1962; Блейкмор, 1972; Харрисон, 1962; Борщевский и др., 1974; Ормонт, 1973; Марфунин, 1974).

Не останавливаясь на подробном рассмотрении зонной теории, коснемся лишь некоторых из ее положений — наиболее важных для последующего изложения.

Энергетические зоны в кристаллических телах могут

быть полностью или частично заполненными валентными электронами или вовсе не содержать их. Энергетическая зона, полностью заполненная валентными электронами, называется *валентной зоной*. Свободная зона, расположенная энергетически выше валентной зоны, или зона, не полностью заполненная валентными электронами, называется *зоной проводимости*. В зависимости от структуры твердого тела и строения образующих его атомов между валентной зоной и зоной проводимости может быть энергетический разрыв (рис. 25, а) или они могут перекрываться друг другом (рис. 25, б). Энергетический разрыв между валентной зоной и зоной проводимости называется *запрещенной зоной*, его величина — ΔE (обычно в эВ) — *шириной запрещенной зоны* (иногда используется также термин *энергетическая щель*).

В зависимости от своей зонной структуры кристаллические тела могут обладать свойствами *металлов*, т. е. быть хорошими проводниками электрического тока, *диэлектриков*, т. е. практически не проводить электрического тока или *полупроводников*, в которых проводимость появляется при некоторой температуре и увеличивается с ростом последней. Возникновение электрического тока в кристалле, требующего перемещения электронов внутри него, объясняют переходом электронов с одного энергетического уровня на другой, свободный или не полностью запол-

* Вклад колебательного и вращательного движений в общую энергию системы в большой мере зависит от температуры (Вундерлих, Баур, 1972).

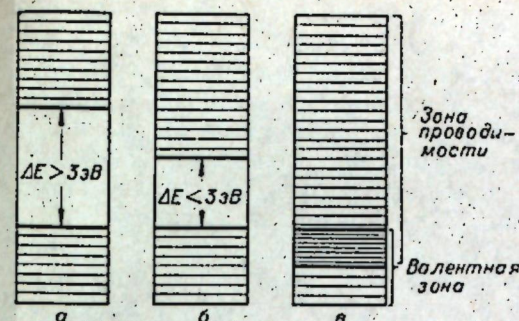


Рис. 26. Зонная схема диэлектрика (а), полупроводника (б) и металла (в).



Рис. 27. Схема возникновения собственной проводимости полупроводника с шириной запрещенной зоны ΔE .

ненный, имеющийся в зоне проводимости. Так, проводимость металлического Li и других щелочных металлов объясняется тем, что для коллективизированных электронов, характерных для металлов, имеется возможность перехода даже в пределах той же ns -зоны на вакантные энергетические уровни или на уровни с одним e , способные содержать, согласно принципу Паули, не один, а два электрона.

Иное дело в металлическом Be и в других щелочноземельных металлах. Для них характерно полное заполнение электронами ns -валентной зоны. В ней уже нет вакантных мест, нет возможности для перемещения коллективизированных электронов, так как ни один из уровней не может принять даже временно третьего перемещающегося электрона. Более того, такой электрон и не может образоваться, поскольку в противном случае он должен был бы иметь энергию, не отвечающую возможным энергетическим уровням, которые полностью заняты, что противоречит данным эксперимента и квантовой механике. Проводимость в этом случае можно объяснить, перекрыванием валентной зоны с зоной проводимости (см. рис. 25, 26, в) и вовлечением в процесс переноса электронов вакантных энергетических уровней зоны проводимости.

Указанные представления объясняют и снижение проводимости металлов с повышением температуры, являющееся результатом возрастающего сопротивления атомных остовов и валентных электронов, кинетическая энергия которых с температурой увеличивается.

Переход к IIIa-металлам, а затем к простым веществам IVa-подгруппы приводит к появлению у последних запрещенной зоны, достигающей максимальной величины у алмаза (5,7 эВ), типичного диэлектрика. Диэлектрические свойства алмаза связаны, с одной стороны, с большой шириной запрещенной зоны, с другой — с тем, что валентная зона в нем полностью заполнена электронами. Такую же энергетическую схему имеют и все остальные диэлектрики (рис. 26, 27), ширина запрещенной зоны для которых принимается больше 3 эВ.

Вещества с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 3 эВ (рис. 26, б) называются *полупроводниками**. В полупроводниках из-за небольшой ширины запрещенной зоны возможен переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот переход происходит при некоторой критической для каждого полупроводника температуре и является результатом приобретения валентными электронами достаточной энергии для их перехода в зону проводимости**.

* Выделение полупроводников по этому критерию условно, поскольку, например, при содержании примесей, полупроводниками становится большинство диэлектриков, в том числе и алмаз.

** Тот же эффект может быть получен и за счет любых других способов возбуждения электронов, часто, например, за счет света (фотопроводимость), и тем более за счет радиоактивного облучения, вызывающего проводимость даже в некоторых диэлектриках.

Такая проводимость полупроводников называется *собственной проводимостью* или *полупроводимостью*. Схема ее возникновения предусматривает, с одной стороны, электронную проводимость за счет электронов в зоне проводимости. С другой стороны, в валентной зоне на месте «вырванных» электронов возникают положительные дырки, и проводимость в ней происходит путем перемещения электронов в эти дырки, т. е. сопровождается как бы перемещением дырок в сторону, обратную движению электронов (см. рис. 27) — возникает дырочная проводимость. Такая схема объясняет увеличение проводимости с повышением температуры, так как оно сопровождается увеличением концентрации носителей (электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне). Напротив, понижение температуры, закрепляющее электроны в валентной зоне, приводит к исчезновению коллективизированных электронов, переходу полупроводника в диэлектрик.

Кроме собственной проводимости полупроводники обладают примесной проводимостью, возникающей в полупроводниковых соединениях с теми или иными примесями при температуре более низкой, чем температура появления собственной проводимости.

Суть примесной проводимости удобно пояснить на примере хорошо известного полупроводника — кремния. Кремний имеет структуру алмаза, т. е. каждый атом Si в его кристаллах связан ковалентно с четырьмя другими атомами и имеет $KЧ=4$, что отвечает в терминах метода ВС четырем насыщенным связям (на каждой по два e). Если какое-то количество атомов Si заменить на P, то появится лишний валентный электрон, изображенный схематически в междузлии решетки Si (рис. 28, I, а). На зонной схеме это будет отвечать появлению нового энергетического уровня несколько ниже зоны проводимости (рис. 28, I, б). При небольшом возбуждении электроны перейдут в зону проводимости (рис. 28, I, б) и обеспечат электронную проводимость. Такие полупроводники с электронной проводимостью называют полупроводниками *n*-типа (от английского *negative* — отрицательный). Примесные атомы в этом случае играют роль доноров электронов.

Иное явление наблюдается при замещении частиц атомов Si на Al, атомы которого имеют меньше валентных электронов, чем атомы Si (рис. 28, II, а). В этом случае возникает энергетический уровень (зона) проводимости, близкий к валентной зоне кремния. В этот уровень может поступить часть электронов из валентной зоны (рис. 28, II, б), в которой появляются дырки. Возникает дырочный полупроводник или полупроводник *p*-типа (от английского *positive* — положительный). Примесные атомы играют роль акцепторов электронов.

Возникает дырочный полупроводник или полупроводник *p*-типа (от английского *positive* — положительный). Примесные атомы играют роль акцепторов электронов.

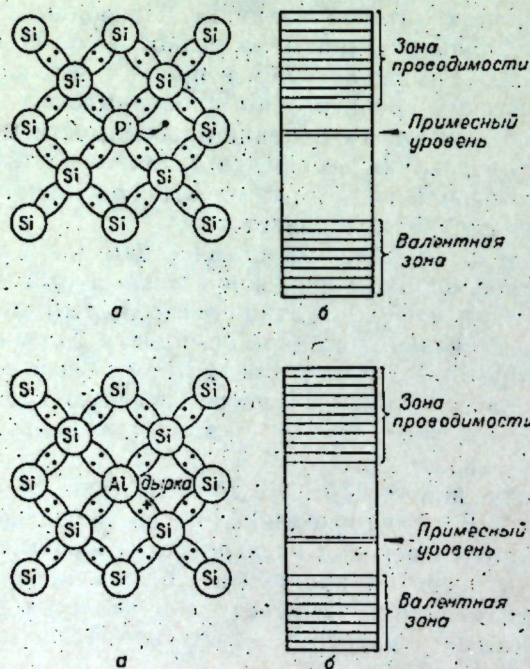


Рис. 28. Схема возникновения *n*-проводимости кремния, легированного фосфором (I): а — появление электрона в междузлии, б — зонная схема возникновения *n*-проводимости; *p*-проводимости кремния, легированного алюминием (II): а — появление дырки, б — зонная схема возникновения *p*-проводимости.

Аналогичен механизм примесной проводимости и у полупроводниковых соединений. Так, Ag, Cu, и Au в полупроводниковом соединении CdTe, замещая Cd, играют роль акцепторов, т. е. аналогичны в этом отношении Al в Si. Примесные атомы In, замещающие Cd, играют в этом соединении роль доноров электронов, т. е. аналогичны P в Si.

Таким же образом объясняется проводимость в сложных полупроводниках при отклонении их состава от стехиометрии. В зависимости от того, в какую сторону происходят эти отклонения, проводимость может иметь как электронную, так и дырочную природу.

Проводимость типа примесной возникает в полупроводниках и под влиянием различного рода дефектов кристаллической решетки, в том числе дислокаций*.

В зависимости от зонной структуры и характера химической связи, которые тесно взаимосвязаны, кристаллические тела делятся на четыре типа: 1) ковалентные, 2) ионные, 3) металлические и 4) молекулярные кристаллы**.

Для кристаллических тел первого и последнего типа характерна ковалентная связь, по своей природе аналогичная ковалентной связи в отдельных молекулах (Коулсон, 1965). На картах электронной плотности таких кристаллов между связанными друг с другом атомами четко видны электронные мостики (рис. 29, I), отражающие важнейшую особенность ковалентной связи — осуществление связи за счет электронов, находящихся в совместном владении связанных атомов, и ее направленность. Для этих кристаллов типична зонная структура диэлектриков или полупроводников.

Ионные кристаллы, отсутствующие среди простых веществ, характеризуются зонной структурой диэлектриков. Связь между отдельными частицами в них, называемая ионной, подчиняется законам электростатического (кулоновского) взаимодействия и рассматривается как связь между разноименно заряженными ионами, которые образовались за счет потери валентных электронов одними атомами, ставшими катионами, и приобретения их другими атомами, ставшими анионами. Важнейшая особенность ее заключается в том, что ионная связь не направленная. Это проявляется на картах электронной плотности либо в отсутствии электронных мостиков между катионами и анионами (рис. 29, II, а), либо появлением между ними участков с очень низкой электронной плотностью (рис. 29, II, б).

Металлические кристаллы отличаются тем, что отдельные энергетические зоны в них перекрываются. Химическая связь, называемая в этом случае *металлической*, осуществляется между атомными остовами, характеризующимися коллективизированными*** (перекрывающимися по энергии) внешними орбиталями, и коллективизированными электронами «электронного газа», в который погружены атомные остовы. По своей природе эта связь в большинстве своем является направленной, хотя присутствие электронного газа и не позволяет выявлять эту ее особенность на картах электронной плотности (рис. 29, III).

* Все сказанное объясняет необходимость получения полупроводников высокой степени чистоты со строго контролируемым количеством примесей, известной стехиометрии и в виде совершенных, вплоть до бездислокационных кристаллов.

** К молекулярным кристаллам наряду с кристаллами, структура которых состоит из отдельных островных молекул (например, S_8 , As_4S_4 , As_4O_6 и др.), относятся и кристаллы, состоящие из бесконечных в одном (цепочки) или двух (слои) измерениях макромолекул (например, Se_{∞} , As_2S_3 , $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ и др.). Основным признаком таких кристаллов является ковалентная связь в пределах молекул и остаточная — между ними, из-за чего межатомные расстояния в молекулах значительно меньше расстояний между молекулами.

*** Подробнее об этом см. ниже при описании простых металлических веществ (с. 108).

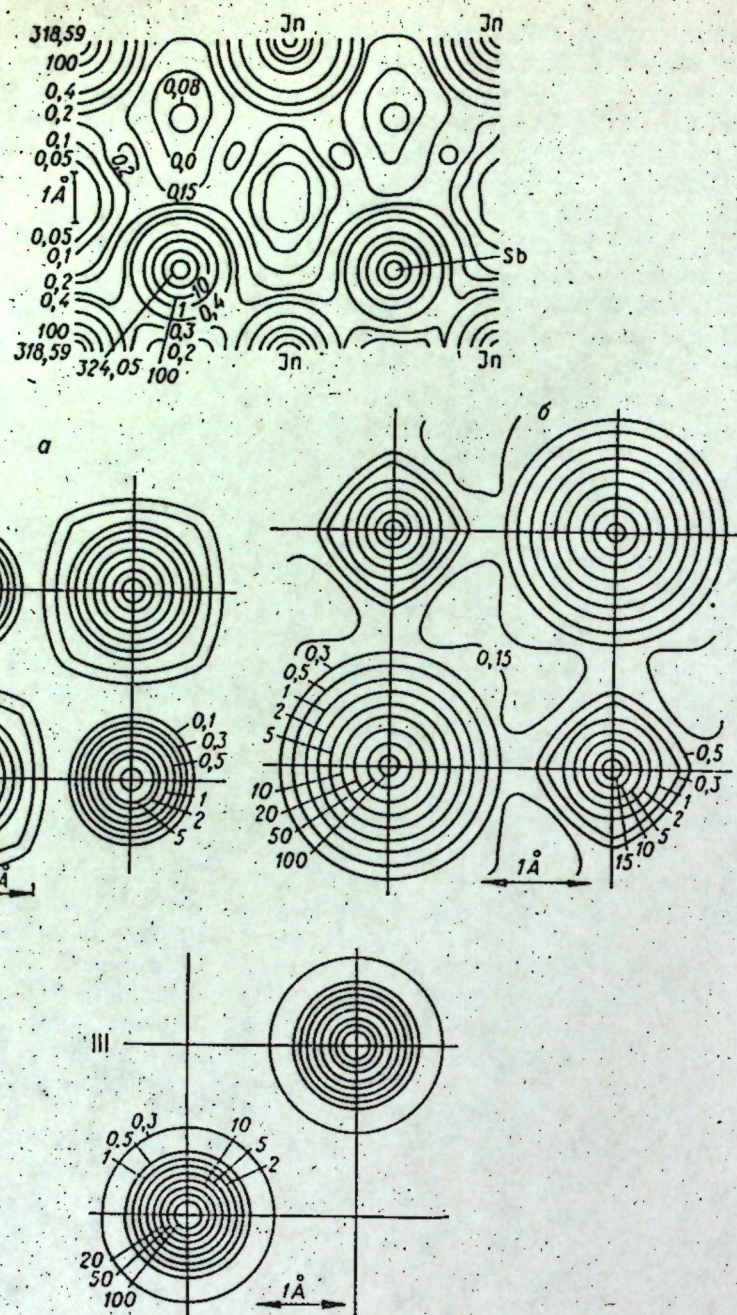


Рис. 29. Карты электронной плотности.

а — кристалла с ковалентной связью — InSb, проекция на (110); II — кристаллов с ионной связью: а — NaCl, б — LiF, проекции на (110), анионы выглядят более крупными; III — кристалла с металлической связью — Al.

Следует иметь в виду, что в каждом конкретном случае ковалентная связь характеризуется определенной степенью ионности, ковалентности и металличности, металлическая — металличности, ионности и ковалентности, точно так же, как ионная — степенью ковалентности, ионности и металличности. Механизм и характер связи может осложняться также появлением металлической или ковалентной компоненты связи у кристаллов с ионной и ковалентной или металлической связью соответственно.

В заключение необходимо подчеркнуть, что зонная теория, получившая широкое распространение, исходит в конкретных расчетах из уже имеющейся кристаллической структуры данного вещества и не рассматривает условия ее образования в зависимости от строения и свойств атомов. На эти ограничения зонной теории сейчас обращает внимание все большее число исследователей (Самсонов и др., 1976; Пирсон, 1977), призывающих развивать представления о химической связи в кристаллах, базируясь на строении и свойствах исходных атомов. Более того, значительные ограничения зонной теории выявились даже применительно к металлам, для понимания структуры которых основное значение признается все-таки за фактором химической связи (Пирсон, 1977). Все это показывает, сколь необходим анализ условий возникновения химической связи в кристаллах, опирающийся на строение и свойства атомов, образующих их, чему в значительной мере и посвящены следующие страницы книги.

§ 2. ДЕЛЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА НЕМЕТАЛЛЫ, ПОЛУМЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛЫ

Деление простых веществ на металлы и неметаллы своими корнями уходит в ранние периоды развития науки. К металлам относят вещества непрозрачные в обычном свете, с металлическим блеском, чаще ковкие. Типичная их особенность (снижающаяся с повышением температуры) — способность проводить электричество.

К неметаллам относят газообразные и жидкие (кроме Hg) при обычных условиях, а также кристаллические простые вещества, часть из которых прозрачна в обычном свете; все они хрупкие; либо вовсе не проводят электричества, т. е. являются диэлектриками, либо, как это имеет место, например, для кремния и германия, являются полупроводниками.

Таким образом, по своим свойствам неметаллические простые вещества более разнообразны, чем металлические. Переходными свойствами обладают так называемые полуметаллы.

Принадлежность конкретного простого вещества к той или иной из указанных трех групп определяется донорно-акцепторными свойствами атомов, их ЭО.

Граница между металлами и неметаллами очень четко выявляется при сопоставлении ЭО элементов, выраженной величинами обратных орбитальных радиусов (см. табл. 10). Так, если ее принять за величину 0,485, отвечающую η Ge, выделяющегося в виде простого тетраэдрического вещества с ковалентной связью, отличающегося максимальной степенью металличности по сравнению с остальными простыми веществами элементов IVa-подгруппы* (Sn здесь не рассматривается, так как при обычной температуре известно белое олово — β -Sn, обладающее металлическими свойствами), то окажется, что все элементы, имеющие $\eta > 0,485$, кроме Be ($\eta = 0,508$) и Zn ($\eta = 0,497$), образуют неметаллические простые вещества. Те же элементы, которые имеют $\eta < 0,485$ выделяются в виде металлических простых веществ, или в виде полуметаллов, обладающих промежуточными свойствами между металлами и неметаллами, как это установлено для Sb, Bi, Te, Po; сюда же, вероятно, следует отнести и At, для которого допускается даже металлическое состояние (Жагин, 1961)**.

* Подробнее понятие «степень металличности связи» рассматривается ниже (см. с. 96).

** К полуметаллам относят и As, известный в виде простого вещества, получившего название металлического мышьяка и обладающего такой же структурой, как Sb и Bi.

Очень четко неметаллы и металлы разделяются на графике зависимости η от Z (см. рис. 14). Так, если на нем провести через точку Ge линию, параллельную оси абсцисс, то именно ее и можно принять за границу между этими двумя группами веществ. Выше этой линии находятся неметаллы, ниже — металлы, вблизи нее находятся полуметаллы: внизу Sb, Bi, Te, Po, At, кверху — As. Примечательно, что из 104 известных элементов лишь два оказываются не в своем поле — Be и Zn; которые, давая металлические простые вещества, попадают в поле неметаллов, хотя и оказываются лишь немного выше пограничной линии раздела неметаллы = металлы. Подобное исключение легко понять, учитывая, что для Be и Zn общим является то, что они не только имеют завершённые внешние ns^2 -орбитали и полностью укомплектованные предвнешние орбитали, благодаря чему их атомы обладают отрицательными величинами сродства к электрону, но их предвнешние электроны — кайносимметрики ($2s$ в случае Be и $3d$ в случае Zn). В этом отношении представляется примечательным также распределение вблизи рассматриваемой границы и чуть ниже нее, т. е. в поле металлов тип аналогов цинка, — Cd и Hg.

Вверх от описываемой границы усиливаются неметаллические свойства элементов, вниз — металлические свойства.

Не менее четко металлы и неметаллы разделяются на графике зависимости между F и $r_{\text{орб}}$ (см. рис. 22). Так, все неметаллы лежат влево от линии, связывающей Ge и Xe. Для этих элементов характерна роль благородных газов, а также простых и комплексных анионов. Вправо от этой линии лежат металлические элементы; для которых характерна роль амфотерных, основных и щелочных катионов. В этом случае Be и Zn попадают в поле металлов, тогда как в поле неметаллов нет ни одного «чужого» элемента, кроме Pd, для которого, как отмечалось (Годовиков, 1977а), $r_{\text{орб}}$ скорее всего определен неверно. Менее четко, чем в предыдущем случае относительно указанной границы, располагаются полуметаллы, тогда как благородные металлы образуют в поле металлов свою четко ограниченную от всех остальных металлов область. Последнее связано с наиболее высокими величинами сродства атомов к электрону у благородных металлов по сравнению с остальными металлами.

Таким образом, способность данного элемента к образованию металлического, неметаллического простого вещества или полуметалла определяется его ЭО. Граница же между металлами и неметаллами, к которым относятся также и кайносимметричные s -элементы — H и He, проходит через p -элементы по ломаной диагонали B—Ge—Sb—Po*:

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

* Эта граница отвечает нормальным условиям; изменение температуры и давления может вызвать фазовые переходы, что приведет к ее изменению. Так, при более низкой температуре вместо металлического β -Sn появится ковалентное вещество α -Sn; повышение давления может вызвать металлизацию водорода, переход в металлическое состояние алмаза, кремния и т. д. Поэтому везде, где не оговорено, имеются в виду нормальные условия и закономерности, отвечающие соответствующему PT -сечению более сложного многомерного пространства.

Вправо от этой диагонали располагаются элементы, для которых характерны простые вещества — неметаллы, слева — металлы; вблизи нижнего конца диагонали и на ней самой находятся полуметаллы — элементы, образующие простые вещества со свойствами, промежуточными между металлами и неметаллами (выделены жирным шрифтом).

Типы кристаллических структур и химической связи у неметаллов и полуметаллов гораздо разнообразнее, чем у металлов, поскольку большинство из первых дает гетеродесмические молекулярные кристаллы и лишь немногие из неметаллов известны в виде гомодесмических ковалентных кристаллов (алмаз, кремний, германий, α -Sn), тогда как все металлы образуют гомодесмические кристаллы, химическая связь в которых является металлической.

Поскольку структура молекулярных кристаллов образована отдельными молекулами, она в первую очередь определяется их формой и размерами, зависящими, в свою очередь, от числа ковалентных связей; которое может дать каждый атом. Последнее же зависит от принадлежности атомов к той или иной подгруппе Системы, их ЭО.

Это особенно наглядно видно на графике зависимости между F и $r_{\text{орб}}$ для неметаллических элементов (рис. 30). На нем в поле элементов с низкими значениями $r_{\text{орб}}$ и F (поле I на рис. 30) попадают благородные газы, а также N и H. Для благородных газов не известны молекулы, и даже в кристаллах они находятся в атомарном состоянии. Молекулы H_2 и N_2 малы по размеру, а из-за вращения в решетке кристалла (Кребс, 1971) их можно считать сферическими, что в кристаллохимическом отношении сближает их с отдельными атомами благородных газов.

Галогены, каждый из атомов которых может дать максимум по одной связи, образуют двухатомные молекулы. Они так же, как и кислород, для которого устойчивыми в обычных условиях являются молекулы O_2 , располагаются в поле с высокими значениями F и низкими $r_{\text{орб}}$ (поле II на рис. 30).

Далее, веером сверху вниз по мере уменьшения F идут секторы поля III, IV, V, VI. В первом из них находятся S, Se и Te, атомы которых дают по две связи. Для них характерны либо кольцевые молекулы типа S_8 , либо бесконечные в одном направлении цепочки типа Se_{∞} .

В поле IV попадают неметаллы IVa-подгруппы — C, Si, Ge, для которых характерны гомодесмические кристаллы со структурой алмаза, для меньшего числа — молекулярные кристаллы (графит).

В поле V попадает часть элементов Va-подгруппы — P и As, атомы которых имеют по три связи. Они образуют либо островные молекулы типа P_4 , либо двойные бесконечные в двух измерениях молекулярные слои типа $(P_2)_{\infty}$.

В последнем VI поле находится B, для которого известно несколько полиморфных модификаций со структурой из икосаэдрических молекул.

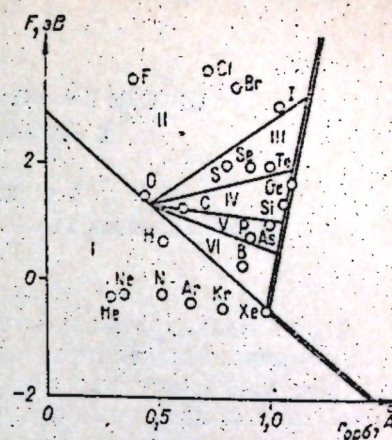


Рис. 30. Зависимость между F и $r_{\text{орб}}$ для неметаллов с выделением отдельных полей (I—IV) образования молекулярных кристаллов. I — благородных газов, H_2 и N_2 ; II — галогенов и O_2 ; III — S, Se и Te; IV — C, Si, Ge; V — P и As; VI — B; двойная линия — граница раздела между неметаллами и металлами (см. рис. 22).

ГОМОДЕСМИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА
С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ§ 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
В МНОГОАТОМНЫХ ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ; ГИБРИДИЗАЦИЯ

Атомы одного сорта могут дать простое вещество с ковалентными гомодесмическими связями только в том случае, если каждый из них обладает минимум четырьмя такими связями. Этому условию удовлетворяют только некоторые атомы элементов IVa-подгруппы, образующие простые вещества со структурой алмаза. В структуре алмаза каждый атом С окружен четырьмя другими атомами С, располагающимися в вершинах правильного тетраэдра (рис. 31). Таким образом, кристалл алмаза любого размера может рассматриваться как объемно-конденсированная молекула с бесконечно большим числом атомов С.

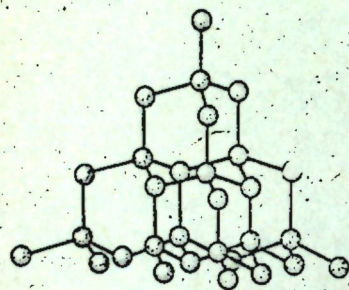


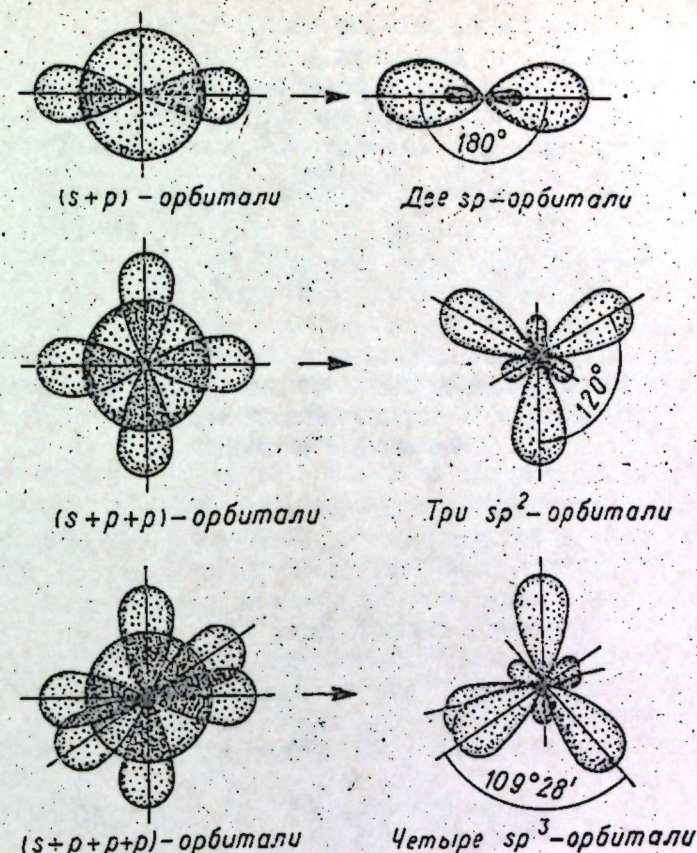
Рис. 31. Кристаллическая структура алмаза.

В такой молекуле каждый атом С использует для связи не только свои валентные $2p^2$ -электроны, как это имеет место в случае двухатомных молекул C_2 или CO, но и свои валентные $2s^2$ -электроны, т. е. все четыре валентных электрона. Исследование алмаза показало, что в его структуре все четыре связи атомов С эквивалентны, т. е. различий между s и p -валентными электронами, s - и p -валентными орбиталями в алмазе нет. Это можно объяснить гибридизацией s - и p -валентных орбиталей, т. е. образованием за их счет гибридных орбиталей. При этом гибридные орбитали резко асимметричны, а их оси ориентированы под строго определенными углами относительно друг друга (рис. 32). Последнее объясняется действием общего правила Р. Гиллеспи: электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т. е. электронные

Таблица 17

Типы гибридизации орбиталей, их пространственная ориентация и относительная прочность связи

Число связей	Тип гибридизации	Пространственная конфигурация связей	Относительная прочность связей
1	s	—	1,000
2	sp	Линейная	1,932
3	p^3	Взаимоперпендикулярная	1,732
3	sp^2	Треугольная (плоская)	1,991
4	sp^3	Тетраэдрическая	2,000
4	sf^3	»	2,028
4	dsp^2	Квадратная (плоская)	2,694
6	d^2sp^3	Октаэдрическая	2,923
6	d^2sf^3	»	3,570
6	d^4sp	Тригонально-призматическая	2,983

Рис. 32. Исходные s - и p -орбитали (слева) и образование за их счет гибридных орбиталей (справа).

пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались (Гиллеспи, 1975, с. 18).

Поэтому молекулы, возникающие за счет атомов, обладающих гибридными орбиталями, также имеют определенную конфигурацию. В случае образования sp^3 -гибридных орбиталей, как у атомов С, угол между направлениями связи, равный $109^\circ 28'$, отвечает направлениям связи из центра тетраэдра к его вершинам. Иные типы гибридизации характеризуются иными числами и конфигурацией связей (табл. 17).

Вероятность гибридизации определяется по крайней мере двумя факторами: 1) энергетической близостью гибридизирующихся орбиталей, 2) энергетическим эффектом образования связей, в том числе новых, возникающих в результате гибридизации.

Значение первого из этих факторов легко оценить, сопоставляя разность энергий ионизации гибридизирующихся электронных орбиталей. Так, разность между потенциалом ионизации последнего p -электрона и первого s -электрона, составляющая для различных p -электронов (в эВ) следующую величину:

B — 16,86	Al — 12,84	Ga — 14,51	In — 13,08	Tl — 14,32
C — 23,48	Si — 17,12	Ge — 18,28	Sn — 16,07	Pb — 16,9
N — 30,02	P — 21,19	As — 21,80	Sb — 19,03	Bi — 19,7
O — 36,48	S — 25,21	Se — 25,4	Te — 28	Po — 23
F — 42,91	Cl — 28,80	Br — 28,9	I — 12	At — 27

показывает, что в пределах каждого периода (исключая 1-й) вероятность sp -гибридизации быстро уменьшается

с увеличением атомного номера; с увеличением же номера периода она увеличивается.

Энергетический же эффект образования связи, который в первом приближении можно считать грубо пропорциональным энергетическим характеристикам атомов ($\gamma_{орб}$ или γ_{n+} , должен, наоборот, расти с увеличением атомного номера в пределах периода и падать с увеличением номера периода.

Конкретные возможности гибридизации будут в каждом из случаев определяться реальным соотношением каждого из этих факторов.

§ 2. ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

Атомы в тетраэдрических ковалентных веществах имеют не шаровую симметрию, характерную для них в свободном состоянии, а тетраэдрическую, определяющуюся четырьмя направлениями ковалентной связи. Они, образно говоря, как бы висят на четырех растяжках, каждая из которых оттягивает в свою сторону одну из пар валентных электронов, деформируя внешнюю электронную оболочку атома. Однако все это не мешает использовать представление об *эффективных ковалентных тетраэдрических радиусах* — r_t , являющихся радиусами сфер, которые можно описать вокруг ядра атома, пропорциональных вкладу каждого из атомов в длину связи между ними. Для тетраэдрических простых веществ IVa-подгруппы эффективные тетраэдрические радиусы определяются как половина межатомного расстояния.

Говоря об эффективных тетраэдрических радиусах, важно отметить, что они в ковалентных кристаллах IVa-подгруппы заметно больше не только орбитальных радиусов полновалентных ионов, но и орбитальных атомных радиусов (табл. 18). Это легко понять, если учесть, что кова-

Таблица 18
Свойства простых веществ элементов IVa-подгруппы (структура типа алмаза)

Свойство	C	Si	Ge	α -Sn
$-\Delta H_{298}^\circ$ возгонки, кал/г-ат	171,0	112	91,5	—
ΔE , эВ	5,7	1,12	0,78	0,08
H , кг/мм ²	8820	1150	780	—
$t_{пл}$, °C	—	1428	937,1	—
$t_{кип}$, °C	—	2600	2700	—
ρ , г/см ³	3,515	2,332	5,324	5,769
a_0 , Å	1,54	2,34	2,44	2,80
r_t , Å	0,77	1,17	1,22	1,40
$r_{орб}$, Å	0,620	1,068	1,090	1,240
$r_{n+}^{орб}$, Å	0,091	0,201	0,261	0,460
$r_t - r_{орб}$, Å	0,15	0,10	0,13	0,16
$r_t - r_{n+}^{орб}$, Å	(0,68)	(0,97)	(0,93)	0,98
$\lambda_{ли}$ (край полосы пропускания)	—	20000	15000	—
Полная смесимость	—	Ge	—	—
Эвтектика	Si, Ge	C, Sn, Pb	Si	C, Ge, Pb
Несмесимость	—	—	—	C

Примечание. В скобках — величины, полученные при использовании $r_{орб}^{n+}$.

лентная связь в этих кристаллах возникает в результате перекрывания гибридных орбиталей, которые отличаются от исходных значительной асимметрией с резким увеличением перекрывающихся частей. Иными словами, если представить свободный атом с гибридизованными sp^3 -орбиталями, то он, находясь в возбужденном состоянии, имеет орбитальный радиус выше невозбужденного атома, находящегося в основном состоянии.

Сопоставление свойств ковалентных простых веществ элементов IVa-подгруппы (см. табл. 18) показывает, что они в очень большой мере зависят от электронного строения атомов, их атомного номера.

Так, атомы C ($Z=6$), отличающиеся наличием кайносимметричных электронов и наиболее сильной связью валентных электронов с ядром (наименьшим числом экранирования, так как они имеют всего два $1s^2$ предвнешних электрона, образуют самое прочное простое вещество среди описываемого ряда — алмаз. Для него характерны наиболее короткие связи (расстояние между ядрами) — почти на 52% меньше, чем в структуре Si. Этим объясняется и то, что алмаз имеет теплоту возгонки на 34,5% выше, чем Si. Он отличается широкой запрещенной зоной — 5,7 эВ, на 80,4% шире, чем у Si. Поэтому алмаз — типичный диэлектрик. Высокая сила связи объясняет и уникально высокую твердость алмаза.

Кремний ($Z=14$), имеющий $(2+8)$ электронов на предвнешних оболочках, образует полновалентные катионы с $2p^6$ -кайносимметричными электронами во внешней оболочке и простое вещество со значительно большей длиной связи между атомами. Оно является уже типичным полупроводником ($\Delta E=1,12$ эВ). Его твердость резко падает (до 7 по шкале Мооса).

К кремнию близок по своим свойствам германий ($Z=32$), имеющий $(2+8+18)$ предвнешних электронов*. Длина связи Ge—Ge в элементарном Ge увеличивается по сравнению с Si лишь на 4,3%. Он имеет близкую к Si ширину запрещенной зоны ($\Delta E=0,78$ эВ) и близкую твердость (6 по шкале Мооса).

Переход к α -Sn ($Z=50$) с атомами, имеющими $(2+8+18+18)$ предвнешних электронов, сопровождается более резким увеличением длины связи Sn—Sn (почти на 15% по сравнению с Ge—Ge). Поэтому и свойства α -Sn существенно отличаются от Ge и наиболее близки к свойствам металлов.

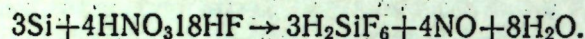
Сопоставление способности простых веществ элементов IVa-подгруппы образовывать твердые растворы друг с другом показывает, что алмаз резко отличается от всех них и в этом отношении. Так, он практически не растворяет ни Si, ни Ge; небольшие примеси Si, устанавливаемые в некоторых природных кристаллах, объясняются не замещением C $\rightleftharpoons$ Si, а мельчайшими эндотаксическими включениями α -SiC. В то же время Si и Ge образуют непрерывный ряд твердых растворов. Кроме того, в них может находиться в виде частичных твердых растворов большое число других элементов. Алмаз же допускает в свою решетку, и то в ограниченном количестве (чаще в виде эндотаксических выделений вторых фаз), лишь H, B, Al, O, N.

Кремний, германий, α -Sn при нагревании обнаруживают собственную полупроводимость, тогда как алмаз проявляет примесную проводимость, особенно характерную для алмаза с примесями B, Al, N. Именно закономерное изменение полупроводниковых свойств алмаза в зависимости от концентрации указанных примесей явилось основой для заключения об их изоморфной природе.

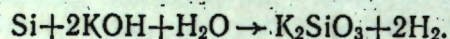
* Близость свойств Si и Ge при существенном различии в числе экранирующих электронов определяется предшествующим германию d-сжатием, благодаря чему Si и Ge не будучи шелл-аналогами, являются не только тип-, но и шрик-аналогами (см. табл. 16).

Высокая прочность ковалентной связи в алмазе объясняет его высокую химическую стойкость. Он практически не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами, и лишь в атмосфере O_2 и F_2 окисляется в CO_2 и CF_4 соответственно.

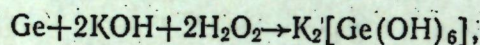
Кремний в обычных условиях довольно инертен, реагирует с простыми веществами при нагревании, выступая обычно в роли восстановителя: при $400^\circ C$ он окисляется Cl_2 , при $600^\circ C$ — O_2 ; с азотом реагирует лишь при $1000^\circ C$ с образованием Si_3N_4 , с углеродом — при $2000^\circ C$ * с образованием SiC . В кислотах пассивируется и растворяется лишь в смеси $HF+HNO_3$:



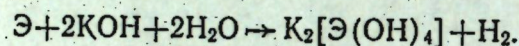
В то же время он энергично растворяется в щелочах:



Германий и олово (β -Sn) в обычных условиях устойчивы по отношению к воздуху и воде. Свинец на воздухе покрывается окисной пленкой. При повышении температуры Ge, β -Sn, Pb реагируют с кислотами, особенно HNO_3 . В щелочах Ge растворяется лишь в присутствии окислителя:



а β -Sn и Pb — без окислителей:



Указанные зависимости в изменении свойств ковалентных простых веществ от фундаментальных свойств атомов очень четко выявляются на соответствующих графиках.

Так, на графике зависимости теплоты возгонки этих веществ от орбитальных атомных радиусов (r_{orb}), орбитальных ионных радиусов или орбитальных радиусов атомных остовов (r_{orb}^n) и эффективных тетраэдрических радиусов (r_T), видно, что в целом теплоты возгонки обратны перечисленным величинам (рис. 33), хотя эта зависимость для r_{orb} и r_T осложняется при переходах между элементами не шелл-аналогами. С этой точки зрения особый интерес представляет близкая к прямой зависимость $-\Delta H_{возг}$ от r_{orb}^n , позволяющая экстраполяцией получить приближительную величину $-\Delta H_{возг}$ для α -Sn, равную $\sim 21,5$ кал/г-ат. Эта же величина получается и при экстраполяции прямой зависимости $-\Delta H_{возг}$ от r_T , соединяющей Si и Ge.

Близки к симбатным ломаные зависимости $-\Delta H_{возг}$ и ΔE от Z (рис. 34), тогда как зависимость ρ от Z существенно отличается от указанных на участке $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$.

Таким образом, увеличение атомного номера в простых веществах IVa-подгруппы со структурой алмаза — C, Si, Ge, α -Sn, сопровождающееся увеличением эффективных тетраэдрических радиусов или межатомного расстояния, приводит к ослаблению в них ковалентной связи и дальнейшему переходу от ковалентных простых веществ к металлам (α -Sn $\rightarrow$ β -Sn; Pb). Поскольку атомы каждого из этих элементов не различаются по ЭО, эффект ослабления ковалентной связи следует объяснять в этом случае увеличением степени ее металлической, возрастающей с увеличением Z . С этих позиций понятно и закономерное изменение величины ΔE , отмечавшееся выше (см. табл. 18). Поэтому, строго говоря, типично ковалентную связь можно принимать

* Высокая температура начала реакций Si с N и C определяется не столько инертностью Si, сколько высокой прочностью молекул N_2 и кристаллических модификаций C

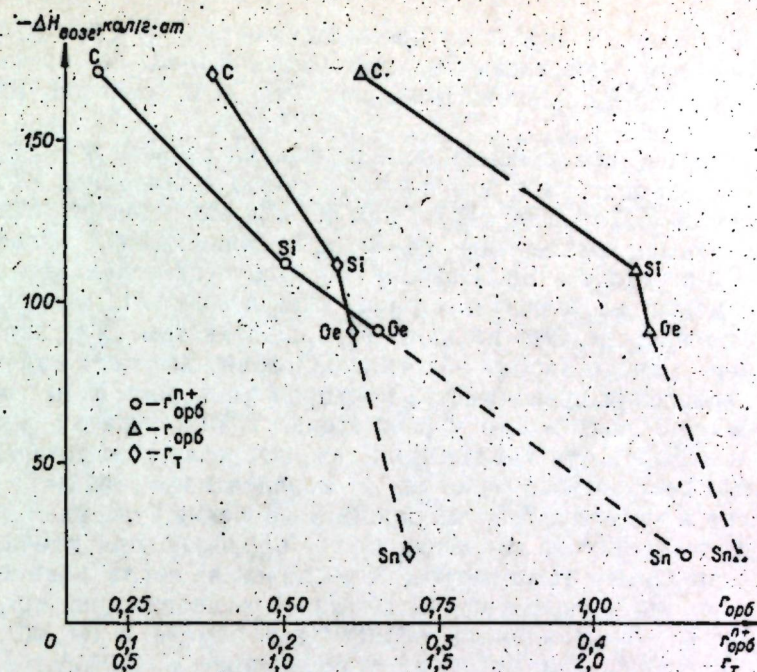


Рис. 33. Зависимость теплоты возгонки ($-\Delta H_{возг}$) ковалентных соединений от тетраэдрических (r_T), орбитальных ионных (r_{orb}^n) и орбитальных атомных (r_{orb}) радиусов.

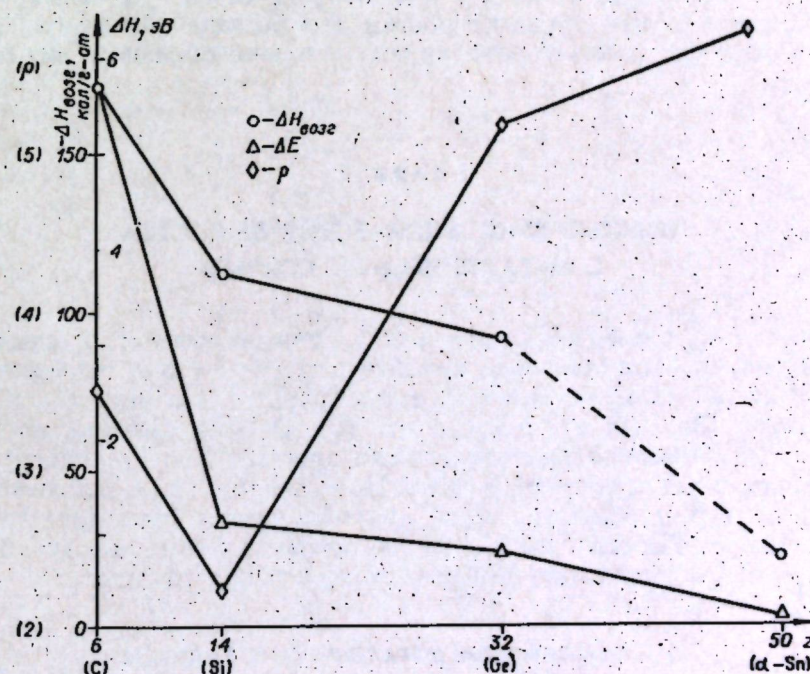


Рис. 34. Зависимость теплоты возгонки ($-\Delta H_{возг}$), ширины запрещенной зоны (ΔE) и плотности (ρ) ковалентных простых веществ от атомного номера (Z).

лишь для алмаза. В остальных простых веществах IVa-подгруппы с аналогичной структурой связь не чисто ковалентная по природе, она имеет определенную степень металличности, т. е. является металлически-ковалентной.

Рассмотренные закономерности изменения свойств простых веществ элементов IVa-подгруппы выявляют и такую важнейшую особенность металлически-ковалентной связи, как резкий, скачкообразный переход от металлически-ковалентной связи к металлической, происходящий при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе в Sn. Поэтому металлически-ковалентная связь в α -Sn, несмотря на высокую степень металличности, является ковалентной по природе. Это находит отражение в том, что хотя α -Sn и имеет очень малую ширину запрещенной зоны, все-таки она достаточна для проявления проводимости полупроводникового, а не металлического, как это имеет место у β -Sn, типа. Таким образом, увеличение степени металличности ковалентной связи нельзя отождествлять с возможностью постепенного перехода от ковалентного соединения — полупроводника к металлу. В то же время увеличение степени металличности связи, вызывающее сокращение ΔE , приводит, при прочих равных условиях, например температуре, к увеличению числа носителей тока в кристалле. Это, в свою очередь, вызывает смещение края пропускания света кристаллом из видимой области для алмаза в ИК-область для Si $\rightarrow$ Ge $\rightarrow$ α -Sn, что приводит к появлению у веществ с высокой степенью металличности ковалентной связи не только непрозрачности в видимой области спектра, но и к их все более сильному металлическому блеску. Описанные изменения свойств и позволяют говорить о той или иной степени металличности связи, хотя, будучи в основе своей ковалентной, такая связь существенно отличается от типично металлической. В то же время собственно металлическая связь, появляющаяся у β -Sn в результате полиморфного перехода α -Sn $\rightarrow$ β -Sn, характерна для последнего элемента IVa-подгруппы — Pb, и металлический свинец является типичным металлом. Это дает основание говорить об увеличении степени металличности связи в простых веществах элементов IVa-подгруппы с ростом Z и постепенном переходе в них от диэлектриков к полупроводникам и скачкообразном переходе к металлам.

Глава 5

ПРОСТЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

Более трех четвертей химических элементов при нормальных условиях образуют металлические простые вещества. Сюда относятся простые вещества 12 s-элементов, т. е. всех, кроме H и He, всех d-(32)- и f-элементов (28) и части p-элементов (6). Отсюда понятно, насколько важно для понимания кристаллохимии простых веществ рассмотрение кристаллов с металлической связью. По существу, кристаллохимия простых веществ — это прежде всего кристаллохимия металлических простых веществ. Поэтому им уделяется основное внимание, значительно большее, чем ковалентным или молекулярным кристаллам.

§ 1. ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ

Эффективные металлические радиусы — r_m (табл. 19) вычисляются из рентгеноструктурных данных как половина расстояния между ядрами двух атомов в структуре простых металлических веществ.

Таблица 19

Свойства металлических простых веществ*

Элемент	r_m (Å)	$1/r_m$ (Å) ⁻¹	Тип структуры	$-\Delta H_{\text{возг.}}$ (ккал/г-ат)	$T_{\text{пл}}$ (°C)
1	2	3	4	5	6
s-элементы					
Li	1,51	0,6622	ОЦК	38,6	180,7
Na	1,85	0,5405	ОЦК	25,9	98
K	2,25	0,4444	ОЦК	21,4	63,4
Rb	2,44	0,4098	ОЦК	19,0	39,7
Cs	2,62	0,3817	ОЦК	18,7	28,6
Be	1,13	0,8850	ПГУ**	77,7	1287
Mg	1,60	0,6250	ПГУ	35,2	650
Ca	1,96	0,5102	ПКУ	42,1	850
Sr	2,13	0,4695	ОЦК	36,1	770
Ba	2,17	0,4605	ОЦК	41,7	710
d-элементы					
Sc	1,63	0,6135	ПГУ	90,5	1530
Y	1,79	0,5587	ПГУ	101	1500
Lu	1,72	0,5814	ПГУ	102,2	1652
Ti	1,45	0,6897	ПГУ	112,6	1668
Zr	1,60	0,6250	ПГУ	143,4	1855
Hf	1,66	0,6024	ПГУ	148,4	1949
V	1,31	0,7634	ОЦК	122,9	1917
Nb	1,42	0,7042	ОЦК	172,5	2469
Ta	1,43	0,6993	ПЦК	186,6	2997
Cr	1,30	0,7692	ОЦК	94,8	1903
Mo	1,36	0,7352	ОЦК	158,4	2617
W	1,36	0,7352	ОЦК	203,5	3387
Mn	1,12	0,8929	Мн	66,4	1244
Tc	1,36	0,7352	ПГУ	155,0	2127
Re	1,37	0,7299	ПГУ	185,9	3117
Fe	1,26	0,7936	ОЦК	99,7	1538
Co	1,25	0,8000	ПГУ	102,4	1494
Ni	1,24	0,8064	ПКУ	102,5	1455
Ru	1,32	0,7576	ПГУ	154,9	2250
Rh	1,34	0,7463	ПКУ	134,2	1963
Pd	1,37	0,7299	ПКУ	89,0	1554
Os	1,33	0,7519	ПГУ	187,4	3047
Ir	1,31	0,7634	ПКУ	158,4	2447
Pt	1,38	0,7246	ПКУ	134,8	1772
Cu	1,27	0,7874	ПКУ	80,7	1084
Ag	1,44	0,6944	ПКУ	68,1	962,1
Au	1,44	0,6944	ПКУ	88,2	1064,6
Zn	1,40	0,7143	ПГУ	31,0	419,7
Cd	1,50	0,6667	ПГУ	26,6	321,3
Hg	1,50	0,6667	(Hg)	14,7	-38,7

* Актиноиды, Fr и Ra из-за их редкости и недостаточного количества данных здесь, как и далее, не рассматриваются.
** Везде, где нет оговорки, ПГУ-структура отвечает двуслойной плотнейшей гексагональной упаковке.

1	2	3	4	5	6
p-Элементы					
Al	1,43	0,6693	ПКУ	78,7	660,5
Ga	1,34	0,7463	Ga	65,2	29,9
In	1,62	0,6173	In	56,6	156,8
Tl	1,67	0,5988	ПГУ	42,9	304
(Ge)	1,23	0,8130	Алмаз	90,5	937,4
β -Sn	1,41	0,7092	β -Sn	72,2	232
Pb	1,75	0,5714	ПКУ	46,6	327,6
(As)	1,26	0,7936	As	38,5	817
(Sb)	1,44	0,6944	As	49,2	630,9
(Bi)	1,55	0,6452	As	52,8	271,6
(Te)	1,43	0,6993	Te	39,6	450
f-Элементы (лантаноиды)					
La	1,87	0,5348	La	103	917
Ce	1,82	0,5494	ПКУ	111,6	797
Pr	1,82	0,5494	La	89,1	935
Nd	1,81	0,5525	La	78,3	1024
Pm	—	—	La	63,0	1027
Sm	1,82	0,5494	Sm	49,4	1072
Eu	2,00	0,5000	ОЦК	42,1	827
Gd	1,78	0,5618	ПГУ	95,7	1312
Tb	1,76	0,5682	ПГУ	93,0	1364
Dy	1,75	0,5714	ПГУ	71,4	1407
Ho	1,74	0,5747	ПГУ	70,0	1461
Er	1,73	0,5780	ПГУ	66,4	1497
Tm	1,72	0,5814	ПГУ	59,1	1542
Yb	1,94	0,5155	ПКУ	36,3	824

Примечание. Все величины металлических радиусов взяты у Р. В. Дж. Вайкоффа (Wyckoff, 1968), теплота возгонки, температуры плавления и типы структур — из справочника Т. В. Андреевой и др. (1976), в скобках — символы элементов, простые вещества которых являются полуметаллами или неметаллами; приняты обозначения структур: ОЦК — объемноцентрированная, кубическая; ПГУ и ПКУ — плотнейшая гексагональная и кубическая упаковки соответственно.

По мере увеличения Z изменение металлических радиусов (рис. 35) происходит монотонно в пределах отдельных периодов и с разрывом между периодами. При этом главная периодичность — повторение общей тенденции изменения свойств атомов в пределах каждого периода, очень сильно осложняется внутренней периодичностью, отражающей специфические свойства s -, p -, d - и f -элементов, и в меньшей мере вторичной периодичностью, связанной с деталями электронного строения атомов, приводящими, например, к параллельным кривым изменения $r_{\text{орб}}$ с увеличением Z в каждой из серий d -элементов (см. рис. 12).

Поскольку в каждом из периодов на смену металлам с увеличением Z приходят полуметаллы и неметаллы, полностью главную периодичность в изменении r_m от Z можно проследить далеко не во всех периодах. Очевидно, что для этой цели интерес представляют прежде всего последние периоды Системы, а не первые, обрывающиеся на двух (2-й период) или трех (3-й период) элементах. В то же время последний из полно представленных элементами периодов — 6-й, отличается от предыдущих не только появлением f -элементов — лантаноидов, но и усилением межэлектронного взаимодействия, приводящего к появлению у p -элементов 6-го периода, особенно последних из них (Bi, Po, At) ряда специфических свойств, резко отличающих их от аналогичных элементов предыдущих периодов. На эту специфику p -элементов 6-го периода обращалось внимание неоднократно (Годовников, 1977 а), она по-

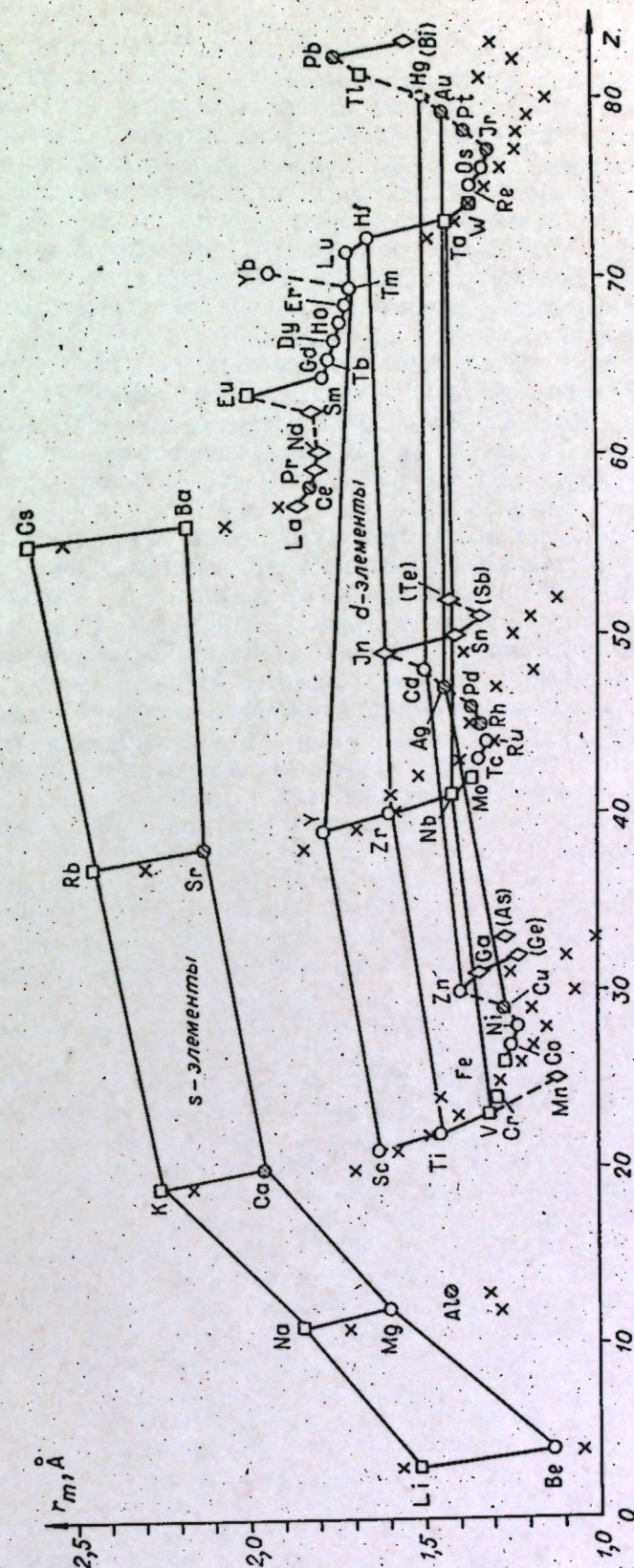


Рис. 35. Зависимость эффективных металлических радиусов (r_m) от атомного номера (Z) и их связь с орбитальными атомными радиусами (крестики); пустые кружки — металлы с ПГУ-структурой, заштрихованные — с ПКУ-структурой, квадратики — с ОЦК-структурой, ромбы — с другим типом структуры.

служила одним из главных оснований для выделения p -элементов этого периода в самостоятельные малые подгруппы (см. табл. 14). Поэтому для анализа общих тенденций в изменении эффективных металлических радиусов по мере роста Z наиболее удобны 4-й и 5-й периоды.

Если первоначально исключить из рассмотрения d -элементы, то можно видеть, что главная периодичность изменения r_m с увеличением Z проявляется в изменении r_m от некоторой, максимальной для каждого из периодов, величины, характеризующей первый элемент каждого из них (K и Rb в 4- и 5-м периодах соответственно), до некоторой минимальной величины, отвечающей последнему p -металлу (или полуметаллу, неметаллу) данного периода (Ge и Sn соответственно). После этого происходит заметное увеличение r_m , связанное с переходом к типичным полуметаллам (As и Sb соответственно).

Уменьшение r_m с увеличением Z отмечается и для остальных s -элементов — 2-, 3- и 6-го периодов. Учтя, что эти изменения имеют свое продолжение также и в 3-м периоде (Na $\rightarrow$ Mg $\rightarrow$ Al) и нарушаются лишь в 6-м, т. е. носят общий для главной периодичности характер, следует считать, что для рассматриваемых металлов (в пределах каждого периода) r_m уменьшается с ростом Z .

Иные закономерности обнаруживают металлические простые вещества d -элементов. Металлические радиусы каждой из серий d -элементов укладываются на U -образные кривые с более высокими нисходящими (левыми) и более низкими восходящими (правыми) ветвями. Если исключить из рассмотрения Mn, то для всех трех U -образных кривых намечаются следующие общие черты. Все они начинаются элементами IIIb-подгруппы с максимальными величинами r_m . На крутой нисходящей части кривой находятся элементы IIIb $\rightarrow$ IVb $\rightarrow$ Vb-подгрупп. Переход к элементам VIb-подгруппы также сопровождается уменьшением r_m , но не столь сильным, благодаря чему в этом месте намечается перегиб U -образных кривых и переход их к минимуму. В минимальных частях кривых находятся Tc, Re и элементы VIIIb-подгруппы с минимумами, приходящимися соответственно на Ni (последний элемент VIIIb-подгруппы 4-го периода), Ru (первый элемент VIIIb-подгруппы 5-го периода) и Ir (средний элемент VIIIb-подгруппы 6-го периода).

На восходящих же плечах U -образных кривых лежат последние d -элементы Ib $\rightarrow$ IIb-подгрупп.

По описанным особенностям металлические простые вещества d -элементов можно разделить на три группы:

1. *Нормальные*, лежащие на крутых нисходящих частях U -образных кривых — элементы IIIb $\rightarrow$ IVb-подгрупп. Сюда же следует отнести и металлы VIb-подгруппы, для которых, однако, уменьшение r_m с увеличением Z не столь велико. Легко видеть, что на графике все эти элементы находятся практически на продолжении линий, соединяющих их и s -элементы соответствующего периода.

2. *Минимальные*, лежащие в нижней части U -образных кривых. Сюда относятся элементы VIIb- (кроме Mn) и VIIIb-подгрупп.

3. *Инвертированные*, располагающиеся на восходящих частях U -образных кривых — последние d -элементы Ib $\rightarrow$ IIb-подгрупп.

Интересно, что точки инвертированных d -металлов, оканчивающие правые восходящие плечи U -образных кривых d -элементов, в 5-м и 6-м периодах можно соединить с точками, отвечающими одному (In) и двум (Tl и Pb) p -металлам соответственно, что намечает продолжение кривых инвертированных металлов, представляющее особый интерес в случае 6-го периода. По этому признаку металлические и полуметаллические простые вещества p -элементов распадаются на:

1. *Инвертированные* — «продолжающие» зависимости r_m от Z инвертированных d -элементов двух последних серий (In в 5-м и Tl, Pb в 6-м периодах).

2. *Аномальные* — отклоняющиеся в своем положении на графике, r_m — Z от продолжения восходящих ветвей U -образных кривых d -элементов. Из элементов 4-го периода сюда относится Ga, имеющий металлические свойства, а также Ge, As, обладающие свойствами неметалла и полуметалла соответственно; в 5-м периоде это Sn с металлическими свойствами, Sb и Te с полуметаллическими, в 6-м — Bi, обладающий полуметаллическими свойствами. Таким образом, среди аномальных оказываются все полуметаллы и металлы с особыми свойствами (Ga), либо близкие к неметаллам (Sn с полиморфным переходом β -Sn $\rightarrow$ α -Sn).

Особое положение занимают на графике точки, отвечающие редкоземельным металлам. Здесь следует отметить принципиально иной характер изменения r_m с увеличением Z , близкий к плавной обратно пропорциональной кривой. При этом, если для подсемейства легких лантаноидов отмечается некоторая неустойчивость и лишь приближение к линейности, то тяжелые лантаноиды от Gd до Tm, за исключением Yb, все находятся практически на одной прямой. В то же время Eu и Yb резко уклоняются от отмеченных зависимостей.

Изменения r_m в пределах каждой из подгрупп также обнаруживают интересные закономерности. Для больших Ia- и IIa-подгрупп устанавливаются перегибы, отвечающие отдельным малым подгруппам шелл-аналогов (см. табл. 14). Для подгрупп d -элементов эти изменения значительно спокойнее и выражаются в основном в постепенном увеличении r_m с ростом Z , особенно заметном при переходе от элементов 4-го к элементам 5-го периода. Переход в пределах одной подгруппы от элементов 5-го к элементам 6-го периода сопровождается очень небольшим изменением r_m , а иногда и его уменьшением.

Таким образом, приведенные данные, с одной стороны, показывают, что в изменении r_m с ростом Z находят свое отражение главная, внутренняя и, в меньшей степени, вторичная периодичность изменения

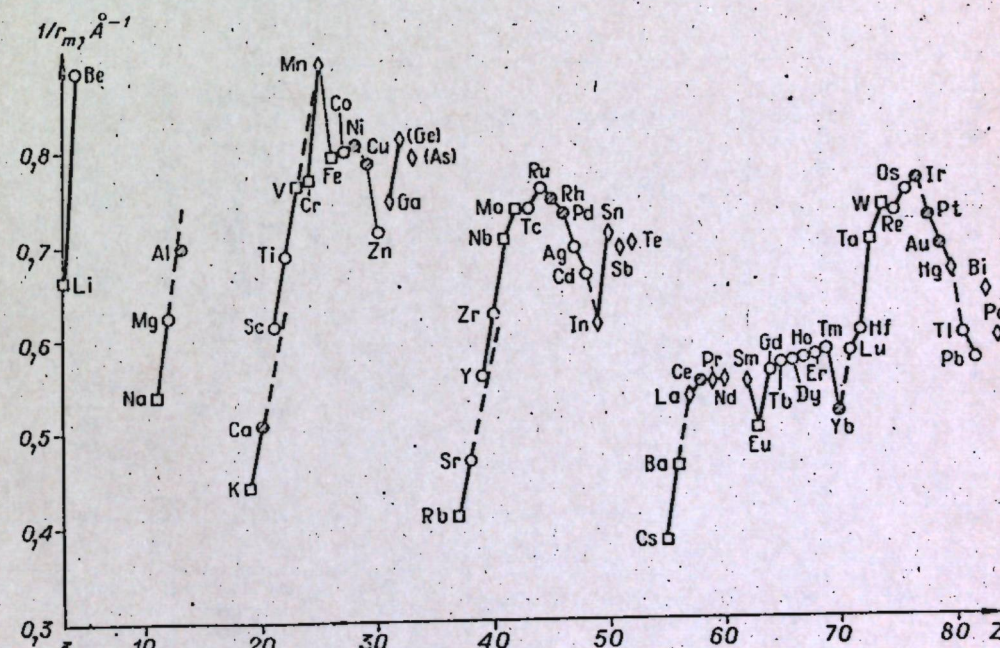


Рис. 36. Зависимость между величинами обратных металлических радиусов ($1/r_m$) и атомным номером (Z); толстыми линиями соединены точки, лежащие на восходящих тонкими — на нисходящих прямых; штриховые линии — продолжение предшествующих линий, связывающих s -элементы в сторону d -элементов, d -элементы — в сторону p -элементов, f -элементы — в сторону d -элементов; остальные усл. обозн. см. на рис. 35.

Уравнения типа $1/r_m = aZ + b$

Z	Элемент	$1/r_m, \text{\AA}^{-1}$	$1/r_m = aZ + b$	$1/r_m, \text{\AA}^{-1}$	$\Delta 1/r_m$	$\frac{\Delta 1/r_m}{1/r_m}, \%$
1	2	3	4	5	6	7

Нормальные металлы

s-Элементы

3	Li	0,662	$1/r_m = 0,223 Z - 0,007$	0,662	—	—
4	Re	0,885		0,885	—	—
11	Na	0,540	$1/r_m = 0,85 Z - 0,395$	0,540	—	—
12	Mg	0,625		0,625	—	—
19	K	0,444	$1/r_m = 0,066 Z - 0,810$	0,444	—	—
20	Ca	0,510		0,510	—	—
37	Rb	0,410	$1/r_m = 0,06 Z - 1,810$	0,410	—	—
38	Sr	0,470		0,470	—	—
55	Cs	0,382	$1/r_m = 0,079 Z - 3,963$	0,382	—	—
56	Ba	0,461		0,461	—	—

p-Элементы

31	Ga	0,746	$1/r_m = 0,067 Z - 1,331$	0,746	—	—
32	(Ge)	0,813		0,813	—	—
49	In	0,617	$1/r_m = 0,092 Z - 3,891$	0,617	—	—
50	Sn	0,709		0,709	—	—

d-Элементы

21	Sc	0,614	$1/r_m = 0,0745 Z - 0,950$	0,614	-0,0005	-0,08
22	Ti	0,690		0,689	+0,010	1,44
23	V	0,763		0,764	-0,001	-0,14
21	Sc	0,614	$1/r_m = 0,0538 Z - 0,5015$	0,628	-0,014	-2,28
22	Ti	0,690		0,682	0,008	1,15
23	V	0,763		0,736	0,027	3,53
24	Cr	0,769		0,790	-0,021	-2,73
39	Y	0,559	$1/r_m = 0,0607 Z - 1,8026$	0,565	-0,006	-1,07
40	Zr	0,625		0,625	0,000	0
41	Nb	0,704		0,686	0,018	2,55
42	Mo	0,735		0,747	-0,012	-1,63
71	Lu	0,581	$1/r_m = 0,0559 Z - 3,3985$	0,570	-0,011	1,89
72	Hf	0,602		0,626	-0,024	-3,99
73	Ta	0,699		0,682	0,017	2,43
74	W	0,735		0,738	-0,003	-0,41

s- и p-Элементы

11	Na	0,540	$1/r_m = 0,0795 Z - 0,3327$	0,542	-0,002	-0,37
12	Mg	0,625		0,621	+0,004	0,64
13	Al	0,699		0,701	-0,002	-0,32
19	K	0,444	$1/r_m = 0,1343 Z - 2,1249$	0,427	0,017	3,82
20	Ca	0,510		0,561	-0,051	-10,00
(21)	Ga	0,746		0,695	0,051	6,83
(22)	(Ge)	0,813		0,830	-0,017	-2,09

1	2	3	4	5	6	7
37	Rb	0,410	$1/r_m = 0,1044 Z - 3,4679$	0,395	0,15	3,65
38	Sr	0,470		0,499	-0,029	-6,17
(39)	In	0,617		0,604	-0,013	-2,10
(40)	Sn	0,709		0,708	0,001	0,14
55	Cs	0,382	$1/r_m = 0,1085 Z - 5,5953$	0,372	0,010	2,61
56	Ba	0,461		0,481	-0,020	-4,33
(57)	Tl	0,599		0,589	0,010	1,66

s- и d-Элементы

19	K	0,444	$1/r_m = 0,0818 Z - 1,1136$	0,441	0,003	0,67
20	Ca	0,510		0,522	-0,012	-2,35
21	Sc	0,614		0,604	0,010	1,62
22	Ti	0,690		0,686	0,004	0,57
23	V	0,763		0,768	-0,005	-0,61
19	K	0,444	$1/r_m = 0,0703 Z = 0,8795$	0,456	-0,012	-2,70
20	Ca	0,510		0,526	-0,016	-3,13
21	Sc	0,614		0,596	0,018	2,93
22	Ti	0,690		0,667	0,023	3,33
23	V	0,763		0,737	0,026	3,40
24	Cr	0,769		0,807	-0,038	-4,94
37	Rb	0,410	$1/r_m = 0,0743 Z - 2,3441$	0,405	0,005	1,21
38	Sr	0,470		0,479	-0,009	-1,91
39	Y	0,559		0,554	0,005	0,89
40	Zr	0,625		0,628	-0,003	-0,48
41	Nb	0,704		0,702	0,002	0,28
37	Rb	0,410	$1/r_m = 0,0684 Z - 2,1168$	0,413	-0,003	-0,73
38	Sr	0,470		0,481	-0,011	-2,34
39	Y	0,559		0,549	0,010	1,78
40	Zr	0,625		0,618	0,007	1,12
41	Nb	0,704		0,686	0,018	2,55
42	Mo	0,735		0,755	-0,020	-2,72
55	Cs	0,382	$1/r_m = 0,0727 Z - 3,6137$	0,387	-0,005	-1,30
56	Ba	0,461		0,460	0,001	0,21
57	La	0,535		0,533	0,002	0,37
(58)	Hf	0,602		0,605	-0,003	-0,49
(59)	Ta	0,699		0,678	+0,021	3,00
(60)	W	0,735		0,751	-0,016	-2,17

Минимальные металлы

26	Fe	0,794	$1/r_m = 0,0060 Z + 0,6380$	0,794	0	—
27	Co	0,800		0,800	0	—
28	Ni	0,806		0,806	0	—
24	Cr	0,769	$1/r_m = 0,0093 Z + 0,5470$	0,771	-0,002	-0,26
26	Fe	0,794		0,790	0,004	0,50
27	Co	0,800		0,799	+0,001	0,12
28	Ni	0,806		0,809	-0,003	-0,37
43	Tc	0,735	$1/r_m = 0,0230 Z - 0,2540$	0,735	—	—
44	Ru	0,758		0,758	—	—
44	Ru	0,758	$1/r_m = 0,0140 Z + 1,3747$	0,759	-0,001	-0,13
45	Rh	0,746		0,745	0,001	0,13
46	Pd	0,730		0,731	-0,001	-0,13

1	2	3	4	5	6	7
75	Re	0,730	$1/r_m = 0,0165 Z - 0,5057$	0,732	-0,002	-0,27
76	Os	0,752		0,748	0,004	0,53
77	Ir	0,763		0,765	-0,002	-0,27
77	Ir	0,763	$1/r_m = -0,0380 Z + 3,6890$	0,763	—	—
78	Pt	0,725		0,725	—	—

Инвертированные металлы

d-Элементы

29	Cu	0,787	$1/r_m = -0,0730 Z + 2,904$	0,787	—	—
30	Zn	0,714		0,714	—	—
47	Ag	0,694	$1/r_m = -0,0270 Z + 1,963$	0,694	—	—
48	Cd	0,667		0,667	—	—
79	Au	0,694	$1/r_m = -0,0270 Z + 2,8270$	0,694	—	—
80	Hg	0,667		0,667	—	—

d- и p-Элементы

47	Ag	0,694	$1/r_m = -0,0385 Z + 2,5073$	0,698	-0,004	-0,57
48	Cd	0,667		0,659	0,008	1,19
49	In	0,617		0,621	-0,004	-0,64
79	Au	0,694	$1/r_m = -0,0437 Z + 4,1506$	0,698	-0,004	-0,57
80	Hg	0,667		0,655	0,012	1,79
81	Tl	0,599		0,611	-0,012	-2,00
82	Pb	0,571		0,567	0,004	0,70

электронного строения атомов. С другой стороны, выявленные закономерности показывают, что эти зависимости достаточно сложны и разнообразны.

Еще четче они выявляются на графике изменения обратных металлических радиусов от Z (рис. 36) и при сопоставлении соответствующих линейных уравнений типа $1/r_m = a \cdot Z + b$ (табл. 20).

Сопоставление величин эффективных металлических радиусов — r_m с орбитальными атомными радиусами — $r_{орб}$ (рис. 37) показывает, что зависимости между ними не однозначны. Так, если связать элементы отдельных подгрупп друг с другом, то устанавливаются два различных вида их последовательности: 1) «нормальная», при которой r_m увеличиваются с увеличением $r_{орб}$ и Z (сплошные линии на рис. 37); 2) «аномальная», при которой r_m или $r_{орб}$ уменьшаются или не изменяются с ростом Z (пунктирные линии на рис. 37). Нормальную зависимость r_m от $r_{орб}$ имеют элементы Ia и IIa-подгрупп, «аномальную» — все металлы d-элементов.

Интересно также то, что у одних элементов $r_m > r_{орб}$, у других эти величины почти равны, у третьих — $r_m < r_{орб}$. Распределение элементов по этой характеристике хорошо видно на том же графике, на котором с этой целью нанесена линия равных значений r_m и $r_{орб}$ (штрихпунктирная линия на рис. 37).

Подходя с этих позиций к металлам элементов разных типов, важно отметить следующее.

1. Все металлы s-элементов, кроме Li, имеют r_m значительно выше $r_{орб}$ и лишь у Li $r_m < r_{орб}$.

2. Среди металлов d-элементов можно выделить, по крайней мере, две группы:

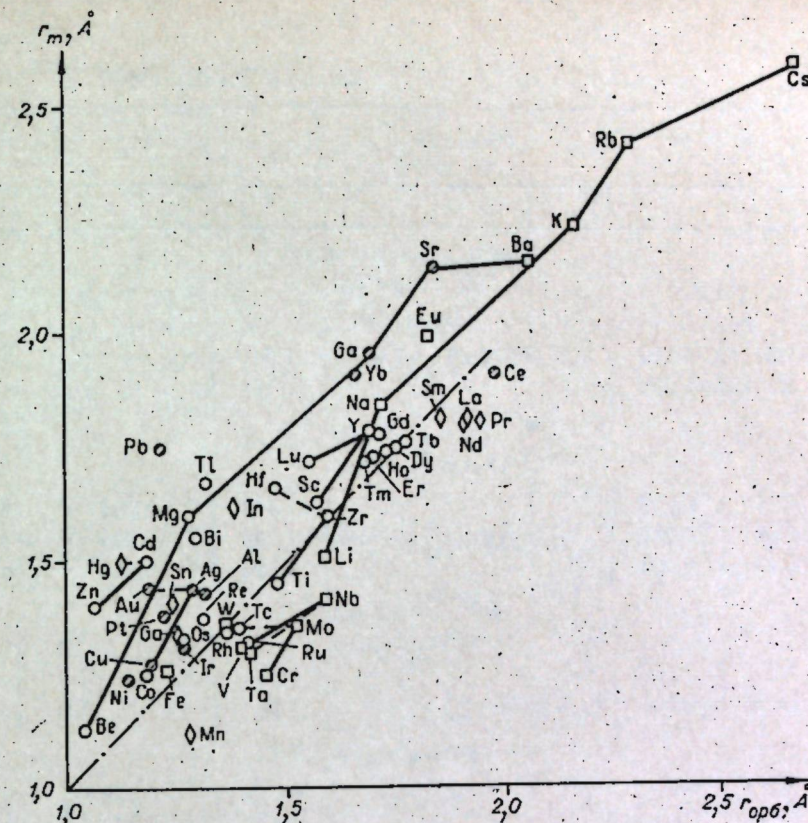


Рис. 37. Зависимость между эффективными металлическими (r_m) и орбитальными атомными радиусами ($r_{орб}$). Усл. обозн. см. на рис. 35.

а) металлы, для которых $r_m < r_{орб}$ или значения этих величин близки. Это элементы Vb- и VIb-подгрупп, а также Ti, Zr; Mn, Tc; Ru, Rh, т. е. всего 12 элементов.

б) металлы, для которых $r_m > r_{орб}$. К ним относятся все остальные 18 d-элементов: Sc, Y, Lu; Hf; Re; Fe, Co, Ni; Pd; Os, Ir, Pt; Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg.

3. Лантаноиды, учитывая те же характеристики, можно разделить на три группы:

а) имеющие $r_m < r_{орб}$. Это La, Ce, Pr, Nd, Sm; сюда же возможно относится Pm, т. е. почти все цериды;

б) имеющие r_m , близкое к $r_{орб}$ или $r_m > r_{орб}$: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, т. е. почти все гадолиниды;

в) имеющие $r \gg r_{орб}$: Eu, Yb.

Иные закономерности выявляются на графике зависимости между r_m и $r_{орб}$ (рис. 38).

Нормальные металлы на нем оказываются вблизи крутых прямых линий, отвечающих прямо пропорциональному уменьшению r_m с уменьшением $r_{орб}^{n+}$ по мере увеличения Z (Li → Be; Na → Mg → Al; K → Ca → Sc → Ti → V → Cr → (Mn) и т. п.).

Минимальные металлы образуют триады разного характера. Так, для семейства железа устанавливается зависимость того же типа, что и для нормальных металлов, но наклон прямой Fe → Co → Ni оказывается очень пологим. Платиноиды же располагаются на двух близких по наклону прямых (легкие и тяжелые на своих прямых), но обратных по связи r_m и $r_{орб}^{n+}$ — в этом случае r_m не уменьшается с уменьшением $r_{орб}^{n+}$ (по мере роста Z) как в предыдущих случаях, а увеличивается (Ru → Rh → Pd; Os → Ir → Pt).

Таблица 21

Уравнения $r_m = a \cdot r_{орб}^{n+} + b$ для металлов разных групп

Элемент	$r_m, \text{\AA}$	$r_{орб}^{n+}, \text{\AA}$	Уравнение	r_m (выч)	Δr_m	$\frac{\Delta r_m}{r_m}, \%$
1	2	3	4	5	6	7
Нормальные металлы						
2-й период						
s-Элементы						
Li	1,51	0,189	$r_m = 7,600 \cdot r_{орб}^{n+} + 0,0736$	1,51	—	—
Be	1,13	0,139		1,13	—	—
3-й период						
s- и p-Элементы						
Na	1,85	0,278		1,846	0,004	0,21
Mg	1,60	0,246	$r_m = 7,3887 \cdot r_{орб}^{n+} + 0,2082$	1,609	-0,009	-0,56
Al	1,43	0,221		1,425	0,005	0,34
4-й период						
s-Элементы						
K	2,25	0,592		2,25	—	—
Ca	1,96	0,538	$r_m = 5,370 \cdot r_{орб}^{n+} - 0,9293$	1,96	—	—
d-Элементы						
Sc	1,63	0,493		1,635	-0,005	-0,30
Ti	1,45	0,456		1,457	-0,007	-0,48
V	1,31	0,424	$r_m = 4,8212 \cdot r_{орб}^{n+} - 0,7410$	1,303	0,007	0,53
Cr	1,30	0,416		1,264	0,036	2,76
Mn	1,12	0,392		1,149	-0,029	-2,58
s- и d-Элементы						
K	2,25	0,592		2,236	0,014	0,62
Ca	1,96	0,538		1,936	0,024	1,22
Sc	1,63	0,493		1,686	-0,056	-3,43
Ti	1,45	0,456	$r_m = 5,5645 \cdot r_{орб}^{n+} - 1,0577$	1,480	-0,030	-2,06
V	1,31	0,424		1,302	0,008	0,61
Cr	1,30	0,416		1,257	0,043	3,30
Mn	1,12	0,392		1,124	-0,004	-0,35
5-й период						
s-Элементы						
Rb	2,44	0,734		2,440	—	—
Sr	2,13	0,683	$r_m = 6,0784 \cdot r_{орб}^{n+} - 2,0216$	2,130	—	—
d-Элементы						
Y	1,79	0,640		1,777	0,013	0,72
Zr	1,60	0,603		1,623	0,020	1,25
Nb	1,42	0,550	$r_m = 4,1738 \cdot r_{орб}^{n+} - 0,8940$	1,402	0,018	1,26
Mo	1,36	0,542		1,368	0,008	0,058
s- и d-Элементы						
Rb	2,44	0,734		2,394	0,006	0,24
Sr	2,13	0,683		2,110	0,020	0,93
Y	1,79	0,640		1,871	-0,081	-4,52
Zr	1,60	0,603	$r_m = 5,5569 \cdot r_{орб}^{n+} - 1,6849$	1,666	-0,066	-4,12
Nb	1,42	0,550		1,371	0,049	3,45
Mo	1,36	0,542		1,326	0,034	2,50

Окончание табл. 21

1	2	3	4	5	6	7
6-й период						
s-Элементы						
Cs	2,62	0,921		2,620	—	—
Ba	2,17	0,866	$r_m = 8,1818 \cdot r_{орб}^{n+} - 4,9155$	2,170	—	—
d-Элементы						
Lu	1,72	0,632		1,74	0,023	-1,34
Hf	1,66	0,610		1,604	0,056	3,37
Ta	1,43	0,589	$r_m = 6,326 \cdot r_{орб}^{n+} - 2,255$	1,471	-0,041	-2,87
W	1,36	0,570		1,351	0,009	0,66
Минимальные металлы (n=8)						
Семейство железа						
Fe	1,26	0,373		1,260	0	0
Co	1,25	0,355	$r_m = 0,5876 \cdot r_{орб}^{n+} + 1,0410$	1,250	0	0
Ni	1,24	0,399		1,240	0	0
Легкие платиноиды						
Ru	1,32	0,515	$r_m = -1,3823 \cdot r_{орб}^{n+} + 2,0299$	1,318	0,002	0,15
Rh	1,34	0,496		1,344	-0,004	-0,29
Pd	1,37	0,479		1,368	0,002	0,14
Тяжелые платиноиды						
Os	1,33	0,655	$r_m = -1,8099 \cdot r_{орб}^{n+} + 2,3107$	1,315	0,015	1,12
Ir	1,31	0,649		1,341	-0,031	-2,36
Pt	1,38	0,628		1,364	0,016	1,15
Инертированные металлы						
4-й период						
d-Элементы						
Cu	1,27	0,325	$r_m = -9,2857 \cdot r_{орб}^{n+} + 4,2878$	1,270	—	—
Zn	1,40	0,311		1,400	—	—
5-й период						
d-Элементы						
Ag	1,44	0,536	$r_m = -2,0690 \cdot r_{орб}^{n+} + 2,5490$	1,440	—	—
Cd	1,50	0,507		1,500	—	—
d- и p-Элементы						
Ag	1,44	0,536	$r_m = -3,2497 \cdot r_{орб}^{n+} + 3,1708$	1,429	0,011	0,76
Cd	1,50	0,507		1,523	-0,023	-0,53
In	1,62	0,481		1,608	0,012	1,11
6-й период						
d-Элементы						
Au	1,44	0,633	$r_m = -2,1428 \cdot r_{орб}^{n+} + 2,7964$	1,440	—	—
Hg	1,50	0,605		1,500	—	—
d- и p-Элементы						
Au	1,44	0,633	$r_m = -4,3778 \cdot r_{орб}^{n+} + 4,1904$	1,419	0,021	1,45
Hg	1,50	0,605		1,542	-0,042	-2,80
Tl	1,67	0,580		1,651	0,019	1,13
Pb	1,75	0,558		1,748	0,002	0,11

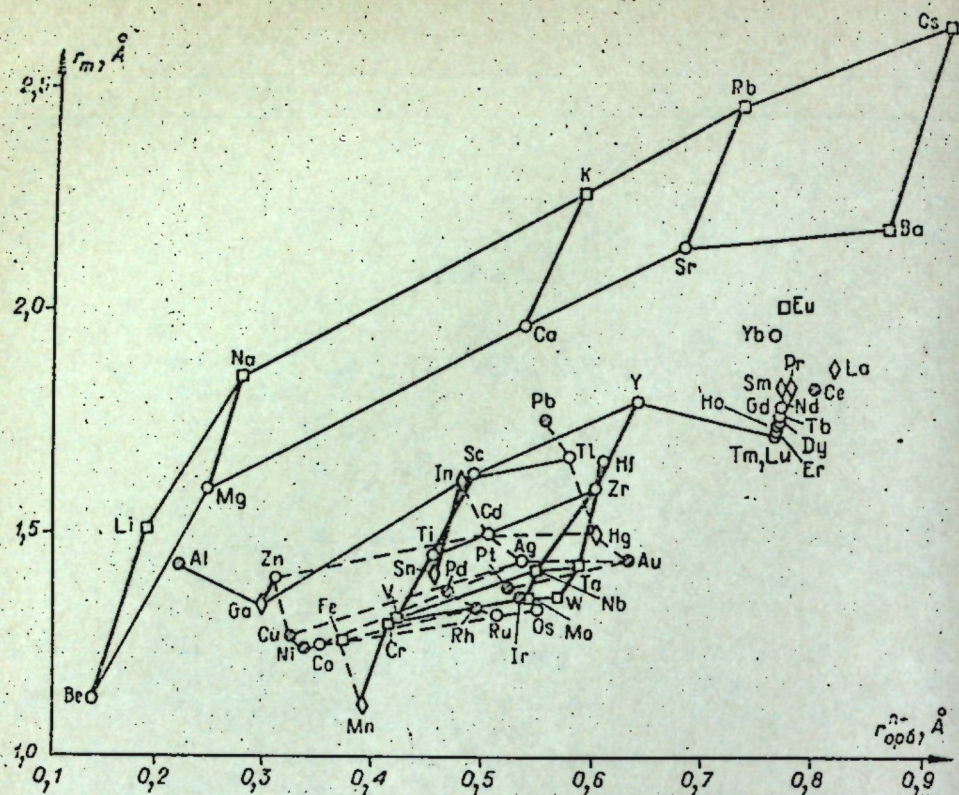


Рис. 38. Зависимость между эффективными металлическими радиусами (r_m) и орбитальными радиусами атомных остовов, лишенных валентных электронов (r_{orb}^{n+}). Усл. обозн. см. на рис. 35.

Инвертированные металлы оказываются вблизи крутых прямых обратных зависимостей r_m и r_{orb}^{n+} , причем r_m в этом случае не уменьшается с ростом Z , как в нормальных металлах, а увеличивается.

Для сопоставления этих зависимостей друг с другом удобно использовать уравнения типа $r_m = a \cdot r_{orb}^{n+} + b$, определенные для прямых каждого типа (табл. 21).

§ 2. АТОМНЫЕ ОСТОВЫ, ТИП КОЛЛЕКТИВИЗИРОВАННЫХ ОРБИТАЛЕЙ И МЕХАНИЗМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Выделение металлов как самостоятельного класса веществ наряду с полупроводниками и диэлектриками определяется их способностью проводить ток и отражать свет («металлический блеск»). Механизм металлической проводимости раскрыт в ряде классических работ (Друде, 1935; Бете, Зоммерфельд, 1938; и др.) и связан с представлениями о вырожденном электронном газе и свободном перемещении электронов в пределах металлического кристалла, т. е. без нарушения его структуры. Это привело к мнению, что структуры металлов являются своеобразными упаковками атомных остовов, т. е. ионов, отдавших все или часть валентных электронов в зону проводимости и образующих упомянутый выше электронный газ — облако коллективизированных электронов. Именно свойствами вырожденного электронного ферми-газа (газа частиц со спином $1/2$) объясняют легкое перемещение электронов под действием разности потенциалов, прикладываемой к кристаллу,

оптические свойства металлов, их теплопроводность, магнитную восприимчивость.

Учитывая, что металлы резко отличаются от остальных веществ наличием газа коллективизированных электронов, способных перемещаться в теле кристалла, большое внимание до сих пор уделялось выяснению условий распределения электронов в периодической кристаллической решетке определенной симметрии, т. е. в кристаллическом поле. Такой подход привел к созданию зонной теории металлов (Бете, Зоммерфельд, 1938; Вильсон, 1941; Зейтц, 1947; 1949; Френкель, 1958; Делингер, 1960; Шульце, 1971), распространенный затем и на другие кристаллические тела (Зейтц, 1949; Киттель, 1965; Уэрт, Томсон, 1966; Джонс, 1968), в частности полупроводники (Шокли, 1953; Киреев, 1975).

Вместе с тем зонная теория, исходя из уже имеющейся структуры металла, не может объяснить, как правильно отмечали в частности В. К. Григорович (1966), Г. В. Самсонов и др. (1976), У. Пирсон (1977), причины образования именно данной структуры из определенных атомов, хотя в ряде случаев и позволяет оценить границы устойчивости той или иной структуры.

Явно недостаточен в этом случае и подход, согласно которому широко распространены представления о стремлении металлических простых веществ к образованию структур типа ПУ, опирающийся на концепцию* о делокализации металлической связи. Этому противоречит множество фактов. Достаточно указать, что далеко не все простые металлические вещества имеют структуру типа ПУ. Напротив, для многих из них установлены в качестве типичных кубические объемноцентрированные (ОЦК) структуры. Концепция делокализованной связи не может объяснить хрупкость и повышенную твердость Cr , Mo , W , Ru , Rh , Os , Ir , поскольку согласно ей все металлы должны иметь в этом случае не только структуру типа ПУ, но и обладать ковкостью в результате легкого перемещения под действием механической нагрузки атомов с делокализованными связями, «погруженных» в электронный газ. За пределами этой концепции остаются явления и закономерности полиморфизма, столь характерные для многих металлов и тем более эмпирического деления, например, d -металлов на нормальные, минимальные и инвертированные, о чем речь шла в предыдущем параграфе*.

Можно ожидать, что лучшего понимания указанных вопросов удастся достичь после выяснения глубинного механизма возникновения связи между отдельными атомами в простых металлических веществах, не исчерпываемых механизмами возникновения металлической проводимости.

* Неудовлетворительное состояние теории образования структур металлов отмечалось неоднократно (Букс, 1966; Юм-Розери, 1966). Основательной критике (Фридель, Странджер, 1970) подвергалась и теория Энгеля-Брюэра, усиленно развивавшаяся Л. Брюэром (1966, 1970), которая опиралась на допущение Н. Энгеля, что в случае одного валентного s -электрона металлы имеют ОЦК-структуру, двух s - и p -электронов — ПГУ-структуру, трех s - и p -электронов — ПКУ-структуру. Наиболее существенные возражения касались: 1) необходимости трехвалентных остовов в Cu , Ag и Au , что, однако, мало беспокоило Л. Брюэра (1970); 2) существование низкотемпературной ПКУ-структуры у Na , для которого никак нельзя допустить больше одного валентного s -электрона (на подобное противоречие, когда речь идет о Ca и Sr обратил внимание и сам Л. Брюэр, 1966). К этому следует добавить, что представления о необходимости одного валентного s -электрона для ОЦК-структуры принимались Н. Энгелем в результате сравнения ОЦК-структур Na (с $3s^1$ -электроном) и Cr (с $3d^5 4s^1$ -конфигурацией), которые, несмотря на геометрическую аналогию, существенно различаются по своей прочности, поскольку, как будет показано ниже, они возникают в результате существования разного механизма металлической связи в каждом из указанных металлов. Таким образом, исходная предпосылка Н. Энгеля ошибочна. Отсюда и происходят как отмеченные, так и многие другие противоречия с фактическим материалом (Фридель, Странджер, 1970).

Величины разностей последовательных потенциалов ионизации атомов

Элемент	I_{2-1}	I_{3-2}	I_{4-3}	I_{5-4}	I_{6-5}	I_{7-6}	I_{8-7}	I_{9-8}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-й период								
Li	70,25							
Be	8,89	135,64						
B	16,86	12,76	221,38					
3-й период								
Na	42,16							
Mg	7,39	63,16						
Al	12,84	9,61	91,52					
Si	8,19	17,12	11,67	121,6				
4-й период								
K	27,48							
Ca	5,76	39,34						
Sc	6,24	11,95	49,15					
Ti	6,76	14,56	15,1	56,56				
V	7,47	15,49	18,3	17,2	63,7			
Cr	9,73	14,5	20,0	22	17,6	70,5		
Mn	8,20	18,05	19,3	23	24	90	6,2	
Fe	8,29	14,46	25,36	23	24	27	21	83,5
Co	9,19	16,43	20	29	27	24	30	22
Ni	10,52	18,01	19,84	23	34	30	25	32
Cu	12,56	16,54						
Zn	8,57	21,74						
Ga	14,51	10,19	33,5					
Ge	8,03	18,28	11,49	47,7				
5-й период								
Rb	23,32							
Sr	5,34	32,57						
Y	6,02	8,26	41,3					
Zr	6,29	11,67	9,17	48,33				
Nb	7,44	13,78	10,2	11,7	60,4			
Mo	9,06	13,44	16,8	14,8	5,8	64		
Tc	7,98	16,64	11,1	16	17	18	67	
Ru	9,39	13,54	16,7	16	18	19	19	73
Rh	10,62	14,72	13,2	21	18	20	21	21
Pd	11,09	13,57	16	17	24	21	21	23
Ag	13,91	14,61	15,9					
Cd	7,92	27,59						
In	13,08	9,13	30					
Sn	7,29	16,07	15,7	45				
Sb	7,86	8,3	19,3	19,7	55			
Te	9,59	12,4	7	28	17	66		
6-й период								
Cs	21,21							
Ba	4,79	27						
La	5,48	8,11	33					
(Ce)	5,38	8,65	17,2	33,3				
Hf	7,4	6,1	10					
Ta	8,31	5,8	11	12				
W	9,72	6,3	11	13	13			
Re	8,72	9,4	12	13	14	14		
Os	8,5	8	15	14	14	21	20	
Ir	7,9	10	12	18	15	16	16	17
Pt	9,66	10,44	12	14	20	17	17	18
Au	11,28	9,5	14	14				

С точки зрения электронной теории строения атомов и электронной структуры кристаллических тел для возникновения проводимости металлического типа необходимо, чтобы электроны могли достаточно свободно перемещаться в пределах кристалла, т. е. переходить при незначительных энергетических затратах с одного энергетического уровня на другой, имеющий близкую к первому энергетическую характеристику. Переход электронов с одного уровня на другой в пределах валентной зоны запрещен принципом Паули: на одном энергетическом уровне не может быть больше двух электронов. Проводимость в этом случае объясняют перекрыванием валентной зоны и ближайшей к ней зоны проводимости (см. рис. 26, в). При этом уже нельзя относить электрон к определенной зоне, поскольку состояния электронов перемешаны. Состояние электронов в этом случае представляется суперпозицией «чистых» состояний в зонах, которые для удобства будут называться коллективизированными состояниями или коллективизированными орбиталями.

Строение зон проводимости (различия в зонной структуре), тип орбиталей и взаимодействия атомных остовов друг с другом и с коллективизированными электронами и определяют механизм возникновения металлической связи в каждом конкретном веществе.

Для понимания условий образования металлической связи существенное значение имеют следующие общие положения:

1. Связь возникает в результате суммарного взаимодействия атомных остовов с коллективизированными электронами: с одной стороны, множество атомных остовов отрывает электроны от атома, коллективизирует их, с другой — каждый атомный остов притягивает назад к себе коллективизированные электроны.

2. Учитывая, что рассматриваемые простые вещества являются гомоядерными кристаллами, очевидно, что в общем случае отнюдь не всегда все валентные электроны будут полностью коллективизированы. Количественной мерой установления подобного равновесия, определяющей заряд атомного остова*, должны быть прежде всего величины потенциалов ионизации, и как будет показано ниже, разность между соседними величинами, определяющая энергетический барьер, который преодолевается при коллективизации электрона.

3. Поскольку ЭО металлических элементов невелики и не очень сильно колеблются (величина η лежит в пределах от 0,508 у Be до 0,210 у Cs), величины преодолеваемых энергетических барьеров для всех металлов должны быть близки. Их абсолютные значения будут максимальны у элементов первых периодов, в атомах которых валентные электроны слабо экранированы от ядра, т. е. связаны с ним более сильно (это приведет к сильному влиянию атомных остовов на коллективизированные электроны), минимальны — для элементов 6-го периода, в атомах которых валентные электроны сильно экранируются от ядра большим числом промежуточных электронов при большом числе «дыр».

Механизм возникновения металлической связи в металлах разного типа зависит от числа и типа коллективизированных электронов в зо-

* При оценке возможного заряда атомного остова обычно ориентируются на «типичную», наиболее часто проявляемую данным элементом, валентность (Деллигер, 1960; Григорович, 1966, 1969, 1970). Однако в этом случае не учитывается, что подобные сведения относятся чаще всего к кислородным соединениям, в которых рассматриваемый атом взаимодействует со значительно более электроотрицательными атомами кислорода. Это приводит к более высокой валентности, чем то возможно под влиянием атомов того же сорта, тем более со значительно более низкой, чем у неметаллов, ЭО, как это имеет место в металлах. Кроме того, валентность, особенно для платиноидов, часто определяется по комплексным соединениям, в которых большую роль играет донорно-акцепторный механизм связи. Очевидно, что такая валентность также не может ставиться в прямую связь с возможным зарядом атомных остовов в металлах.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hg	8,32	15,44						
Tl	14,32	9,37	20,2					
Pb	7,61	16,9	7,07	30,7				
Bi	4,49	8,86	19,7	10,7		38,4		

Примечание. Жирным выделены энергетические барьеры перехода к завершённым предвнешним электронным оболочкам, обычно отвечающим ядрам благородных газов предшествующих периодов; курсивом — энергетические барьеры, определяющие число и тип коллективизируемых орбиталей (и электронов), заряд атомных остовов.

не проводимости, типа коллективизации орбиталей и заряда атомных остовов. Указанные характеристики можно определить, принимая во внимание в первую очередь величины энергетических барьеров (табл. 22), при повышении степени ионизации атомов, определяющих число коллективизированных электронов.

Среди нормальных металлов простейшими по числу валентных электронов и коллективизированных орбиталей являются металлы *s*-элементов, с которых и удобно начать.

Атомы элементов *Ia*-подгруппы имеют очень низкие первые потенциалы ионизации, тогда как их энергетический барьер I_{2-1} не могут преодолеть даже самые сильные окислители. Тем более он не может быть преодолен теми же атомными ядрами. Это приводит к тому, что атомные остовы в щелочных металлах имеют вид Ξ^+ . Коллективизированными электронами оказываются *s*-электроны.

Атомы щелочноземельных элементов (*IIa*-подгруппа) характеризуются непреодолимым энергетическим барьером I_{3-2} (табл. 22), тогда как энергетический барьер I_{2-1} оказывается низким. Поэтому атомные остовы в щелочноземельных металлах имеют вид Ξ^{2+} . Число же коллективизированных электронов становится в два раза выше (в расчете на 1 атом), чем в щелочных металлах, причем и в этом случае они относятся к *s*-типу.

Характеризуя металлическую связь в щелочноземельных металлах, следует напомнить, что их атомы имеют отрицательные величины сродства к электрону, поскольку их *s*-орбитали полностью заполнены электронами. Это приводит к невозможности образования двухатомных гомоядерных молекул соответствующих элементов, в которых число связывающих и разрыхляющих орбиталей должно было быть одинаково, т. е. результирующая связь должна быть равной нулю (Грей, 1967). Иное дело — щелочноземельные металлы, они не только существуют, но и значительно более тугоплавки, чем щелочные металлы (см. табл. 19). Образование металлической связи в этом случае можно объяснить, предположив, что в образовании зоны проводимости принимают участие не только *s*-, но и *p*-орбитали. Это объясняет как проводимость, так и достаточную прочность щелочноземельных металлов. Таким образом, возникновение металлической связи в щелочноземельных металлах можно объяснить, только приняв sp^3 -коллективизацию орбиталей, являющуюся результатом перекрывания полностью заполненной валентной зоной *p*-орбиталей.

Учитывая однотипность электронного строения элементов *IIa*-подгруппы с элементами *Va*-подгруппы, для последних в металлическом состоянии также принимается схема sp^3 -коллективизации, хотя электропроводность в них можно было бы объяснить и существованием вакантных орбиталей в валентной зоне, которая не полностью заполнена электронами. Подобный тип коллективизации для металлов *Ia*-подгруппы допустим и с учетом общей тенденции уменьшения энергетических

различий между *s*- и *p*-орбиталями при переходе от *IIa*- к *Ia*-подгруппе (см. с. 91).

В нормальных металлах *d*-элементов механизм образования связи более сложен. Для его понимания рассмотрим прежде всего возникновение металлической связи в нормальных металлах первой серии *d*-элементов.

Металлы первых двух элементов — Sc и Ti образуются из атомов с низкими энергетическими барьерами вплоть до полной коллективизации всех валентных электронов. Соответственно в металлическом скандии атомные остовы имеют заряд Sc^{3+} , в титане — Ti^{4+} . Коллективизируются все *d*- и одна *s*-орбиталь, что приводит в обоих случаях к формуле коллективизации d^5s , причем оба металла имеют *d*, *s*-коллективизированные электроны (табл. 23).

Иные условия образования связи возникают в металлическом ванадии. В атомах V оказывается практически непреодолимым барьер I_{4-3} (18,3 эВ). Поэтому в виде атомных остовов выступают V^{3+} . В низкоспиновом состоянии, согласующемся с отсутствием ферромагнитных свойств у металлического V, атомные остовы V_L^{3+} будут иметь вакантными четыре *d*-орбитали, приводящие к схеме коллективизации типа d^4sp^3 .

Атомы следующего за V хрома имеют тот же энергетический барьер — I_{4-3} (20 эВ) и должны образовывать в металлическом хrome остовы Cr^{3+} . Схема коллективизации орбиталей и в этом случае будет d^4sp^3 . Однако в отличие от V в случае Cr на одной из *d*-орбиталей каждого атома будет находиться один неспаренный электрон. Учитывая, что этот электрон не приводит к возникновению особых магнитных свойств металлического хрома, очевидно, что эти электроны должны быть попарно спарены. Поэтому связь в металлическом хrome отличается большая хрупкость хрома по сравнению с ванадием и значительное ковалентная компонента — $d_{нов} + d^3sp^3$. Именно этой причиной объясняется большая хрупкость хрома по сравнению с ванадием и значительное повышение его твердости (числа твердости по Виккерсу для V и Cr равны 628 и 1060 соответственно)*.

Тип-аналоги ванадия и хрома — Nb, Ta; Mo, W будут иметь аналогичные основные параметры, определяющие механизм связи (см. табл. 23), хотя в случае Nb возможна определенная доля участия (судя по всему небольшая) и остовов Nb^{2+} . Это объясняется тем, что Nb не имеет столь четко выраженного энергетического барьера I_{4-3} , как V и Ta. Напротив, у него более четок барьер I_{3-2} (13,78 эВ). Атомный остов Nb^{2+} отвечает типу коллективизации d^4sp^3 с ковалентной компонентой, т. е. механизму связи, аналогичному имеющемуся в Cr. Отражением определенной роли ковалентной компоненты в механизме связи в случае Nb является характер изменения некоторых физических свойств в ряду $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$, например модуля упругости по σ_{11} : $299 \rightarrow 192 \rightarrow 265$ и предела прочности: $131,2 \rightarrow 118,9 \rightarrow 186$ для V, Nb и Ta соответственно (Андреева и др., 1976).

* Для *Vb*- и *VIb*-металлов принимают обычно за атомные остовы их поливалентные ионы — Ξ^{5+} и Ξ^{6+} (Григорович, 1966, 1969), хотя, судя по изложенным представлениям о потенциальных барьерах и величинах ЭО металлических элементов, это маловероятно. Более того, принимая за остовы ионы Ξ^{5+} и Ξ^{6+} , сталкиваются с необходимостью объяснить значительно меньшее число электронов проводимости, определенное у этих металлов экспериментально и не противоречащее атомным остовам Ξ^{3+} . Для объяснения же расхождения теоретических (при остовах Ξ^{5+} и Ξ^{6+}) и экспериментальных результатов по определению числа носителей приходится допускать, что «эффективная масса электрона вследствие взаимодействия с ионами» (Ξ^{5+} и Ξ^{6+} соответственно — А. Г.), так сильно увеличивается, что эффективное число электронов проводимости оказывается значительно ниже числа коллективизированных валентных электронов» (Григорович, 1969, с. 53).

Таблица 23

Основные параметры, определяющие механизм металлической связи

Атомный остов	Коллективизированные		Ковалентная компонента	Вещества
	орбитали	электроны		
Нормальные металлы s-элементы				
Ξ^+	sp^3	s	—	Li, Na, K, Rb, Cs
Ξ^{2+}				Be, Mg, Ca, Sr, Ba
d-элементы				
Ξ^{3+}	d^5s	d, s	—	Sc, Y, Lu
Ξ^{4+}				Ti, Zr, Hf
Ξ_L^{3+}	d^4sp^3			V, Nb, Ta
Ξ_L^{3+}	$(d_{ков} + d^3sp^3)$		+	Cr, Mo, W
Ξ_L^{2+}	d^3sp^2 $(d_{ков} + d^2sp^2)$	s		Mn
Минимальные металлы d-элементы				
Ξ_L^{2+}	d^3sp^2 $(d_{ков} + d^2sp^2)$	s	+	Tc
Ξ_L^{3+}	d^2sp^2	d, s	—	Re
Ξ_L^{2+}	sp^3	s		Fe, Co, Ni
Ξ_L^{3+}	d^2sp^2	d, s	+	Ru, Os
Ξ_L^{4+}	$(d_{ков} + d^2sp^2)$			Rh, Ir
Ξ_L^{4+}	d^2sp^3		—	Pd, Pt
Инвертированные металлы s-элементы				
Ξ^+	sp^3	s	—	Cu, Ag, Au
Ξ^{2+}				Zn, Cd, Hg
p-элементы				
Ξ^{3+}	sp^3	s, p	—	Al, In, Tl
Ξ^{4+}				Sn, Pb
Ξ^{2+}	p^3	p		Pb
Ξ^{3+}				Sb, Bi

Энергетические барьеры потенциалов ионизации позволяют образовываться в металлическом Мп атомным остовом Mp_L^{2+} при схеме коллективизации орбиталей d^3sp^2 и с одной ковалентной компонентой связи. В отличие от рассмотренных до этого металлов d-элементов, в которых коллективизируются d- и s-электроны, в металлическом Мп это только s-электроны.

Минимальные металлы проявляют еще большее разнообразие в механизме образования металлической связи. Из них особо следует выделить элементы семейства железа. Атомы последних отличаются тем, что их 3d-электроны, являющиеся кайносимметриками, находятся ближе к ядру, чем 3p-орбитали. Благодаря этому, 3d-электроны каждого атома, экранированные от других 3p-электронами (эффект обратного экранирования), не могут принимать участия в коллективизации, и коллективизируются только s-электроны. Это находится в полном согласии с непреодолимым энергетическим барьером I_{3-2} (14,46; 16,43 и 18,01 эВ у Fe*, Co и Ni соответственно), приводящим к атомным остовам Ξ^{2+} . Этой же причиной можно объяснить высокоспиновое состояние таких остовов, вызывающее ферромагнитные свойства указанных металлов.

Иное дело платиноиды. В них, судя по энергетическим барьерам, коллективизируется три (Ru, Os) и даже четыре (Rh, Ir, Pd, Pt) d-, s-электрона. При этом d-орбитали, будучи не защищенными, как это имело место вследствие эффекта обратного экранирования у атомов элементов семейства железа, не только оказываются низкоспиновыми и участвуют в коллективизации орбиталей, но и в ряде случаев приводят к возникновению ковалентной составляющей, как у Ru, Os, Rh, Ir. Именно этим можно объяснить значительно большую твердость указанных металлов (особенно Ru и Os) по сравнению с последними представителями тех же подсемейств — Pd и Pt, у которых ковалентная компонента связи отсутствует (см. табл. 23).

Во всех минимальных металлах, кроме элементов семейства железа, атомные остовы находятся в низкоспиновом состоянии, и эти металлы неферромагнитны.

Образование связи в инвертированных металлах может происходить по двум принципиально различным схемам. В металлах последних d-элементов (Ib- и IIb-подгруппы) коллективизируются sp^3 -орбитали и s-электроны, а атомные остовы отвечают полновалентным ионам (Ξ^+ и Ξ^{2+} соответственно).

Сложнее и разнообразнее образование связей в простых веществах p-элементов. Основное значение в этом случае имеет своеобразная борьба между коллективизацией орбиталей и электронов с образованием металлической связи и их гибридизацией с образованием ковалентной связи. Последняя появляется во всех случаях, когда невозможна коллективизация электронов из-за высокого энергетического барьера, тогда как гибридизация, приводящая к появлению дополнительных связей, оказывается не только возможной, но и энергетически выгодной.

Сказанное можно наблюдать при переходе от одних элементов к другим (с повышением Z), либо в пределах отдельных подгрупп, либо в пределах каждого из периодов.

Так, все первые p-элементы, объединяемые в IIIa-подгруппу, имеют довольно высокие энергетические барьеры I_{2-1} , равные у B, Al, Ga, In и Tl соответственно 16,86; 12,84; 14,51 13,08 и 14,32 эВ. Энергетический барьер I_{2-1} у B настолько высок, что исключает коллективизацию орбиталей и электронов. Поэтому для всех известных модифика-

* У Fe возможно преодолевается и барьер I_{3-2} . Тогда для Fe будут возникать остовы Ξ^{3+} . Однако их признание не меняет всех последующих выводов. Возможно также, что Ξ^{2+} и Ξ^{3+} в металлическом Fe находятся в конфигурационных соотношениях.

ций В характерна не металлическая, а ковалентная связь. Металлическая связь исключается по той же причине и у всех остальных простых веществ p -элементов 2-го периода, следующих за В.

Атомы Al имеют хотя и высокий, но вполне преодолимый барьер I_{2-1} и низкий барьер I_{3-2} (всего 9,61 эВ). Поэтому для Al скорее всего следует допустить атомные остовы Al^{3+} и коллективизированные sp^3 -орбитали*.

Следующие за Al атомы Si имеют непреодолимый барьер I_{3-2} (17,12 эВ), что приводит, с одной стороны, к невозможности коллективизации s - и p -орбиталей и электронов, с другой — к энергетической выгоды от sp^3 -гибридизации и образованию ковалентной связи в элементарном кремнии.

Иная картина должна наблюдаться у Ga с более высокими энергетическими барьерами I_{2-1} и I_{3-2} , чем у Al. Такая специфика Ga приводит к уникальной структуре металлического галлия, для которой характерны парные молекулярные группы Ga_2 и молекулярно-металлическая связь, более подробный анализ которой выходит за поставленные рамки.

Следующий за галлием германий имеет (как и Si) непреодолимый барьер I_{3-2} (18, 28 эВ) и как следствие — ковалентную связь в простом веществе.

У In энергетический барьер I_{2-1} (13,08 эВ) ниже, чем у Ga, а барьер I_{3-2} (9,13 эВ) ниже, чем у Al. Все это должно приводить к коллективизации sp^3 -орбиталей и валентных электронов с образованием скорее всего атомных остовов Ξ^{3+} , хотя из-за высоких значений этих барьеров связь в металлическом In должна иметь специфические особенности и, в частности, более строгую ограниченную по числу связей, пространственную ориентацию, поскольку в ней должны быть сильно выражены и ковалентные тенденции.

У Sn, следующего в 5-м периоде за In, энергетический барьер I_{3-2} также достаточно высок, почти непреодолим — 16,07 эВ, хотя и заметно ниже, чем у Ge и Si. Такими особенностями Sn можно объяснить существование двух модификаций — α -Sn с ковалентной и β -Sn с металлической связью, причем в качестве атомных остовов в β -Sn скорее всего следует принять Sn^{4+} , поскольку в случае остовов Sn^{2+} коллективизироваться может не более трех p^3 -орбиталей, что должно было бы вызвать появление молекулярной структуры.

У Sb, следующего в 5-м периоде за Sn, оказывается очень высоким барьер I_{4-2} (19,3 эВ), что должно приводить к остовам Sb^{3+} , способным коллективизировать лишь три p^3 -орбитали и соответственно три электрона. Подобная картина полностью согласуется с молекулярно-слонстой структурой элементарной сурьмы.

* Металловеды, опираясь на работы Н. В. Агеева, Л. Н. Гусевой (1945), Н. В. Агеева, Д. Л. Агеевой (1948), Г. П. Мотулевича и др. (1965), для алюминия часто принимают атомный остов Al^+ (Григорович, 1966, 1969). Однако, как показал А. И. Сноу (Snow, 1951), «Агеев и его сотрудники могли получить эти данные исключительно благодаря применению особого рода математической обработки, и что общая погрешность определения электронной плотности в таких объектах исследования близка по значениям к тем отступлениям от статистического распределения электронной плотности, которые выявлены в работах Агеева с сотрудниками» (Массальский, 1961, с. 107). Кроме того, представления об остове Al^+ противоречат не только недостаточно высокому барьеру ионизации I_{2-1} , что заставляет принимать для него атомный остов Al^{3+} , но и некоторым экспериментальным данным. Так, В. К. Григорович (1968) отмечает, что в тонких аморфных пленках установлены остовы Al^{3+} . Переходом же $Al^+ \rightarrow Al^{3+}$ при растворении Al в Fe он объясняет появление широкой области твердых растворов Al в Fe с ОЦК-структурой и интерметаллидов Fe_3Al и $FeAl$ так же с ОЦК-структурой, хотя причины дополнительной ионизации Al^+ до Al^{3+} при растворении Al в Fe представляются вовсе неясными, а сам такой процесс маловероятным, поскольку ЭО Fe не выше, а даже ниже ЭО Al. Скорее этот экспериментальный факт говорит в пользу атомных остовов Al^{3+} в металлическом алюминии.

У атомов Tl энергетический барьер I_{2-1} выше, чем у In (14,32 эВ), хотя и не достигает непреодолимой величины. Следующий энергетический барьер у Tl низок. Поэтому скорее всего в металлическом Tl должны быть атомные остовы Tl^{3+} . Учитывая, что Tl относится к 6-му периоду, для элементов которого максимально проявляются металлические свойства, следует ожидать, что связь в металлическом Tl в отличие от In должна быть в большей мере металлической.

Для следующего за Tl в 6-м периоде Pb непреодолимым является барьер I_{3-2} (16,9 эВ). Поэтому атомными остовами должны быть Pb^{2+} . Однако вследствие увеличения атомного номера и усиления металлических свойств в ряду $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ у Pb в максимальной мере должны проявляться, как и у Tl, коллективизация p^3 -орбиталей и двух p -электронов.

Принципиально то же относится к Bi, у которого в металлическом состоянии должны быть остовы Bi^{3+} при высокой степени коллективизации p^3 -орбиталей и трех p -электронов.

В заключение кратко остановимся на вопросах возникновения металлической связи в простых веществах f -элементов и прежде всего на типе атомного остова в подобных металлах. Из-за отсутствия данных о всех потенциалах ионизации f -элементов к решению этого вопроса можно подойти с учетом наиболее вероятной их валентности, имея в виду, что в простых металлических веществах она не может достигать тех предельных значений, которые проявляются в соединениях с сильно электроотрицательными элементами, с образованием, например, катионов Ce^{4+} , Ra^{5+} , U^{6+} , Np^{7+} , Pu^{7+} .

Рассмотрение с этой точки зрения лантаноидов показывает, что большинство из них в металлическом состоянии должно характеризоваться атомными остовами Ξ^{3+} (табл. 24). Это относится и к Ce, поскольку энергетический барьер I_{4-3} (17,2 эВ) у него слишком высок (см. табл. 22). В то же время для Eu и Yb должны быть характерны атомные остовы Ξ^{2+} , отвечающие наиболее законченным с энергетической точки зрения $4f$ -конфигурациям ($4f^7$ и $4f^{14}$).

Подобные представления об атомных остовах лантаноидов полностью согласуются с особенностями изменения металлических радиусов лантаноидов по мере увеличения Z . В этом случае r_m определяется в первую очередь зарядом атомного остова и должен быть тем больше, чем меньше заряд. Поэтому r_m у Eu и Yb, имеющих остовы Ξ^{2+} , значительно выше, чем у остальных лантаноидов, имеющих остовы Ξ^{3+} . В то же время лантаноиды с остовами Ξ^{3+} образуют ряд с постепенно уменьшающимися r_m , что можно объяснить сжатием атомных остовов по мере роста Z , т. е. увеличением энергетических характеристик атомов.

В этой связи следует отметить несколько более низкое значение r_m у Ce, чем можно было бы ожидать, экстраполируя эту зависимость для других элементов, и несколько более высокие значения r_m у Gd и Lu, против ожидаемых при экстраполяции. Такое отклонение для Ce можно связать либо с заметно более сильным эффективным зарядом, поскольку на $4f$ -орбиталях у Ce^{3+} всего один электрон, либо с некоторой долей состояний Ce^{4+} , хотя последнее представляется и менее вероятным.

Отклонение у Gd и Lu можно объяснить более заметным экранирующим эффектом $4f^7$ и $4f^{14}$ -конфигураций.

Еще меньше экспериментальных данных для суждения о заряде атомных остовов актиноидов. В этом отношении важно, что у большинства их атомов в основном состоянии имеются $6d^{1-2}7s^2$ -электроны. Это указывает на определенную устойчивость в каждом из них соответствующих $5f$ -конфигураций. Поэтому наиболее вероятными для большинства актиноидов представляются остовы Ξ^{3+} , т. е. атомы,

Таблица 24

Электронное строение устойчивых катионов *f*-элементов, для которых наиболее вероятна роль атомных остовов в простых металлических веществах

Атом- ный остов	Эле- мент	Внешние элек- троны остова	Коллективизиро- ванные электроны			Эле- мент	Внешние элек- троны остова	Коллективизиро- ванные электроны		
			4f	5d	6s			5f	6d	7s
3d ⁺	Eu	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	—	—	2	(Am)	5f ⁷ 6s ² 6p ⁶	—	—	2
	Yb	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	—	—	2					
3d ⁺	La	4f ⁰ 5s ² 5p ⁶	—	1	2	Ac	5f ⁰ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Ce	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	1	—	2					2
	Pr	4f ² 5s ² 5p ⁶	1	—	2					2
	Nd	4f ³ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	U	5f ³ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Pm	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Np	5f ⁴ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Sm	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Pu	5f ⁶ 6s ² 6p ⁶	1	—	2
						Am	5f ⁷ 6s ² 6p ⁶	1	—	2
	Gd	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	—	1	2	Cm	5f ⁷ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Tb	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Bk	5f ⁸ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Dy	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Cf	5f ⁹ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Ho	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Es	5f ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
	Er	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Fm	5f ¹¹ 6s ² 6p ⁶	1	—	2
	Tm	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	1	—	2	Md	5f ¹² 6s ² 6p ⁶	—	1	2
						No	5f ¹³ 6s ² 6p ⁶	1	—	2
	[Lu]	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	—	1	2	[Lr]	5f ¹⁴ 6s ² 6p ⁶	—	1	2
3d ⁺	(Ce)	4f ⁰ 5s ² 5p ⁶	2	—	2	Th	5f ⁰ 6s ² 6p ⁶	—	2	2
	(Tb)	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	2	—	2	Pa	5f ¹ 6s ² 6p ⁶	1	1	2

Примечание. В круглых скобках — символы элементов, для которых соответствующие атомные остовы маловероятны, в квадратных — *d* — элементы (Lu и Lr), следующие по атомному номеру сразу же за лантаноидами и актиноидами.

лишенные 6d¹⁻² 7s²-электронов (см. табл. 24), и лишь для Th и Pa они скорее всего имеют вид 3d⁺, причем в случае Th⁴⁺ коллективизируются только 6d- и 7s-электроны, а в случае Pa⁴⁺ — 5f¹6d7s²-электроны. Обращает в этом случае на себя внимание и тот факт, что ни один из актиноидов не дает в качестве типичных остовы 3d⁺ и даже в случае Am и No вероятнее всего представляются остовы 3d⁺ с коллективизацией не только 7s², но и 5f¹-электронов. Участие в коллективизации 5f-электронов допускается также при образовании остовов Pu³⁺ и Fm³⁺.

Механизм образования межатомной связи в металлических лантаноидах и актиноидах, однако, значительно сложнее, поскольку в нем могут участвовать не только *s*-, *p*-, *d*-, но и *f*-орбитали и подробное рассмотрение его выходит за поставленные рамки. Следует отметить также характерные для редкоземельных металлов магнитные свойства*, связанные, очевидно, как и у последних *d*-элементов 4-го периода, с эффектом обратного экранирования (в случае лантаноидов это 4d¹⁰-экранирование).

* Магнитные и другие свойства редкоземельных металлов достаточно подробно рассмотрены К. Тейлором и М. Дарби (1974).

§ 3. СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Значение структур различного типа

До сих пор структуры металлических простых веществ трактовались практически всеми как результат плотнейшей упаковки атомов, имеющих полностью делокализованные связи. Образование атомами в случае металлической связи структур типа ПУ было возведено У. Делингером (1960) даже в ранг закона. Однако этому противоречат некоторые фактические данные, показывающие, что несмотря на доминирующую роль у металлических веществ структур типа ПУ многие из них имеют структуры иного типа, среди которых особое положение по распространенности занимают ОЦК-структуры.

Так, из 60 наиболее широко известных металлов (см. табл. 19) кристаллизуются (при обычной температуре) в структурах типа ПГУ-22 или 36, (6)%, ПКУ-13 или 21, (6)%, т. е. на долю металлов с ПГУ- и ПКУ-структурами приходится 35 из 60 или 58, (3). Если к этому добавить, что еще четыре металла — La, Pr, Nd и Pm, имеют структуру типа La, представляющую своеобразную четырехслойную ПГУ с последовательностью слоев АВАС..., и Sm со структурой типа девятислойной ПУ ромбической сингонии, имеющей чередование слоев АВАВСВАС..., то число металлов со структурой типа ПУ увеличивается до 40 и достигнет 66, (6)% от общего их числа.

Следующее значение по распространенности имеет ОЦК-структура. Эту структуру имеют 15 металлов, т. е. 25% от числа рассматриваемых. Таким образом, на долю металлов со структурами типа ПУ и ОЦК приходится 91, (6)%; остальные — 8, (3)%, составляют структуры иного типа, которые чаще являются уникальными, встречающимися у какого-либо одного из металлов.

Значение отдельных типов структур для металлических простых веществ *s*-, *d*-, *f*- и *p*-элементов различно.

Так, среди десяти металлов *s*-элементов преобладают ОЦК-структуры. Ими обладают семь веществ: Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba. Структуры же типа ПУ имеют всего три металла — 1 ПКУ (Ca) и 2 ПГУ (Be, Mg).

Напротив, среди 30 металлических простых веществ *d*-элементов подавляющее число — 21 (70%), имеют структуры типа ПУ и 7 (~23%) типа ОЦК, тогда как на долю структур иного типа приходится всего 2, т. е. 6, (6)%.

Из 14 редкоземельных металлов 13 имеет структуры типа ПУ (6 — ПГУ, 2 — ПКУ, 4 — La и 1 — Sm) и лишь 1 (Eu) — ОЦК.

Роль структур типа ПУ несколько снижается у простых веществ *p*-элементов — до трех из шести, тогда как значение структур иного типа возрастает (три из шести).

Если же учесть и структуры высокотемпературных полиморфных модификаций, а не только тех из них, которые устойчивы при обычных условиях, то относительное значение ОЦК-структур среди металлических простых веществ возрастает. Так, общее число различных простых веществ *s*-, *d*- и *f*-элементов, включая и металлических простых веществ *p*-элементов, составляет 87 (табл. 25). При этом на долю ПГУ приходится 26 (~29,9%), ПКУ — 19 (21,8%), La и Sm — 5 (~5,7%). Таким образом, ПУ-структуру имеют 50 веществ (~57,5%), тогда как ОЦК-структуру — 33 вещества (~37,9%), структуры иных типов — 4 (~4,6%).

Приведенные данные не оставляют сомнений, с одной стороны, в значительной роли среди типичных металлов структур на основе ПУ,

Структуры простых металлических веществ *s*-, *d*-, *4f*-элементов и последовательность их смены при повышении температуры

Элемент	Место структуры в полиморфном ряду		
1	2		
s-элементы			
Li	ПГУ	→ ПКУ	→ ОЦК(III)
Na	ПГУ		→ ОЦК(III)
K			[ОЦК(III)]
Rb			[ОЦК(III)]
Cs			[ОЦК(III)]
Be	[ПГУ]		→ [ОЦК(III)]
Mg	[ПГУ]		
Ca		ПКУ	→ ОЦК(III)
Sr	ПГУ	→ ПКУ	→ ОЦК(III)
Ba			ОЦК(III)
d-элементы			
Sc	ПГУ		→ ОЦК(III)
Y	ПГУ		→ ОЦК(III)
Lu	[ПГУ]		
Ti	ПГУ		→ ОЦК(III)
Zr	ПГУ		→ ОЦК(III)
Hf	ПГУ		→ ОЦК(III)
V	[ОЦК(I)]		
Nb	[ОЦК(I)]		
Ta	[ОЦК(I)]		
Cr	[ОЦК(I)]		
Mo	[ОЦК(I)]		
W	[ОЦК(I)]		
Mn	α-Mn	→ β-Mn	→ ПКУ
Tc			→ ОЦК(III)
Re		[ПГУ]	
Fe		[ПГУ]	
Co	ОЦК(II)	→ ПКУ	→ ОЦК(III)
Ni		ПГУ	→ ПКУ
Ru		ПГУ	→ ПКУ
Rh		[ПГУ]	
Pd			[ПКУ]
Os			[ПКУ]
Ir		[ПГУ]	
Pt			[ПКУ]
Cu			[ПКУ]
Ag			[ПКУ]
Au			[ПКУ]
Zn		ПГУ	
Cd		ПГУ	
Hg	β-Hg(P)	→ α-Hg	

1	2
4<i>f</i>-элементы (лантаноиды)	
La	(La) $\rightarrow$ ПКУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Ce	(La) $\rightarrow$ ПКУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Pr	(La) $\rightarrow$ ПКУ
Nd	(La) $\rightarrow$ ОЦК(III)
Pm	(La) $\rightarrow$ ОЦК(III)
Sm	(Sm) $\rightarrow$ ОЦК(III)
Eu	[ОЦК(III)]
Gd	ПГУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Tb	ПГУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Dy	ПГУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Ho	ПГУ $\rightarrow$ ОЦК(III)
Er	ПГУ
Tm	[ПГУ]
Yb	ПКУ $\rightarrow$ ОЦК(III)

Примечание. 1. В квадратные скобки взяты структуры металлов, не имеющих полиморфных модификаций и помещенных в единый ряд полиморфных превращений для выявления общих закономерностей. 2. ОЦК(III) — структура у Be при температуре выше 1255°C описана у Б. Пирсона (Pearson, 1967). 3. ОЦК(III) — структура у Sc описана Л. Н. Комиссаровой (1965), тогда как в работах Б. Ф. Ормонта (1950) и справочнике Т. В. Андреевой и др. (1976) для β -Sc указана высокотемпературная ПКУ-модификация. 4. В круглых скобках указаны своеобразные структуры, близкие к ПГУ, как у α -La, или к ПУ как у α -Sm.

с другой — важной роли ОЦК-структур, которые не могут считаться для металлов какими-то случайными исключениями*.

Признавая подобный факт, приходится признать и направленный характер связи хотя бы в некоторых из металлических кристаллов, и прежде всего обладающих ОЦК-структурой, так как КЧ-8, характеризующее ОЦК-структуру, нельзя получить из ПУ. Направленность связей в металлических кристаллах, однако, пока не вошла в сознание исследователей, хотя ее иногда и вынуждены были допускать (Юм-Розери, 1966). Насколько известно автору, только В. К. Григорович развивает последовательные представления об обменном взаимодействии *p*-орбиталей и объясняет таким путем генезис не только ОЦК-структур, но и структур типа ПУ (Григорович, 1966, 1969, 1970), принимая направленность связи в них.

Для выяснения механизма возникновения структур металлических простых веществ большое значение имеет рассмотрение имеющихся сведений по их полиморфным переходам.

О полиморфизме простых металлических веществ

Сопоставление данных по структурам металлов при нормальной температуре и при температурах, близких к плавлению каждого из металлов, показывает, что в предрасплавленном состоянии значение структур отдельных типов меняется. Так, на долю ОЦК-структур приходится 31 модификация (57,4%), тогда как на долю ПУ приходится всего 21 структура (38,9%), ПГУ — 11 структур (20,4%), ПКУ — 10

* Учитывая, что для металлов наряду с ПУ-структурами типичны ОЦК-структуры, ряд авторов (Ормонт, 1950; Делингер, 1960), стараясь примирить их появление с идеей о плотнейшей упаковке, обращает внимание на то, что помимо ближайших восьми соседей (в первой координационной сфере) у атомов в ОЦК-структурах имеется еще шесть (во второй координационной сфере). Поэтому КЧ для таких структур принимали $8+6=14$, т. е. даже выше, чем в ПУ, хотя приводимые ими же (Ормонт, 1950), данные по плотности упаковки в ПУ (~73%) и ОЦК (~68%) противоречили этому — настолько силен был гипноз принципа плотнейшей упаковки для металлов.

структур (18,5%). Структур же иного типа высокотемпературные модификации не имеют.

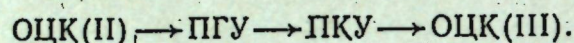
Сопоставление температурных условий появления ОЦК-структур и их места среди других модификаций показывает, что они характерны для трех различных случаев:

ОЦК(I) — единственно известные для металлов во всем температурном интервале вплоть до плавления; в качестве примера здесь можно назвать металлы Vb- и VIa-подгрупп.

ОЦК(II) — характерны для низкотемпературных модификаций некоторых металлов (Fe) и при повышении температуры сменяются модификациями со структурой типа ПУ;

ОЦК(III) — отвечают высокотемпературным модификациям подавляющего числа нормальных металлов s- и d-элементов и, возможно, лантаноидов.

Сопоставляя последовательность смены при повышении температуры одних полиморфных модификаций другими в разных металлах (см. табл. 25), легко обнаружить единую закономерность, которую можно выразить в виде обобщенного ряда:



Целиком этот ряд не проявляется ни у одного из металлов. Полиморфные же изменения отдельных металлов происходят в последовательности, отвечающей какой-то определенной части ряда. При этом чаще всего вместо обеих модификаций ПУ (ПУ $\rightarrow$ ПКУ) существует какая-то одна. Усложнения возникают и в тех случаях, когда элемент образует металлические кристаллы иного типа (α - и β -Mn). Подобные структуры чаще всего оказываются низкотемпературными, предшествующими какому-то из членов ряда. Отдельные участки обобщенного ряда, характерные для тех или иных металлов, можно следующим образом сопоставить друг с другом:

Ряд				Примеры
ОЦК(II)	$\rightarrow$ ПУ	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	Обобщенный ряд
ОЦК(II)	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)		Fe
	ПУ	$\rightarrow$ ПКУ		Co, Ni
	ПУ	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	Li, Sr
	ПУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)		Na; Be; Sc, Y; Ti, Zr, Hf; Gd, Tb, Dy, Ho
		ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	Ca; Yb
	(La)	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	La
(α -Mn)	$\rightarrow$ (β -Mn)	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	Mn
ПКУ	$\rightarrow$ (La)	$\rightarrow$ ПКУ	$\rightarrow$ ОЦК(III)	Ce
	(Pr)	$\rightarrow$ ПКУ		Pr
	(La)	$\rightarrow$ ОЦК(III)		Nd, Pm
	(Sm)	$\rightarrow$ ОЦК(III)		Sm

Приведенные данные свидетельствуют о следующем:

1) имеется общая закономерная последовательность смены с температурой одних структур другими;

2) имеется три типа структур с объемноцентрированной решеткой — ОЦК(I), ОЦК(II) и ОЦК(III), которые должны отличаться друг от друга по своим свойствам и генетически, поскольку отвечают различным положениям в едином полиморфном ряду *.

3) ПКУ-структуры более высокотемпературные, чем ПУ.

* Не исключено, что высокотемпературные ОЦК-модификации редкоземельных металлов должны быть отнесены к самостоятельному типу, но данных для этого пока недостаточно.

Учитывая эти данные и основные параметры связи в отдельных металлах (см. табл. 23), рассмотрим условия возникновения наиболее характерных для металлов структур — ОЦК и ПУ, помня, что первые из них имеют КЧ-8, вторые — КЧ-12 и то, что при формировании этих структур в качестве строительных единиц выступают одинаковые атомы. Поэтому переход от структуры типа ОЦК к структурам ПУ и наоборот в случае металлов нельзя никак объяснить правилами Магнуса, о которых обычно идет речь при рассмотрении ионной связи (Годовиков, 1979) — радиус всех частиц, образующих структуру, одинаков. Очевидно, что причины возникновения той или иной структуры должны в этом случае определяться особенностями механизма образования связи и прежде всего типом коллективизации орбиталей, их направленностью.

Учитывая, что в этом отношении более наглядны и просты примеры s- и d-элементов, прежде всего остановимся именно на них.

Подходя с этих позиций к образованию ОЦК-структуры, можно видеть, что ее следует ожидать:

1) у металлов с типом коллективизации орбиталей d^4sp^3 , т. е. с восемью возможными направлениями связи — ОЦК(I);

2) у металлов с типом коллективизации орбиталей sp^3 , т. е. с четырьмя (тетраэдрическими) возможными направлениями связи, допуская в этом случае резонансную схему возникновения восьмерной координации * — ОЦК(II);

3) в результате ослабления связи между атомами при высокой температуре, вследствие чего структура разрыхляется и КЧ меняется от 12 до 8 — ОЦК(III).

Сопоставление приведенных механизмов связи в металлах с ОЦК-структурой говорит о том, что первые из них должны быть самыми прочными, так как все восемь направлений связи обеспечиваются коллективизированными орбиталями. ОЦК(II)-структура, возникающая по резонансной схеме, должна быть менее устойчивой, поскольку обеспечивается не восемью, а всего четырьмя sp^3 -коллективизированными орбиталями. Наконец, последняя из этих структур — ОЦК(III), должна быть наименее прочной. Это полностью согласуется с приведенными выше данными по полиморфизму металлов при повышении температуры и параметрам металлической связи в них (см. табл. 23).

Так, ОЦК(I)-структура характерна для металлов Vb- и VIb-подгрупп — V, Nb, Ta; Cr, Mo, W со схемой коллективизации орбиталей d^4sp^3 (для VIb-металлов — $d_{\text{нов}} + d^3sp^3$), не имеющих полиморфных модификаций вплоть до плавления.

Структуру ОЦК(II) имеет α -Fe со схемой коллективизации орбиталей sp^3 (см. табл. 23). При повышении температуры α -Fe с ОЦК(II)-структурой переходит в β -Fe с ПКУ-структурой (см. табл. 25), что вполне понятно из сказанного выше.

Структуры ОЦК(III) наиболее обычны (табл. 25) и резко преобладают среди высокотемпературных модификаций металлов (20 из 22). По своей прочности они уступают другим металлическим структурам и часто предшествуют переходу металла в расплав.

Для объяснения условий образования ОЦК(III)-структур можно воспользоваться представлениями, развиваемыми В. К. Григоровичем (1966, 1969, 1970), об обменном взаимодействии p-орбиталей. Как известно, подобный механизм приводит к образованию достаточно проч-

* Резонансная схема механизма связи допускает непрерывный обмен в направлениях связи данного атома с другими. Так, в рассматриваемом случае sp^3 -коллективизация обеспечивает мгновенную связь одного атома с четырьмя, находящимися в четырех вершинах координационного куба, являющихся в то же время вершинами тетраэдра, который можно вписать в этот куб. В следующее мгновение связь осуществляется с другими четырьмя вершинами того же куба и т. д.

Типы кристаллических структур простых металлических веществ и их генезис

Тип структуры	Формула координатной октаэдрической	Механизм связи	Полиморфные модификации	Примеры	Электроотрицательность (в порядке перечисления элементов в предыдущей колонке)	
					χ	χ_{orb}
ОЦК (I)	$d_{\text{ков}} + d^3sp^3$	Восьмь насыщенных связей	Нет	Cr, Mo, W V, Nb, Ta	0,364, 0,348, 0,389 0,337, 0,332, 0,374	77,31, 44,8, 32,2 (Э ³⁺) 69,1, 40,0, 28,1 (Э ³⁺)
ОЦК (II)	sp^3	Резонанс тетраэдрических sp^3 -связей	После ОЦК (II)	α -Fe	0,431	44,45
ОЦК (III)	p^3	Обменное взаимодействие p^3 -орбиталей, приводящее к двум простым кубическим подрешеткам, вставленным одна в другую	До ОЦК (III)	Высокотемпературные модификации Li, Na; Ca, Sr; Y; Ti, Zr, Hf; Mn; γ -Fe; La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb	0,333, 0,308; 0,313, 0,288; 0,337, 0,312; 0,358, 0,332; 0,358; 0,413, 0,431; 0,276—0,319	28,5, 18,5; 22,1, 16,1; 50,2, 32,0; 24,8, 56,3; 50,8; 40,3; 44,4; 23,4
ПУ (Ia)	d^2sp^3	Резонанс октаэдрических d^2sp^3 -связей	Нет	K, Rb, Cs; Ba; Eu	0,244, 0,231, 0,210; 0,256; 0,290	7,33, 5,69, 4,2; 11,6; 37,01
ПУ (Iб)	$d_{\text{ков}} + d^2sp^2$	То же + ковалентная компонента	Нет	Pd, Pt	—, 0,433	87,3, 65,3
ПУ (Iв)	d^3s	Резонанс октаэдрических d^3s -связей	Нет	Tc, Ru, Rh; Os, Ir	0,380, 0,375, 0,387; 0,418, 0,431	24,1, 50,7, 82,1; 36,7, 60,1
ПУ (IIa)	sp^3	Резонанс шести обменных p^3 -связей	Перед ОЦК (III)	Sc, Y; Ti, Zr, Hf	0,337, 0,312; 0,358, 0,332, 0,358	50,2, 32,0; 94,8, 56,3; 50,8
ПУ (IIб)	sp^3	То же, с постепенным усилением sp^3 -гибридизации	Нет	Be, Mg Co, Ni Li, Na; Ca, Sr Cu, Ag, Au; Zn, Cd	0,508, 0,413 0,447, 0,464 0,333, 0,308; 0,313, 0,288 0,444, 0,411, 0,445; 0,497, 0,446	131,0, 61,0 49,7, 55,8 28,5, 18,5; 22,1, 16,1 24,8, 14,1, 14,6; 61,3, 33,3

ных связей, например, в молекулах фторидов Хе, в которых в обменном взаимодействии находятся одна из заполненных электронами p -орбиталей Хе и по одной валентной (наполовину сформированной) p -орбитали атомов F. В случае металлов приходится допускать возможность взаимодействия укомплектованных электронами p -орбиталей одного атома с p -орбиталями окружающих его атомов, представляющегося вероятным из-за коллективизации электронов. Поскольку p -орбитали атомов ортогональны, то от каждого атома может исходить три направления связи под углом 90° друг к другу. Учитывая положительное и отрицательное направления связей (в разные стороны от координатных осей атома, помещаемого в начало координат), легко видеть, что такой атом должен иметь октаэдрическую координацию, т. е. связываться с шестью соседями (по типу ХеF₆). Этим путем можно объяснить связь атомов, находящихся в вершинах элементарного, а не централизованного куба. Появление же центрального атома в элементарной ячейке ОЦК (III)-структуры можно объяснить, рассматривая ОЦК (III)-структуру как состоящую из двух подрешеток с простой кубической элементарной ячейкой, вставленных одна в другую так, что вершина куба одной из них оказывается в центре куба другой.

Обменный механизм образования связей объясняет наименьшую устойчивость (прочность) ОЦК (III)-структур по сравнению с ОЦК (II)-структурами, имеющими резонансный механизм связи, и тем более ОЦК (I)-структурами, имеющими восемь «насыщенных» связей. Именно этим объясняется прочность ОЦК (I)-структур, не претерпевающих высокотемпературных полиморфных превращений, полиморфные превращения для ОЦК (II)-структуры и появление ОЦК (III)-структур лишь в высокотемпературных модификациях, предшествующих плавлению. Подобными аргументами объясняется отнесение ОЦК-структур таких низкотемпературных металлов, как K, Rb, Cs и Ba к ОЦК (III), тем более, что это находится в полном соответствии с низкотемпературными превращениями у Li, Na, Ca и Sr (см. табл. 25).

Не менее разнообразен и генезис структур типа ПУ. По механизму образования связи ПУ-структуры можно разделить на две большие группы ПУ (I) с резонансным механизмом связи и ПУ (II) с обменно-резонансным механизмом связи вплоть до полной ее делокализации. Каждый из типов структур можно разделить по деталям механизма связи на несколько подтипов. Так, структуры ПУ (I) делятся на три подтипа:

ПУ (Ia) — образуются из-за резонансного взаимодействия коллективизированных d^2sp^3 -орбиталей не осложненного ковалентной связью;

ПУ (Iб) — образуются по резонансному механизму при участии в связи еще одной d -орбитали, обеспечивающей дополнительную ковалентную связь: схема коллективизации $d^3sp^2 = d_{\text{нов}} + d^2sp^2$;

ПУ (Iв) — за счет резонансного взаимодействия d^5s -орбиталей.

Структуры ПУ (II) могут возникать в двух случаях:

ПУ (IIa) — при термическом расширении ОЦК (II)-структур с изменением типа взаимодействия между атомами от резонанса sp^3 -орбиталей на обменное взаимодействие p^3 -орбиталей;

ПУ (IIб) — при высоких числах экранирования, значительно ослабляющих участие в связи s -орбиталей и возникновение связи за счет обменного взаимодействия p^3 -орбиталей.

Структуры ПУ (I), образующиеся по резонансной схеме связи, обеспечивают соответствующую координацию, должны быть значительно прочнее, чем ПУ (II), возникающие при делокализации связи. Каждый из подтипов характеризуется своими пределами устойчивости.

Так, наиболее прочными из структур ПУ должны быть структуры ПУ (Iб), упрочняющиеся за счет ковалентной связи. Поэтому понятно, что металлы с такой структурой не имеют иных кроме ПУ модификаций. Эти же металлы отличаются значительно более высокой твердостью и

хрупкостью. Сюда относятся Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir. И лишь у Mn с коллективизацией d^2sp^2 , отличающегося от Tc и Re кайносимметричным характером $3d$ -электронов, известны как низко-, так и высокотемпературные модификации.

Структуры ПУ(Ia) также достаточно прочны, и металлы с такой структурой — Pd и Pt не имеют высокотемпературных модификаций, но отличаются от предыдущих ковкостью, низкой твердостью.

Структуры ПУ(Ib) наименее прочны из ПУ(I), очевидно, из-за влияния внешних p^3 -орбиталей. Поэтому для подобных металлов, за исключением Lu, известны высокотемпературные (Sc, Y, Ti, Zr, Hf) модификации с ОЦК(III)-структурой.

Структура ПУ(IIa) характерна для большинства элементов Ia- и IIa-подгрупп. При этом у Mg она является единственной, у Li, Na, Be, Ca, Sr — низкотемпературной, переходящей при высокой температуре в структуру типа ОЦК(III).

Структуры ПУ(IIb) типичны для элементов Ib и IIb-подгрупп. Здесь важно отметить отсутствие высокотемпературных модификаций и постепенный переход структур ПУ(IIb) к структурам с направленными, ковалентными связями, чем и можно объяснить отклонение параметров ПГУ-структур элементов IIb-подгрупп от идеальных.

Для наглядности выявленные механизмы образования различных типов структур сопоставлены в табл. 26.

Наконец, следует остановиться на условиях появления ПГУ- и ПКУ-структур. Из места этих структур в единой последовательности высокотемпературных полиморфных превращений в металлах (см. табл. 25) видно, что ПГУ-структура, за единственным исключением, установленным у Sr, предшествует структуре типа ПКУ (переходы ПГУ → ПКУ у Li, Sr, Co, Ni; переходы La → ПКУ у La и Pr).

Понять это можно, если принять во внимание несферичность атомов в металлах, на что обращали внимание еще Л. Паулинг (1947), Ф. Лавес (1961), У. Делингер (1960) и чему придает особое значение В. К. Григорович (1966, 1969, 1970).

Несферичность атомов проявляется в отклонении отношения c/a от величины 1,63, характерной для ПГУ из идеальных сфер равного диаметра (табл. 27).

Из приведенных данных видно, что максимальной несферичностью отличаются, с одной стороны, атомы Be, Sc, Y, Lu и гадолинидов (кроме Yb), у которых отношение c/a заметно ниже идеального, с другой — атомы Zn и Cd, у которых отношение c/a значительно выше идеального. Это можно объяснить сильным направленным характером каких-то

Таблица 27

Отношение c/a для ПГУ-структур металлических простых веществ

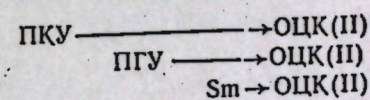
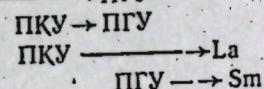
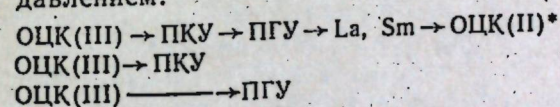
c/a	Элементы (по подгруппам)							
	Ia	IIa	IIb	IVb	VIIb	VIIIb	IIc	РЗМ
1,58		Be	Sc, Y, Lu			Ru, Os		Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm
1,59				Ti, Zr, Hf				
1,60					Tc			
1,61					Re			
1,62		Mg						La, Pr, Nd
1,63	Na	Sr				Co, Ni		
1,64	Li	Ca						
1,86							Zn	
1,88							Cd	

определенных связей, например, проявлением заметного обменного p^3 -взаимодействия, которое можно допустить у Be, Sc, Y, Lu, гадолинидов или проявлением стремления к sp^3 -гибридизации, которое максимально должно выражаться у Zn и Cd.

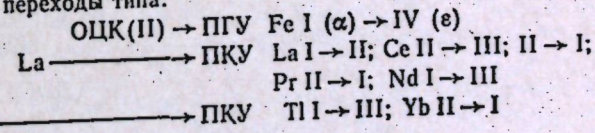
Механизм возникновения несферичности за счет обменного взаимодействия p^3 -орбиталей согласуется и с ослаблением несферичности у атомов элементов одной подгруппы по мере увеличения их Z (уменьшения ЭО), как например в ряду Be → Mg → Sr → Ca.

Подобные несферические атомы, в простейшем случае представляющие эллипсоиды вращения, могут укладываться лишь в единственную плотнейшую упаковку — ПГУ, в которой слои повторяются через один (обычная ПГУ — АВ АВ..., ПГУ типа La — АВ АВ...) — по тому же принципу, по которому невозможно уложить плотнейшим образом яйца иначе, как не повторяя их слои через один. Поэтому у металлов с несферическими атомами единственно возможна упаковка типа ПГУ с КЧ, переходящим из 12 в 6+6 по мере увеличения степени несферичности. Напротив, при уменьшении несферичности или ее отсутствии могут возникать ПКУ-структуры. В том же случае, когда несферичность невелика, как это имеет место у Li, Na, Sr, Co, Ni, La, Pr, могут возникать ПУ обоих типов, причем схема полиморфизма при повышении температуры будет иметь вид ПГУ → ПКУ, что легко связать с симметризацией атомов, вызываемой усилением их колебательно-вращательных движений.

С рядом полиморфных превращений при повышении температуры хорошо согласуются и данные по полиморфным переходам металлов под давлением (Саппон, 1974), которые у большинства из них оказываются обратными по своей направленности тем, которые наблюдаются при повышении температуры. При этом выявляются следующие переходы, соответствующие общему ряду изменений структуры металлов под давлением:



Наряду с этим установлены переходы типа:



Для Fe такой переход возможно связан с изменением схемы распределения валентных электронов по орбиталям. Скорее всего здесь можно допустить переход Fe^{2+} в низкоспиновое состояние и d^2sp^3 -коллективизацию. Появление под давлением ПУ-структур у РЗМ и Ti нуждается в дополнительном обосновании.

Повышение давления у некоторых металлов, имеющих достаточно рыхлые валентные орбитали, приводит к появлению модификаций, идентичных по своему структурному типу, но различающихся по величине параметра ячейки. Это установлено для CsII → III (ПКУ с $a=5984 \rightarrow$

* Структура ОЦК(II) отвечает представлениям о схеме металлической связи в Cs, Sr, Ba; для РЗМ она может иметь и иной механизм связи, но отличный от ОЦК(III)-структуры, появляющейся перед плавлением большинства РЗМ.

→ 5,800 Å) и $\text{CeI} \rightarrow \text{III}$ (ПКУ с $\alpha = 5,1601 \rightarrow 4,66$ Å). Подобное явление скорее всего связано с перераспределением валентных электронов по орбиталям, как это допускается для Fe ($\text{ОЦК(II)} \rightarrow \text{ПГУ}$), хотя детали подобной схемы пока не ясны.

На PT -диаграммах Be (Евдокимова, 1966) и Sr (Jayaгатап и др., 1963) показывается расширение поля устойчивости высокотемпературной фазы с ОЦК(III) -структурой под давлением — PT -граница для низкотемпературной фазы имеет отрицательный наклон (Саппоп, 1974). Это, видимо, следует объяснить появлением новой фазы высокого давления с ОЦК(II) -структурой, для которой из-за изоструктурности с высокотемпературной фазой (с ОЦК(III) -структурой) не удалось получить поля устойчивости.

Металлы со специфической (уникальной) структурой под давлением также испытывают довольно однообразные изменения, переходя в модификации с объемноцентрированной тетрагональной ячейкой. Это относится к Ga, β -Sn и HgI, что отвечает дальнейшему повышению плотности упаковки, повышению степени конденсации атомов в объемно-конденсированных молекулах, какими являются типично металлические кристаллы.

Для ряда металлов полиморфные переходы под давлением пока не установлены. К ним относятся (в скобках указано давление в кбар, до которого проводились исследования): Li (80), Na (450); In (345); Ta (55); Mo (77), W (45); Ni (~60); Rh (~70); Pt (~60); Cu (~65); Ag (~65), Au (~65); Zn (370); Eu (130), т. е. те металлы, для которых, согласно приведенным данным, следует ожидать достаточно прочные или наиболее прочные металлические структуры.

Наряду с этим для других металлов с менее прочными структурами отмечаются модификации высокого давления, хотя условия фазовых переходов и структуры новых фаз не исследованы достаточно полно. К таким металлам относятся (в скобках давление перехода в кбар): K (190, 240), Rb (67—73, 110—153); Mg (~50; $\text{ПГУ} \rightarrow \text{La?}$), Ca (25—30?, 59?, 116, 235—255), Sr (60?) BaIII (~80); Y (110?), Lu (100—200, $\text{ПГУ} \rightarrow \text{La}$); Ti (350), ZrIII (350— ОЦК?); Cd (115).

Правильность приведенных объяснений закономерностей изменения структур при полиморфизме подтверждается и некоторыми другими данными. Из них особый интерес имеет сопоставление условий появления тех или иных структур с фундаментальными свойствами атомов, их электроотрицательностью.

Электроотрицательность элементов и структуры простых металлических веществ

В предыдущем разделе рассматривались закономерности смены одних структур металлических кристаллов другими по мере повышения температуры, вызывающего ослабление связи атомов друг с другом. Очевидно, такого же типа закономерности можно наблюдать при переходе, например, в ряду элементов тип-аналогов от тех, которые имеют более высокую ЭО, т. е. атомные остовы которых должны сильнее взаимодействовать как более сильные акцепторы с коллективизированными электронами, к тем, у которых ЭО ниже и атомные остовы которых поэтому должны слабее взаимодействовать с коллективизированными электронами.

Так, если сопоставить известные при обычной температуре структуры щелочно-земельных металлов, то получится ряд: $\text{ПГУ (Be, Mg)} \rightarrow \text{ПКУ (Ca)} \rightarrow \text{ОЦК (III) (Sr, Ba)}$. Легко видеть, что последовательность изменения структур в этом ряду отвечает той, которая установлена для полиморфных превращений при повышении температуры в це-

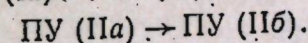
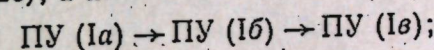
лом. В этом случае, однако, она объясняется ослаблением связи между атомами металлов от начала элементов IIa-подгруппы к ее концу, связанным с уменьшением в этом направлении ЭО элементов, их энергетических характеристик, приводящим при изотермических условиях к тем же результатам, что и повышение температуры металла с несколькими полиморфными модификациями.

Уменьшением ЭО с повышением Z (см. рис. 13) объясняется переход у щелочных металлов от схемы полиморфизма при нагревании $\text{ПУ} \rightarrow \text{ОЦК(III)}$, установленной для Li и Na, к металлам только с ОЦК(III) -структурами — K, Rb и Cs.

Напротив, относительное увеличение ЭО, происходящее из-за лантанондного сжатия, у Lu по сравнению с его предшественниками по IIIb-подгруппе — Sc и Y, объясняет отсутствие высокотемпературного изоморфизма у Lu, для которого установлена только ПГУ-структура, и полиморфизм $\text{ПГУ} \rightarrow \text{ОЦК(III)}$ у Sc и Y. Повышением ЭО с ростом Z , наблюдаемым в триаде Fe → Co → Ni (см., например, рис. 13), объясняется исчезновение ОЦК (III) -структуры у Co и Ni, для которых установлены только $\text{ПГУ} \rightarrow \text{ПКУ}$ -модификации, тогда как для Fe она характерна (γ -Fe).

Закономерное изменение структур по мере изменения ЭО элементов в обобщенном виде хорошо проявляется при сопоставлении отдельных типов структур и величин ЭО соответствующих элементов. Так, для ОЦК-структур последовательность ОЦК(I) с формулой коллективизации $d^4sp^3 = d_{\text{нов}}d^3sp^3 \rightarrow \text{ОЦК(I)}$ с формулой $d^4sp^3 \rightarrow \text{ОЦК(II)} \rightarrow \text{ОЦК(III)}$ отвечает уменьшению ЭО, выраженной как через η , так и через $\gamma_{\text{орб}}^{\text{н+}}$ (см. табл. 26).

Аналогичная картина наблюдается для ПУ-структур. При этом для ПУ(I) и ПУ(II) устанавливаются свои ряды, совпадающие с уменьшением ЭО (табл. 26), а именно:



Та же тенденция проявляется и внутри типа ПУ(IIa), в котором уменьшение ЭО отвечает переходу от металлов без полиморфных модификаций (Mg), к тем, у которых имеется только $\text{ПГУ} \rightarrow \text{ПКУ}$ полиморфизм (Co, Ni), и, наконец, к тем, у которых ПУ(IIa)-структура сменяется при повышении температуры ОЦК(III) -структурами (Li, Na; Ca, Sr)*.

Приведенные данные показывают не только принципиальные различия в условиях появления ковалентной компоненты, но и в характере ее влияния на тип структуры и свойства металлов. Так, в случае ОЦК (I) -структур VIр-металлов — Cr, Mo и W, когда ковалентная компонента входит в число основных (восьми) связей (при коллективизации $d_{\text{нов}} + d^3sp^3 = d^4sp^3$), происходит упрочнение структуры при максимальной величине ЭО атомов, ее образующих (см. табл. 26).

Иное дело, когда ковалентная компонента оказывается в числе коллективизированных орбиталей с изменением типа коллективизации, как это имеет место в случае ПУ (Iб)-структур, с формулой коллективизации не d^2sp^3 , как у ПУ (Ia)-структур, а $d^3sp^2 = d_{\text{нов}} + d^2sp^2$. Структуры ПУ (Iб) имеют элементы с более низкой ЭО (Tc, Re; Ru, Rh; Os, Ir), чем элементы, образующие структуры ПУ (Ia) и (Pd и Pt). Для тех и других не установлено полиморфных модификаций, что говорит о высокой прочности этих структур. По физическим же свойствам структуры ПУ (Iб), несмотря на более низкую ЭО атомов их образующих, оказываются

* Непонятным исключением здесь является Be с переходом при повышении температуры $\text{ПГУ} \rightarrow \text{ОЦК (III)}$.

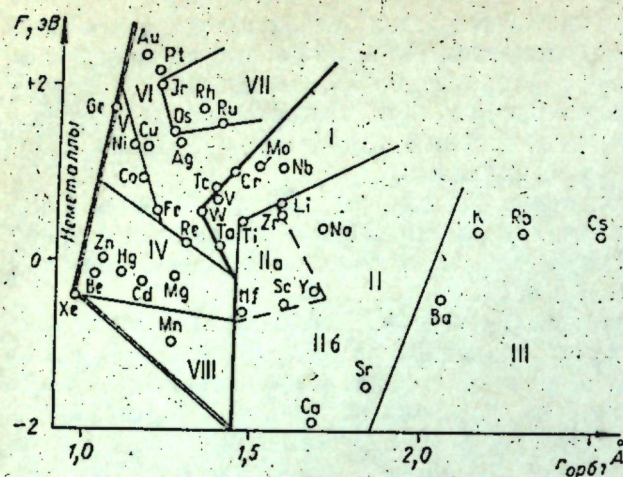


Рис. 39. Распределение различных типов структур простых металлических веществ s - и d -элементов в зависимости от сродства к электрону (F) и орбитальных радиусов ($r_{орб}$). Двойная линия — граница между неметаллами (слева) и металлами (справа); жирная линия — граница между металлами, имеющими ОЦК-структуру (справа), и не имеющими (слева, за исключением Fe).

Поля: I — металлов с ОЦК-структурой, II — с ПУ-ОЦК (III) полиморфизмом; штрихом выделено сверху поле с ПУ (Ib)-структурами, правдо от которого находится металлы с ПУ (IIa)-структурами; III — только с ОЦК (III)-структурами; IV — с ПГУ-структурами; V — с ПГУ — ПКУ полиморфизмом; VI — с ПКУ-структурами; VII — с ПГУ-структурами; VIII — только с Мп.

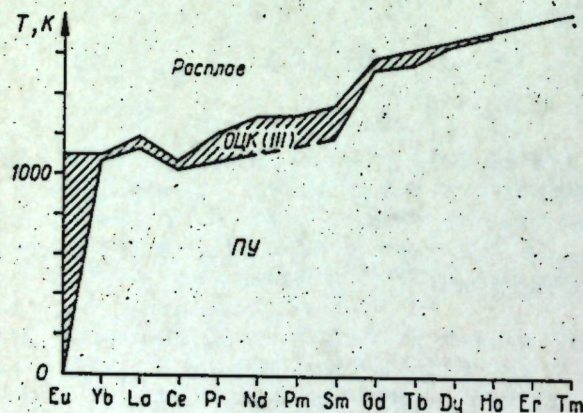


Рис. 40. Область существования ПУ- и ОЦК(III)-структур у редкоземельных металлов; заштрихована область ОЦК(III)-структур (граница ее у Rm, показанная пунктиром, условна).

турами по мере изменения ЭО атомов. Так, для металлов с ОЦК-структурами по мере уменьшения ЭО (увеличения $r_{\text{орб}}$ и уменьшения F) происходит смена полей в порядке: $I \rightarrow II \rightarrow III$, что отвечает структурному переходу: $\text{ОЦК}(I) \rightarrow [\text{ПУ} \rightarrow \text{ОЦК}(III)] \rightarrow \text{ОЦК}(III)$. При этом в поле II выделяется небольшое поле (штриховые границы на рис. 39), куда попадают металлы с низкотемпературными ПУ (Ia)-структурами (Sc, Y; Ti, Zr, Hf), сменяющиеся при понижении ЭО частью поля II, куда попадают металлы с ПУ (IIa)-низкотемпературными модификациями (Li, Na; Ca, Sr).

Для металлов, лежащих влево от границы ПУ $\rightleftharpoons$ ОЦК (жирная линия на рис. 39), характерно не только то, что все они кроме Fe не

ся прочнее (ковалентная компонента!), чем ПУ(Ia). Это выражается не только в более высокой, даже уникальной, твердости металлов с ПУ(1б)-структурой по сравнению с металлами с ПУ(Ia)-структурами, но также в значительно более высокой температуре плавления первых по сравнению со вторыми и ряде других свойств, о чем речь пойдет в следующем параграфе.

Тесная связь кристаллической структуры металлов с ЭО атомов хорошо выявляется на графике зависимости между F и $r_{\text{орб}}$ (рис. 39). На нем в виде ломаной (жирная линия на графике) можно провести границу между металлами, имеющими ОЦК-структуры (поля I, II и III на рис. 39 вправо от указанной границы) и теми, для которых за исключением Fe, характерны только ПУ-структуры (поля IV—VII на рис. 43, лежащие влево от описываемой границы).

В пределах каждого из этих крупных полей выделяются более мелкие (обозначены на рис. 39 римскими цифрами), определяющие закономерную смену друг другом металлов с определенными струк-

имеют вообще ОЦК-структур, в том числе и высокотемпературных, но и то, что смена ПУ-структур по мере увеличения ЭО (роста F) выражается сменой полей в последовательности IV (ПГУ) $\rightarrow$ V (ПГУ $\rightarrow$ ПКУ) $\rightarrow$ VI (ПКУ) $\rightarrow$ VII (ПГУ). Появление последнего поля легко объясняется ковалентной компонентой связи, характерной для Ru, Rh, Os, Ir, попадающих в это поле. Из всех металлов лишь два — Tc и Fe уклоняются от указанных закономерностей; то же относится и к Re, нанесенному на график. Особое положение на графике занимает и Mn, отличающийся, как уже говорилось выше, специфической структурой.

Таким образом, приведенные данные однозначно свидетельствуют не только в пользу целесообразности выделения у простых металлических веществ описанных типов структур, но и о тесной связи каждого из них с фундаментальными свойствами атомов.

В заключение несколько слов следует сказать и о структурах лантаноидов. Не вдаваясь в механизм образования связи в них, интересно отметить зависимость температурного интервала устойчивости ОЦК(III)-структур этих металлов от заряда атомного остова и порядкового номера элемента. Так, если лантаноиды представить в виде ряда, начинающегося с Eu и Yb, имеющих остовы Э^{2+} (см. табл. 24), и продолжающегося затем Ce и другими лантаноидами с возрастающим Z, имеющих остовы Э^{3+} , (см. табл. 24), легко видеть (рис. 40), что ОЦК(III)-структура Eu устойчива во всем температурном интервале. У Yb интервал устойчивости ОЦК(III)-структуры резко сокращается. Затем он увеличивается у Pг и далее остается почти неизменным до Sm; у Gd этот интервал резко сокращается и далее постепенно уменьшается до Ho; у последних элементов этого ряда — Er и Tm — он полностью исчезает.

Подобные закономерности свидетельствуют в пользу общего повышения прочности ПУ-структур в этом ряду слева направо — об этом говорит и увеличение $T_{пл}^0$ редкоземельных металлов, и сокращение в этом же направлении поля ОЦК(III)-структур, которые могут появляться лишь при некотором критическом ослаблении силы связи между частицами в структуре металла.

О структурах р-металлов

Более разнообразными, а иногда и гораздо более сложными представляются структуры простых веществ p -элементов. Из них только Al, Tl и Pb кристаллизуются в структурах типа ПУ, причем Al и Pb образуют ПКУ-структуры, а для Tl характерен полиморфный переход ПГУ $\rightarrow$ ПКУ. Образование ПУ во всех случаях можно связать с обменным взаимодействием p^3 -орбиталей, а полиморфизм у Tl объяснить теми же, что и выше, причинами.

Структура металлического Ga уникальна, поскольку в ней имеются близкие к молекулярным группы Ga_2 , что согласуется со спецификой атомов Ga, приводящей к парной ковалентной связи. В целом же связь в металлическом галлии имеет ковалентно-металлический характер, и на ее более подробном анализе здесь останавливаться не целесообразно.

Структуры остальных металлических простых веществ р-элементов — In и β-Sn с генетической точки зрения рассмотрены в предыдущем параграфе и здесь к ним возвращаться не имеет смысла.

Структуры металлов и эффективные металлические радиусы

Описанные особенности механизма связи и образующихся в результате этого структур хорошо согласуются с закономерностями изменения эффективных радиусов (см. § 1 данной главы). Так, нормаль-

ными металлами являются металлы s -элементов и начальные металлы d -элементов. Первые из них имеют структуры, возникающие в результате sp^3 -коллективизации, происходящей в каждом из периодов на фоне резкого увеличения энергетических характеристик атомов, т. е. существенного увеличения эффективного заряда ядра, что сопровождается сокращением межатомных расстояний. Понятно с этой точки зрения и то, что большинство s -элементов имеет $r_m \gg r_{orb}$.

Нормальные металлы d -элементов каждой серии представляют последовательность элементов с возрастающими энергетическими характеристиками и с постепенным усилением направленности характера связи. Все это приводит к сокращению r_m , становящегося в конечном счете у металлов Vb - и VIb -элементов меньше r_{orb} , приобретающих ОЦК(I)-структуру.

Минимальные металлы имеют не столь сильнонаправленные связи — их структуры обеспечиваются резонансными связями, что приводит к увеличению r_m у этих металлов при $r_m > r_{orb}$. Остальные детали изменения r_m от Z (см. рис. 35) или r_m от r_{orb}^{n+} (см. рис. 38) минимальных металлов легко понять, принимая во внимание все изложенное.

Противоположные нормальным металлам закономерности изменения у инвертированных металлов находят свое объяснение в постепенном переходе в ряду: последние d -элементы (Ib - и IIb -подгруппы) $\rightarrow p$ -элементы к простым веществам с ковалентной связью. Возникновение ковалентной связи проходит на фоне гибридизации орбиталей, при которой, как было показано (с. 91), резко увеличивается эффективный радиус атомов. Именно этим и можно объяснить рост r_m в указанных рядах элементов, устанавливаемый для элементов с низкими энергетическими характеристиками, высокими числами экранирования.

§ 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Энергетические особенности связи определяют важнейшие термические константы веществ. Из них в данном случае целесообразно остановиться на температурах плавления и возгонки, теплотах возгонки и энтропии плавления, выяснив закономерности их изменения в зависимости от того, к каким из металлов относится данное простое вещество — нормальным, минимальным или инвертированным, от принадлежности элемента, образующего данный кристалл, к s -, p -, d -, f -типу, от фундаментальных свойств элементов. Все эти закономерности часто удобно анализировать на фоне их изменения от атомного номера, включая в рассмотрение и неметаллические простые вещества, что полнее позволяет понять специфику металлической связи и закономерности изменения ее энергетических характеристик. Рассмотрение термических констант металлических простых веществ целесообразно начать с температуры их плавления.

При рассмотрении зависимости температур плавления простых веществ от атомного номера элемента (рис. 41) выявляются определенные закономерности.

В каждом из периодов проявляется главная периодичность, сильно осложненная внутренней и вторичной. Для металлов основное значение имеет внутренняя периодичность, которую следует анализировать с учетом выделенных ранее типов — нормальных, минимальных и инвертированных металлов.

Нормальные металлы s -элементов, начинающие каждый из периодов, характеризуются резким увеличением температур плавления для каждой из пар ($Li \rightarrow Be$ и т. п.), что хорошо согласуется со сказанным ранее о едином механизме металлической связи и значительном увеличении энергетических характеристик полновалентных ионов в таких парах.

При этом для металлов каждой из подгрупп (Ia - и IIa -подгрупп соответственно) температура плавления понижается с увеличением Z , т. е. по мере уменьшения ЭО атомов. Это понижение особенно заметно при переходе от металлов 2-го периода к металлам 3-го периода, затем для Ia -металлов температура плавления уменьшается сравнительно незначительно; для пары же $Mg \rightarrow Ca$ происходит ее увеличение, и затем в ряду $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow Ra$ — понижение примерно того же порядка, что и для $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs \rightarrow Fr$.

Для нормальных металлов d -элементов в пределах каждого из периодов также устанавливается прямо пропорциональное увеличение $T_{пл}$ с ростом Z , но меньшее по амплитуде, чем для s -элементов. При этом пары $Sc \rightarrow Ti$ и $Y \rightarrow Nb$ имеют меньший размах, чем $V \rightarrow Cr$ и тип-аналоги, последние же пары типа $V \rightarrow Cr$ отличаются либо небольшим уменьшением $T_{пл}$ ($V \rightarrow Cr$), либо значительно меньшим ее приращением ($Nb \rightarrow Mo$; $Ta \rightarrow W$). Все это хорошо согласуется с однотипным механизмом связи в металлах $IIIb$ - и IVb -подгрупп и увеличением γ_{orb}^{n+} , т. е. эффективного заряда атомного остова в направлении $IIIb \rightarrow IVb$, с изменением механизма связи, ее усилением при переходах $IVb \rightarrow Vb$ и появлением ковалентной компоненты в металлах VIb -подгруппы.

Положение простых веществ $VIIb$ -подгруппы — Mn , Tc и Re достаточно хорошо понимается с указанных позиций, если к тому же принять их «переходное» место в каждом из периодов между нормальными и минимальными металлами.

Триады минимальных металлов имеют обратную зависимость $T_{пл}$ от Z с увеличивающейся амплитудой от семейства Fe к тяжелым платиноидам. Продолжение обратной зависимости $T_{пл}$ от Z прослеживается в инвертированных металлах d -элементов ($Ib \rightarrow IIb$ -подгруппы). Это хорошо согласуется с изменением в подсемействах платиноидов механизма связи от d^3sp^2 -коллективизации с ковалентной компонентой (Ru , Rh , Os , Ir) к d^2sp^3 -коллективизации без ковалентной компоненты (Pd и Pt), а затем к постепенному переходу к sp^3 -гибридизации с увеличением r_m ($Ib \rightarrow IIb$ -металлы). Очевидно, та же причина, но сильно затухающая из-за эффекта обратного экранирования, приводит и к аналогичным изменениям $T_{пл}$ с ростом Z в семействе Fe .

Простые вещества p -элементов имеют различную температуру плавления. Так, во 2-м периоде $T_{пл}$ B ($IIIa$ -подгруппа) значительно выше, чем у предшествующего Be (IIa -подгруппа) и далее она сильно повышается вплоть до C . После C идут p -элементы, образующие газобразные при нормальных условиях простые вещества, переходящие в твердое состояние при очень низких температурах.

В 3-м периоде $T_{пл}$ Mg (IIa -подгруппа) и Al ($IIIa$ -подгруппа) оказываются очень близкими, а затем $T_{пл}$ заметно увеличивается вновь до элемента IVa -подгруппы — Si , достигая максимума. После этого наблюдается сильное падение $T_{пл}$ до P ($IVa \rightarrow Va$ -подгруппа), небольшое ее увеличение на паре $P \rightarrow S$ ($Va \rightarrow VIA$ -подгруппы) и снова падение в ряду $VIA \rightarrow VIIa \rightarrow VIIIA$. В 4-м и 5-м периодах $T_{пл}$ металлов $IIIa$ -подгруппы — Ga и In оказываются много ниже $T_{пл}$ IIa -металлов и близки к Ia -металлам. Затем намечается увеличение $T_{пл}$ в 4-м периоде с максимумом, как и в предыдущих периодах, на IVa -элементе (Ge), тогда как в 5-м периоде этот максимум оказывается уже на Va -элементе (Sb). Далее, в 4-м периоде, как и в предыдущем, происходит перегиб $Va \rightarrow VIA$ ($As \rightarrow Se$) и последующее падение $T_{пл}$ вплоть до Kr и непрерывное падение $T_{пл}$ от Va до $VIIIA$ ($Sb \rightarrow Xe$) в 5-м периоде. Простые вещества p -элементов 6-го периода отличаются очень небольшим увеличением $T_{пл}$ для пары $Tl \rightarrow Pb$ ($IIIa \rightarrow IVa$), затем ее падением $Pb \rightarrow Po$ и небольшим увеличением $Po \rightarrow At$.

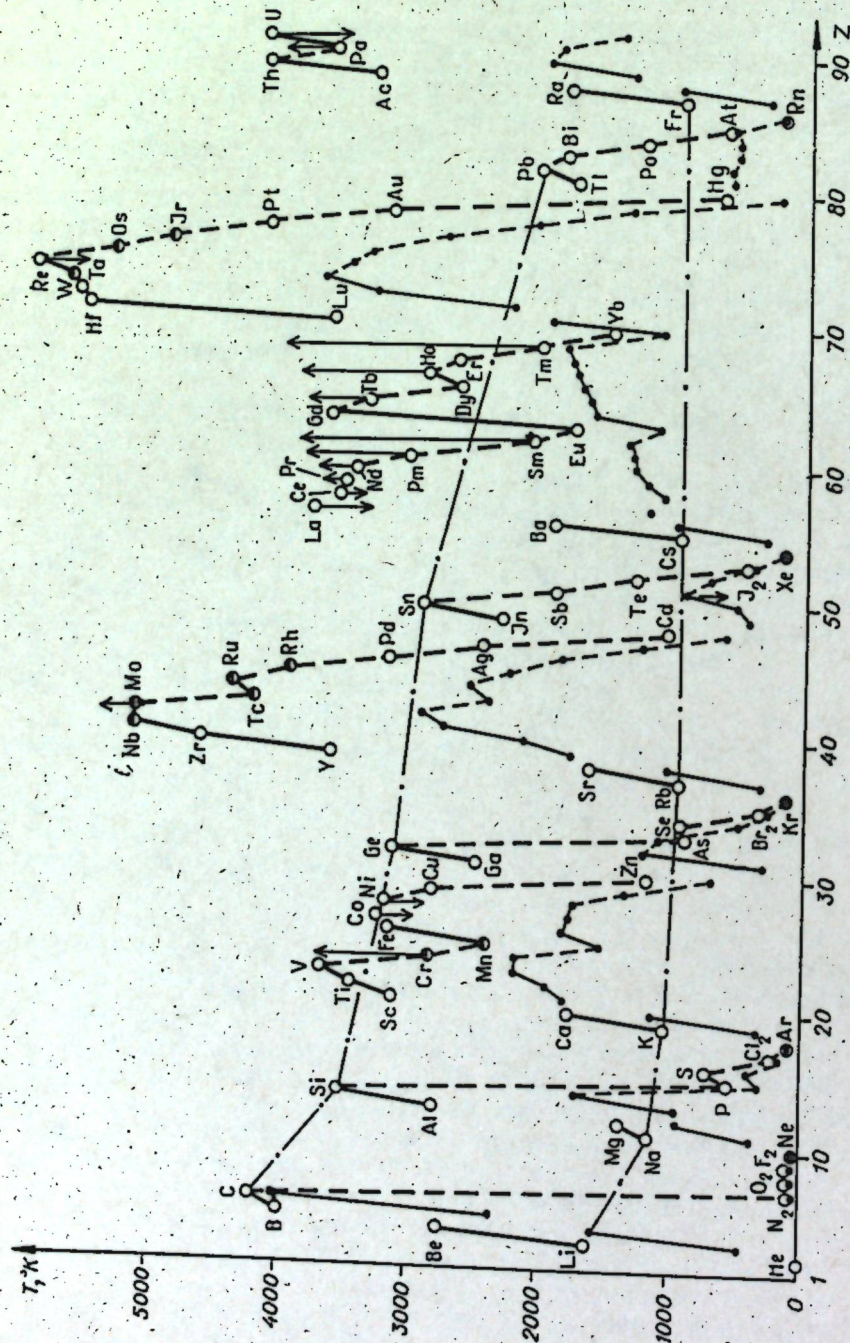


Рис. 41. Зависимость температуры плавления (малые заштрихованные кружки) и температуры возгонки (большие кружки; из них полузаштрихованные отвечают металлам с ковалентной компонентой связи в структуре) от атомного номера элемента (Z); сплошные линии соединяют однотипные элементы с прямой, штриховые — с обратной зависимостью $T_{пл}$ и $T_{возг}$ от Z , штрихпунктиром соединены $T_{пл}$ элементов Ia- и IVa-подгрупп; стрелками (всего 10) указаны несоответствия между температурами плавления и возгонки.

Все эти особенности хорошо согласуются со сказанным выше о переходном типе металлической связи в IIIa-металлах (sp^3 -коллективизация стремится с уменьшением Z к sp^3 -гибридизации), появлением на смену ей ковалентной связи (В во 2-м периоде; наиболее ярко — элементы IVa-подгруппы — C, Si, Ge, отчасти Sn), усилением металлизации связи с увеличением номера периода (появление полуметалла Sb и практически металла — Bi в Va-подгруппе); аномально низкая $T_{пл}$ галлия с этих позиций объясняется низкой прочностью связей между отдельными молекулярными группами Ga_2 в его молекулярно-металлической структуре.

Зависимость $T_{возг}$ от Z носит в основном близкий к описанному характер, но указанные закономерности в этом случае, как правило, становятся четче. Это говорит о сохранении основных черт механизма металлической связи при переходе от кристаллического состояния к расплаву, что весьма примечательно. Изменения в относительном положении отдельных элементов на кривой температур возгонки в большинстве носят не принципиальный характер (Al, Cr, Mo), и лишь в редких случаях эти изменения либо принципиальны (Fe, Co, Ni, Re), либо более значительны (Sb).

Подобные изменения в семействе Fe скорее всего можно связать со снижением действия эффекта обратного экранирования при повышении температуры и, как следствие, ионизации до более заряженных атомных остовов с усилением связи между ними и коллективизированными электронами, вовлечением новых орбиталей в коллективизацию. Особое же положение Sb — на склоне (вместо максимума) связано с иным строением кристаллов Sb, являющихся не координационными, а молекулярными. Интересно отметить и очень высокую $T_{возг}$ у Ga, доказывающую большую прочность молекулярных групп Ga_2 .

Гораздо более пестрая картина наблюдается для редкоземельных металлов, что свидетельствует о существенных различиях в механизме металлической связи в кристаллах отдельных из них и значительном его изменении при плавлении. Скорее всего это связано, как и в случае семейства железа, со снижением влияния эффекта обратного экранирования 4f-электронов 4d-подоболочкой. Однако сам эффект в этом случае, как и механизм связи в кристаллах и расплавах, гораздо сложнее, и рассмотрение этого вопроса выходит за рамки нашего исследования. Самостоятельный интерес представляет анализ изменения разности $\Delta = T_{возг} - T_{пл}$ в зависимости от Z (рис. 42) как в пределах отдельных периодов, так и в пределах подгрупп.

Так, если взять в качестве примера элементы 2-го периода, то легко заметить, что разность $\Delta = T_{возг} - T_{пл}$ оказывается большой у лития, несколько повышается от лития к бериллию, достигает максимума у бора, а затем резко падает у углерода. У простых веществ последних p-элементов (N_2 , O_2 , F_2 , Ne) она совершенно незначительна и у неона достигает всего $2,6^\circ$.

Подобные изменения свидетельствуют о том, что если в металлических расплавах сохраняются прочные связи, практически той же природы, что и в металлическом твердом теле, то в их антиподах — кристаллах благородных газов, при повышении температуры связь между частицами кристалла очень легко рвется, и в расплаве она оказывается чрезвычайно слабой. Интересно отметить, что по $\Delta = T_{возг} - T_{пл}$ к простым веществам последних p-элементов довольно близок углерод, что свидетельствует о высокой силе ковалентной связи в его кристаллах и резко ослаблении ее при переходе в расплав. Особое место по $\Delta = T_{возг} - T_{пл}$ среди p-элементов 2-го периода занимает В, имеющий для гексагональной модификации очень высокую разность этих вели-

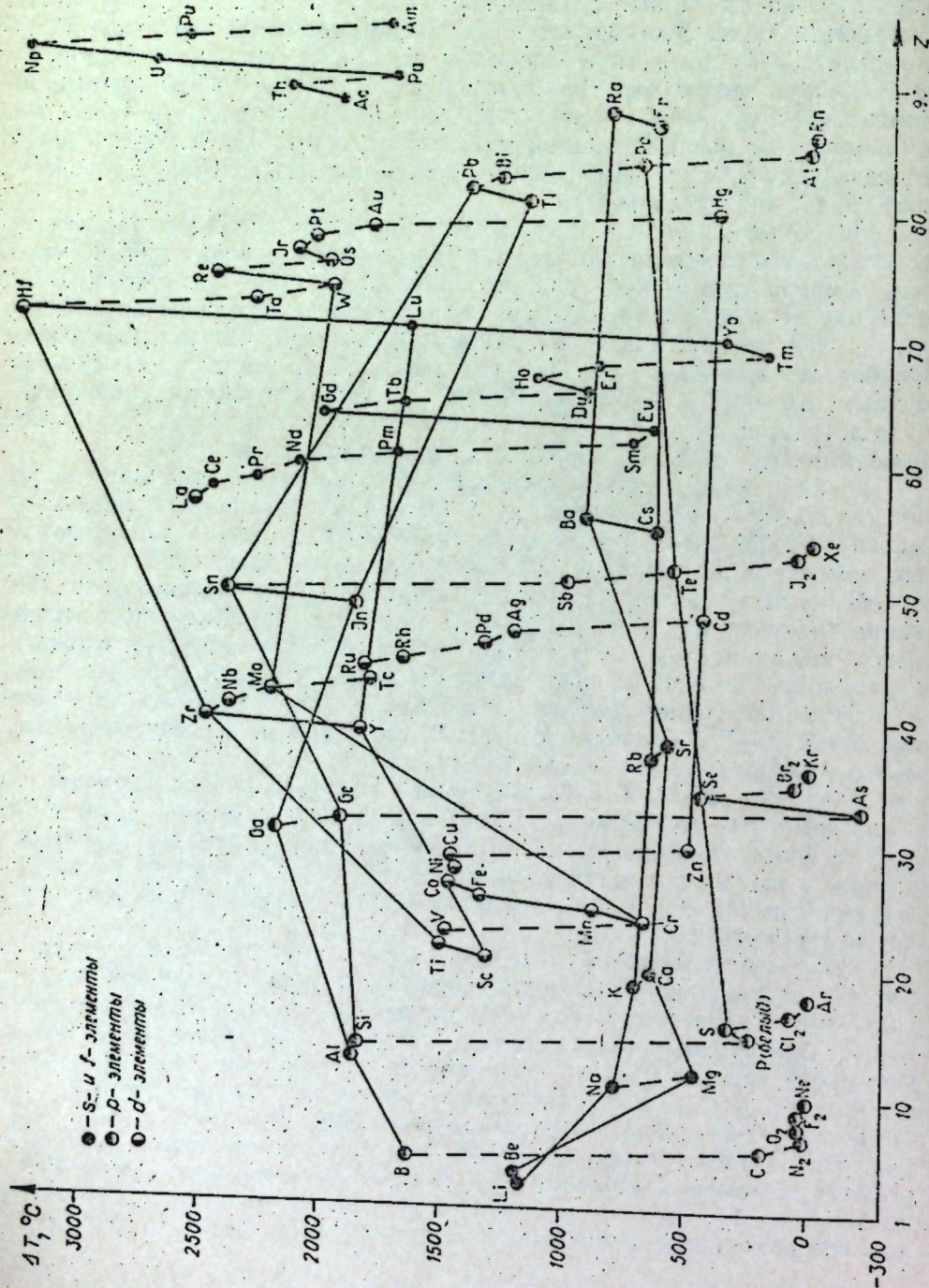


Рис. 42. Зависимость разности температур возгонки и плавления (ΔT) простых веществ от атомного номера (Z).

чин*. Подобную особенность В скорее всего следует связать с образованием в расплаве В между частицами металлического типа связи. Анализ изменения этой величины в других периодах показывает, что для всех металлов она остается очень высокой. Нижняя граница $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ для металлов проходит на уровне $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$ и находится в пределах $400-500^\circ$; лишь у Tm и Yb эта величина еще ниже (185 и 369° соответственно).

Типичные же неметаллы имеют разность $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ ниже этой границы. Об этом говорит положение на графике P, S, Cl₂, Ag в 3-м периоде, Ag, Se, Br₂, Kr — в 4-м, I и Xe — в 5-м, At и Rn — в 6-м. При этом одновременно хорошо виден постепенный переход от неметаллов к полуметаллам, происходящий на участке $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, $\text{As} \rightarrow \text{Sb}$ и дальше к металлам, благодаря чему Bi и Po можно отнести по этому признаку к металлам.

Интересно отметить, что в поле металлов происходит инверсия этой разности. Она дважды проявляется у металлов s-элементов, что выражается в противоположном направлении отрезков Ia $\rightarrow$ IIa-элементов: Be $\rightarrow$ Li, но Na $\rightarrow$ Mg; K $\rightarrow$ Ca; Rb $\rightarrow$ Sr и снова Ba $\rightarrow$ Cs; Ra $\rightarrow$ Fr, один раз у первых p-элементов IIIa $\rightarrow$ IVa-подгруппы: B $\rightarrow$ C; Al $\rightarrow$ Si и Ga $\rightarrow$ Ge, но Sn $\rightarrow$ In и Pb $\rightarrow$ Tl. Последняя особенность примечательна, так как связана с усилением характер металлической связи частицами в расплаве, приобретающего характер металлической связи уже у Si, Ge (Григорович, 1966) и тем более у Sn и Pb, которые характеризуются металлической связью в твердых простых веществах.

Разность $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ оказывается чувствительной и к другим особенностям химической связи. Так, очевидно, ковалентная компонента металлической связи в Cr, Mn, Nb, Mo, W приводит к положению соответствующих точек в минимумах или на склонах кривых обратной зависимости ΔT от Z . При этом все сказанное выше об особенностях изменения $T_{\text{пл}}$ от Z вполне применимо и для объяснения закономерностей изменения ΔT от Z не только в указанных, но и в остальных случаях. Особо при этом следует отметить четкое деление лантаноидов на два подсемейства — легкие (точки укладываются на одну нисходящую кривую от La до Eu) и тяжелые TR (основная масса точек лежит на нисходящей кривой Gd $\rightarrow$ Tm, имеющей промежуточный минимум (?) на Dy, а Yb — на восходящей кривой).

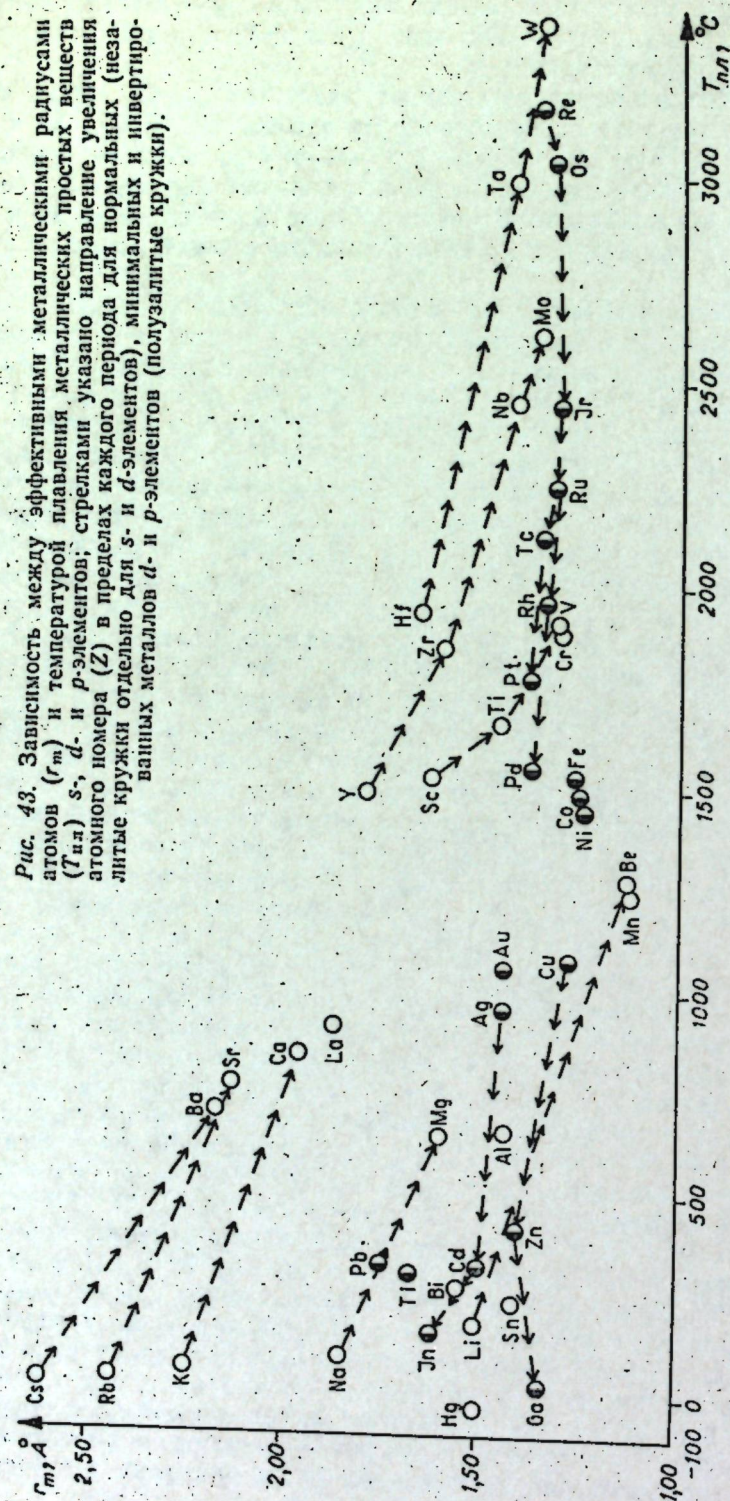
Поскольку величины $T_{\text{пл}}$, как было показано выше, весьма чувствительны к особенностям механизма металлической связи, к энергетическим характеристикам атомных остовов, определенный интерес представляет их сопоставление с величинами эффективных металлических радиусов, также изменяющихся в зависимости от механизма связи.

На графике зависимости температур плавления от металлических радиусов (рис. 43) хорошо видно, что металлы группируются в несколько, вполне определенных для каждого из типов, полей: 1) нормальные металлы s-элементов занимают левую часть графика; 2) нормальные металлы d-элементов — правую верхнюю часть; 3) минимальные металлы находятся в нижней части правого поля графика; 4) инвертированные металлы лежат в левой нижней части графика, и их поле частично перекрывает поле нормальных s-металлов; при этом у инвертированных металлов в противоположность нормальным металлам s-элементов $T_{\text{пл}}$ увеличивается не с уменьшением, а, наоборот, с увеличением r_m .

Остановимся на этих закономерностях несколько подробнее. Все нормальные металлы s-элементов выявляют значительное увеличение $T_{\text{пл}}$ при переходе от металлов Ia- к металлам IIa-подгруппы в

* По данным КХЭ (т. I, 1961, с. 451), разность $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ для В значительно ниже и составляет всего 250° . Возможно, что эта величина относится к какой-то другой модификации элементарного бора или аморфному бору; указаний относительно этого нет.

Рис. 43. Зависимость между эффективными металлическими радиусами атомов (r_m) и температурой плавления металлических простых веществ ($T_{пл}$) s -, d - и p -элементов; стрелками указано направление увеличения атомного номера (Z) в пределах каждого периода для нормальных (незаполненные кружки) и инвертированных металлов (d - и p -элементов) (полузаполненные кружки).



пределах каждого периода ($Li \rightarrow Be$ и т. п.) с одновременным заметным уменьшением r_m . Эти явления легко понять, принимая во внимание практически одинаковый в них механизм металлической связи (см. табл. 23) при значительном увеличении заряда ядра в рядах элементов $Ia \rightarrow IIa$ -подгрупп.

Аналогичная зависимость $T_{пл}$ от r_m выявляется и для нормальных металлов d -элементов. Она, правда, несколько нарушается на участке $V \rightarrow Cr$, что можно объяснить эффектом обратного экранирования кайносимметричных $3d$ -электронов в атомах Cr $3p^6$ -электронами, ослабляющими связь, благодаря чему $T_{пл}$ снижается. Обратно пропорциональную же зависимость $T_{пл}$ и r_m можно, как в случае d -элементов, объяснить увеличением заряда ядра, происходящим у d -элементов на фоне изменения механизма металлической связи. В результате этого увеличивается значение направленной координации, а у Cr , Mo и W связь еще усиливается и ковалентной составляющей.

Совершенно иные зависимости устанавливаются для минимальных металлов:

а) проявляется обратная нормальным металлам зависимость $T_{пл}$ от Z — с увеличением Z температура плавления минимальных металлов не растет, а сильно падает, что особенно хорошо видно на триадах подсемейств легких и тяжелых платиноидов $Ru \rightarrow Rh \rightarrow Pd$ и $Os \rightarrow Ir \rightarrow Pt$; Tc и Re , начинающие ряды минимальных металлов, занимают в этом отношении различное положение, связанное, очевидно, с их «перевальным» положением в сериях d -элементов, поскольку атомы их имеют по пять d -электронов;

б) падение $T_{пл}$ с увеличением Z происходит при весьма незначительном изменении r_m — уменьшении в случае семейства Fe и увеличении в случае подсемейств легких и тяжелых платиноидов.

Подобные закономерности можно объяснить существенным изменением типа коллективизации орбиталей, т. е. механизма металлической связи, при переходе от нормальных к минимальным металлам d -элементов и снижением в триадах легких и тяжелых платиноидов роли ковалентной компоненты, отсутствующей в кристаллах последних из них — Pd и Pt . Закономерности изменения $T_{пл}$ от r_m в элементах семейства Fe можно объяснить эффектом обратного экранирования, о чем речь уже шла выше.

Для инвертированных металлов закономерности изменения $T_{пл}$ от r_m особенно четко проявляются на парах $Cu \rightarrow Zn$ и $Ag \rightarrow Cd$. Уменьшение $T_{пл}$ при небольшом увеличении r_m в рядах элементов $Ib \rightarrow IIb$ -подгрупп, т. е. тенденция, обратная нормальным металлам s -элементов, в этом случае объясняется значительным увеличением числа экранирующих электронов и постепенным переходом от коллективизации орбиталей к их гибридизации, т. е. увеличением степени ковалентности связи, которую, к сожалению, количественно определить пока невозможно. Переход от инвертированных металлов d -элементов (IIb -подгруппы) к инвертированным металлам p -элементов более сложен. Так, для пары $Zn \rightarrow Ga$ температура плавления падает при уменьшении r_m ; у пары $Cd \rightarrow In$, наоборот, — при увеличении r_m , т. е. сохраняется та же закономерность, что и для инвертированных металлов d -элементов. Переход же $In \rightarrow Sn$ связан с изменением знака приращения r_m при росте $T_{пл}$ на обратный. Еще сложнее переходы для элементов 6-го периода. Все это легко понять, учитывая противоборство двух тенденций — коллективизации и гибридизации орбиталей, приводящего к разным результатам для простых веществ элементов разных периодов, разных механизмов связи и различия в структурах этих металлов, о чем речь шла выше.

Большой интерес представляет сопоставление величин $T_{пл}$ металлов с энергетическими характеристиками соответствующих ионов в

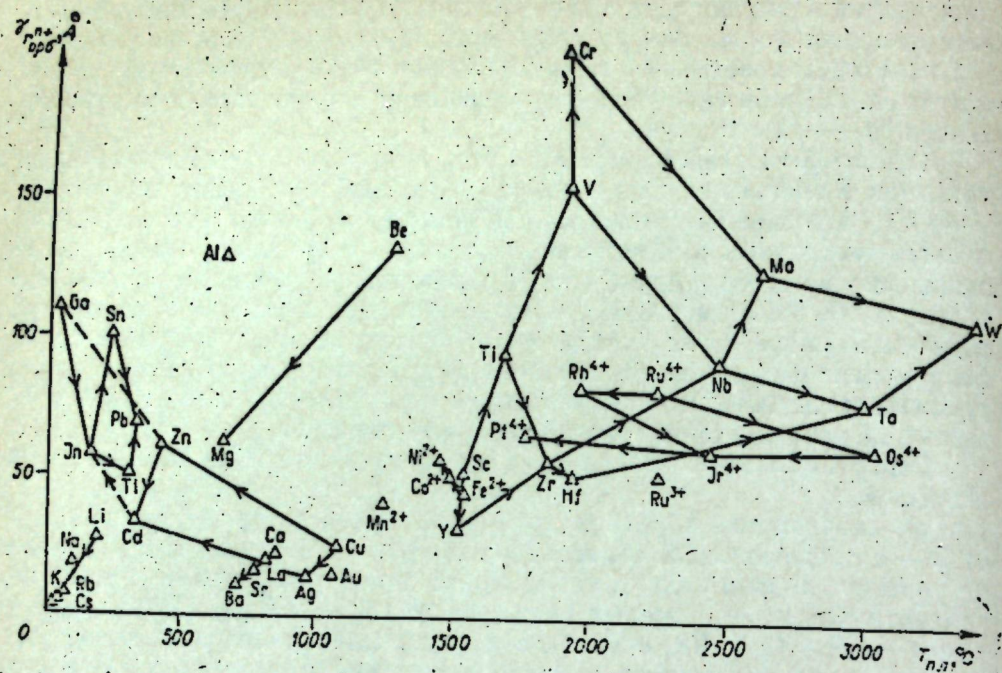


Рис. 44. Зависимость между энергетическими характеристиками атомов ($\gamma_{n+}^{орб}$) и температурами плавления металлических простых веществ ($T_{пл}$).

свободном состоянии — $\gamma_{n+}^{орб}$ (рис. 44). При этом выявляются тенденции разного рода. Так, сопоставление зависимостей этих величин по подгруппам показывает, что все элементы можно разделить на элементы а) с прямо пропорциональной и б) с обратно пропорциональной зависимостью между $\gamma_{n+}^{орб}$ и $T_{пл}$.

К первым относятся все нормальные металлы s-элементов (прямые $Li \rightarrow Cs$; $Be \rightarrow Mg$; $Ca \rightarrow Ba$, причем первые две почти продолжают друг друга) и инвертированные металлы d-элементов (пары $Cu \rightarrow Ag$ и $Zn \rightarrow Cd$). Изменение температуры плавления в подобных случаях легко объяснить изменением энергетических характеристик атомов, а значит, и атомных остовов — чем выше $\gamma_{n+}^{орб}$, тем выше $T_{пл}$.

Такое объяснение вполне согласуется с единым механизмом металлической связи в рассматриваемых металлах (sp^3 -коллективизация) и с различным влиянием на эти зависимости свойств, общих для элементов, лежащих на каждой из прямых, но различных у элементов, попадающих на разные прямые. В качестве таковых можно назвать появление d-дыры у Ca, Sr, Ba, заполнение d-орбиталей у Cu и Ag, тенденцию к sp^3 -гибридизации у пары $Zn \rightarrow Cd$.

Обратную зависимость между $\gamma_{n+}^{орб}$ и $T_{пл}$ имеют металлы d- и p-элементов, причем наиболее четко она выявляется у элементов IVb-, VIb- и VIIIb-подгрупп.

Причины подобных зависимостей объяснить трудно, иначе как сославшись на приобретение все более сильно выраженных металлических свойств элементами каждой из подгрупп по мере перехода в пределах отдельных подгрупп к элементам со все более высокими значениями Z. Поэтому происходит усиление металлических связей в указанном направлении и, как следствие, повышение $T_{пл}$, хотя механизм этого явления пока не ясен.

Различные тенденции изменения $\gamma_{n+}^{орб}$ и $T_{пл}$ обнаруживаются при росте Z и в пределах периодов. Так, у нормальных металлов s- и d-элементов происходит увеличение $T_{пл}$ с ростом $\gamma_{n+}^{орб}$, часто близкое к прямо пропорциональному. Такая же тенденция, но слабее выраженная, наблюдается у инвертированных металлов p-элементов. У минимальных металлов наблюдается обратная тенденция, наиболее четко выраженная в триаде $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$. Инвертированные металлы d-элементов проявляют аналогичную зависимость, среднюю по степени выраженности между металлами семейства железа и подсемействами платиноидов.

В заключение, касаясь температур плавления металлов, несколько слов необходимо сказать о редких землях. По зависимости r_m от Z (см. рис. 35) оба семейства — легких и тяжелых лантаноидов четко различаются. При этом в каждом из них оказывается по одному экстремальному элементу (Eu среди легких и Yb среди тяжелых лантаноидов соответственно). Изменение r_m от Z для легких лантаноидов выражается не монотонной зависимостью, а отражает, если так можно выразиться, определенную незаконченность формирования металлической связи в них — в каждом из металлов она имеет какие-то специфические черты, а не представляет монотонное развитие предыдущих случаев, например типа увеличения заряда атомного остова. Иное дело тяжелые лантаноиды — для них все величины r_m ложатся практически на одну прямую, с одним исключением — Yb, при более крутом начале этой прямой (Gd—Tb).

Сопоставление температур плавления редкоземельных металлов с r_m и Z (рис. 45) показывает, что изменение $T_{пл}$ от Z для всех лантаноидов (исключение составляет только La) имеет зависимость обратную зависимости r_m от Z; существенные различия между подсемействами легких и тяжелых лантаноидов сохраняются. Так, для первых из них нет четкой зависимости $T_{пл}$ от Z; более того, величины $T_{пл}$ могут существенно различаться при равных значениях r_m (Ce, Pr, Sm), менять зависимость на обратную ($La \rightarrow Ce$; $Nd \rightarrow Sm$; $Sm \rightarrow Eu$). Все это еще раз подтверждает определенную генетическую нестабильность (разнородность) связи в этих металлах. Напротив, большинство тяжелых лантаноидов лежит практически на одной прямой, обратно пропорциональной зависимости $T_{пл}$ от r_m (Gd $\rightarrow$ Tm), последний элемент — Yb и первый d-элемент — Lu находятся на аналогичной параллельной прямой, сдвинутой вверх, что свидетельствует о достижении, начиная с Gd, атомами редкоземельных элементов определенной устойчивости и об однородном механизме связи на участках $Cd \rightarrow Tm$ и $Yb \rightarrow Lu$.

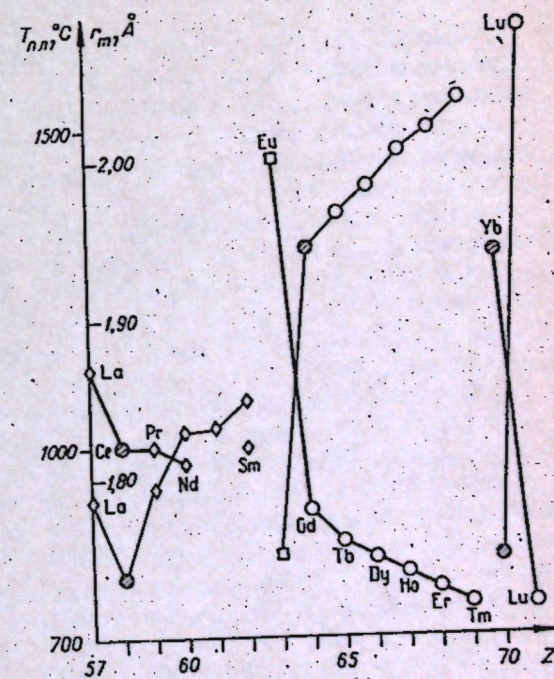


Рис. 45. Зависимость между температурой плавления ($T_{пл}$), эффективными металлическими радиусами (r_m) и атомным номером (Z) редкоземельных металлов.

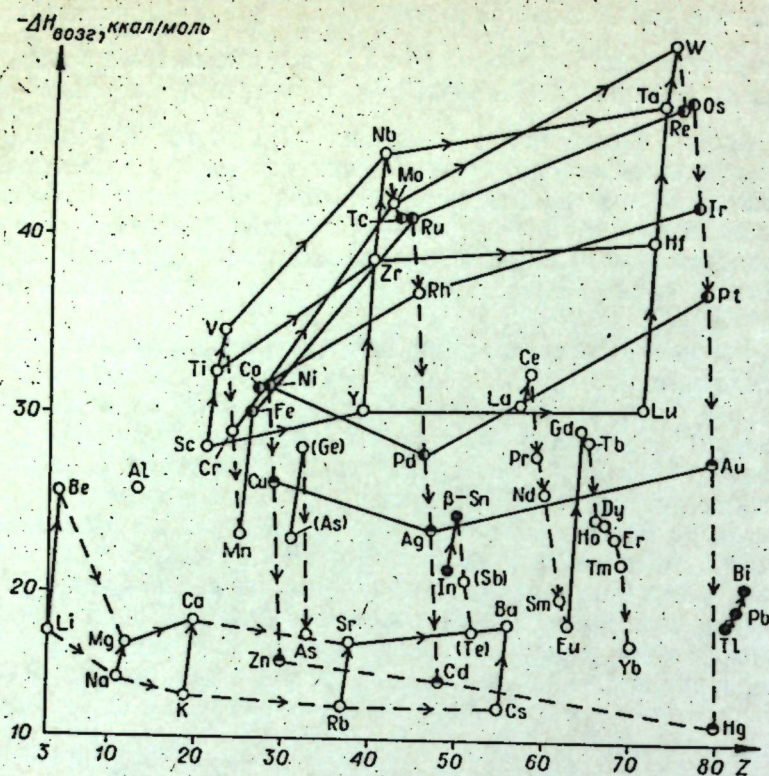


Рис. 46. Зависимость теплот возгонки простых веществ ($-\Delta H_{\text{возг}}$) от атомного номера элемента (Z).

Незакрашенные кружки — нормальные s - и d -элементы, полузакрашенные с вертикальной границей — минимальные, с горизонтальной — инвертированные d -металлы, закрашенные — p -металлы.

Таким образом, приведенные данные, как и показанные ранее зависимости разности $\Delta = T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ (см. с. 137), с несомненностью свидетельствуют не только о значительных различиях между подсемействами легких и тяжелых лантаноидов, но и о существенно разном поведении атомов каждого из подсемейств при образовании простых металлических веществ, о специфике (экстремальном положении) заканчивающегося подсемейства легких элементов Eu, начинающего подсемейства тяжелых лантаноидов Gd, последнего элемента этого подсемейства Yb, т. е. подтверждают целесообразность более подробного деления лантаноидов, в том числе и учет в них числа $5d$ -электронов. Более детальное рассмотрение лантаноидов, однако, не входит в задачи данной работы.

В свете изложенного понятны и закономерности изменения теплоты возгонки металлов от атомного номера элемента (рис. 46). Из них особо надо отметить изменение с ростом Z в относительном положении Cr, Mo и W, в результате чего W оказывается с максимальной $-\Delta H_{\text{возг}}$, что можно связать с ослаблением действия ковалентной компоненты связи в ряду $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$, с усилением «степени металличности» в этом направлении. Следует отметить и различие в положении точек, отвечающих элементам семейства Fe, образующих восходящую последовательность, и подсемейства легких и тяжелых платиноидов, каждое из которых образует нисходящую последовательность. Это можно объяснить особыми свойствами кайносимметричных $3d$ -электронов, характерных для атомов семейства Fe.

Аналогичные различия выявляются на графике зависимости теплоты возгонки от эффективного металлического радиуса (рис. 47), что

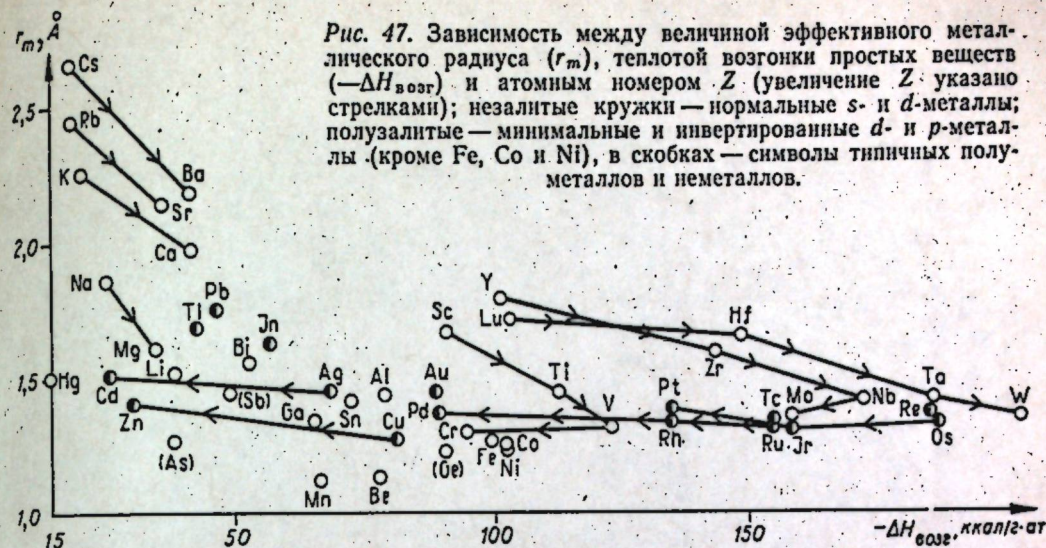


Рис. 47. Зависимость между величиной эффективного металлического радиуса (r_m), теплотой возгонки простых веществ ($-\Delta H_{\text{возг}}$) и атомным номером Z (увеличение Z указано стрелками); незакрашенные кружки — нормальные s - и d -металлы; полузакрашенные — минимальные и инвертированные d - и p -металлы (кроме Fe, Co и Ni), в скобках — символы типичных полуметаллов и неметаллов.

позволяет понять отличие этого графика от рассмотренного ранее графика зависимости $T_{\text{пл}}$ от r_m (см. рис. 43).

Интересная зависимость устанавливается между орбитальными радиусами полновалентных ионов и теплотой возгонки (рис. 48). На этом графике, как и на ранее рассмотренных графиках зависимости между $T_{\text{пл}}$ и r_m (см. рис. 43) и между $-\Delta H_{\text{возг}}$ и r_m (см. рис. 47), четко выявляются поля: 1) нормальных металлов s -элементов; 2) нормальных металлов d -элементов; 3) минимальных металлов; 4) инвертированных металлов d -элементов; 5) инвертированных металлов p -элементов. Основные направления в последовательности изменения $-\Delta H_{\text{возг}}$ от r_m в этом случае близки в каждом из типов металлов к зависимостям $-\Delta H_{\text{возг}}$ от r_m (см. рис. 47), но они носят более четкий характер, что показывает непосредственную связь между фундаментальными свойствами атомов и теплотами возгонки металлических простых веществ, хотя эта связь достаточно сложна, так как на нее влияют изменения в строении атомов при переходе от одного периода к другому и внутри каждого периода.

Для характеристики металлической связи и условий перехода простых веществ из твердого состояния в жидкое большой интерес представляет сопоставление величин теплот плавления с температурами плавления различных простых веществ (рис. 49).

Такое сопоставление показывает, что по отношению $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$, отвечающему энтропии плавления ($\Delta S_{\text{пл}}$), металлы резко отличаются от неметаллов и полуметаллов. Первые из них на графике образуют зону точек, располагающихся вблизи линии с $\Delta S_{\text{пл}} = 2,3$ кал/(моль·град), принимаемую часто за типичную для металлов величину (Григорович, 1966; Арсентьев, Коледов, 1976) и выделенную на графике пунктиром.

Типичные неметаллы и полуметаллы располагаются значительно левее этой линии, так как имеют значительно более высокие величины $\Delta S_{\text{пл}}$.

Анализируя график $-\Delta H_{\text{пл}} - T_{\text{пл}}$, Б. Чалмерс (1968) показал, что величина $\Delta S_{\text{пл}}$ зависит также от типа кристаллической структуры твердого простого вещества. Более внимательное изучение этого графика (см. рис. 49) показывает не только то, что эти зависимости сложнее, но позволяет выявить и ряд важных закономерностей.

Так, все точки на графике можно объединить в два сектора — I и II (заштрихованы).

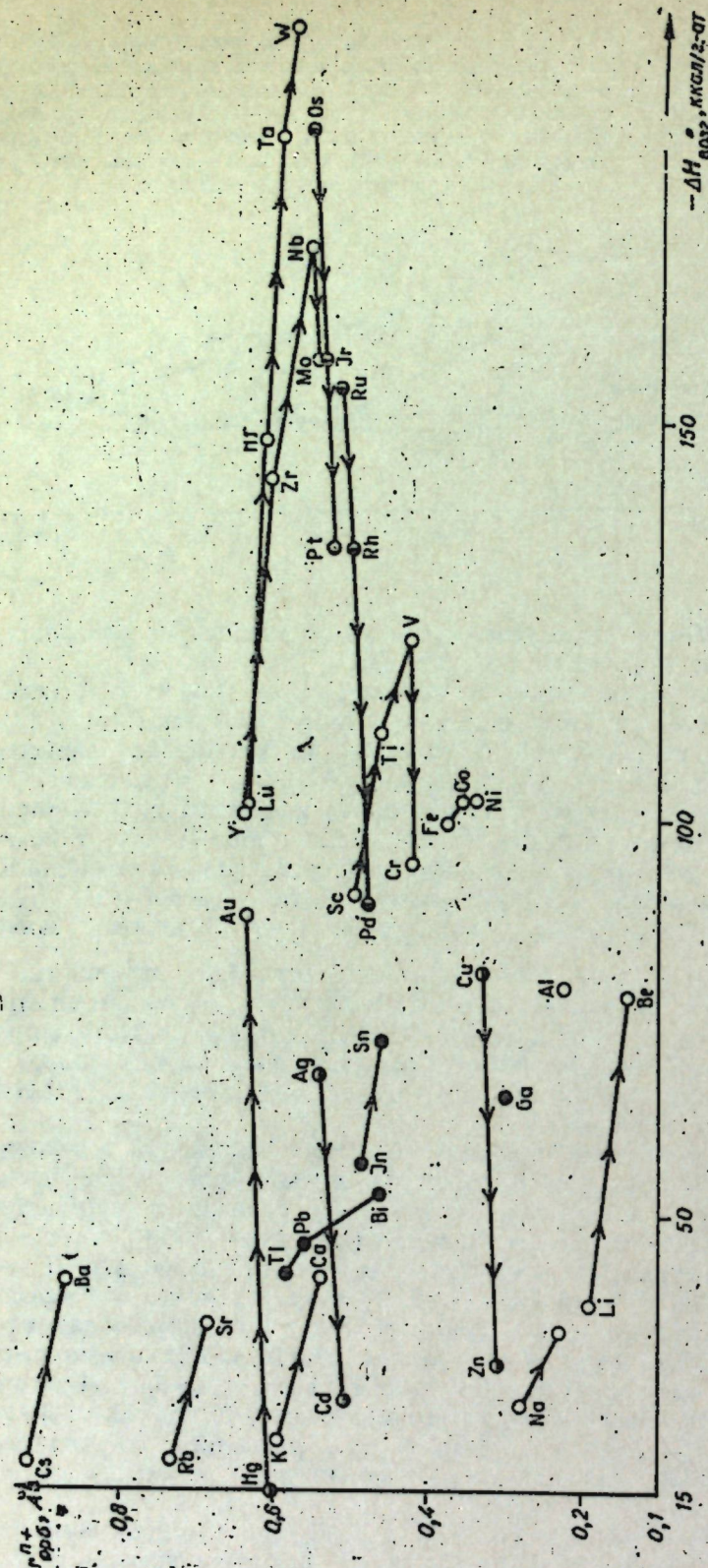


Рис. 48. Зависимость между орбитальными радиусами полновалентных ионов ($r_{\text{орб}}^{n+}$) и теплотами возгонки металлических простых веществ ($-\Delta H_{\text{возг}}$). Усл. обозн. см. на рис. 42.

В верхнем (Ia—Ib) секторе, в пределы которого попадает и прямая с $\Delta S_{\text{пл}} = 2,3$ кал/(моль·град), оказывается подавляющее большинство d -элементов (25 из 30) два s -элемента (Be, Mg), девять лантаноидов и один p -элемент (B). Его границы лежат в пределах $2,2 < \Delta S_{\text{пл}} < 2,6$.

В нижний сектор (II) с границами $1,6 < \Delta S_{\text{пл}} < 2,1$ попадают все s -элементы, кроме Be и Mg, три d -элемента (Sc, Ti, Fe), пять лантаноидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Yb) и три p -элемента (In, Tl, Pb).

Вне секторов находятся два d -элемента — Cr и Mo, а также Al, Ga, Sn и все неметаллы и полуметаллы.

$-\Delta I_{\text{пл}}$

* На рис. 49 сектор I разбит на три части: Ia, Ib, и Ic.

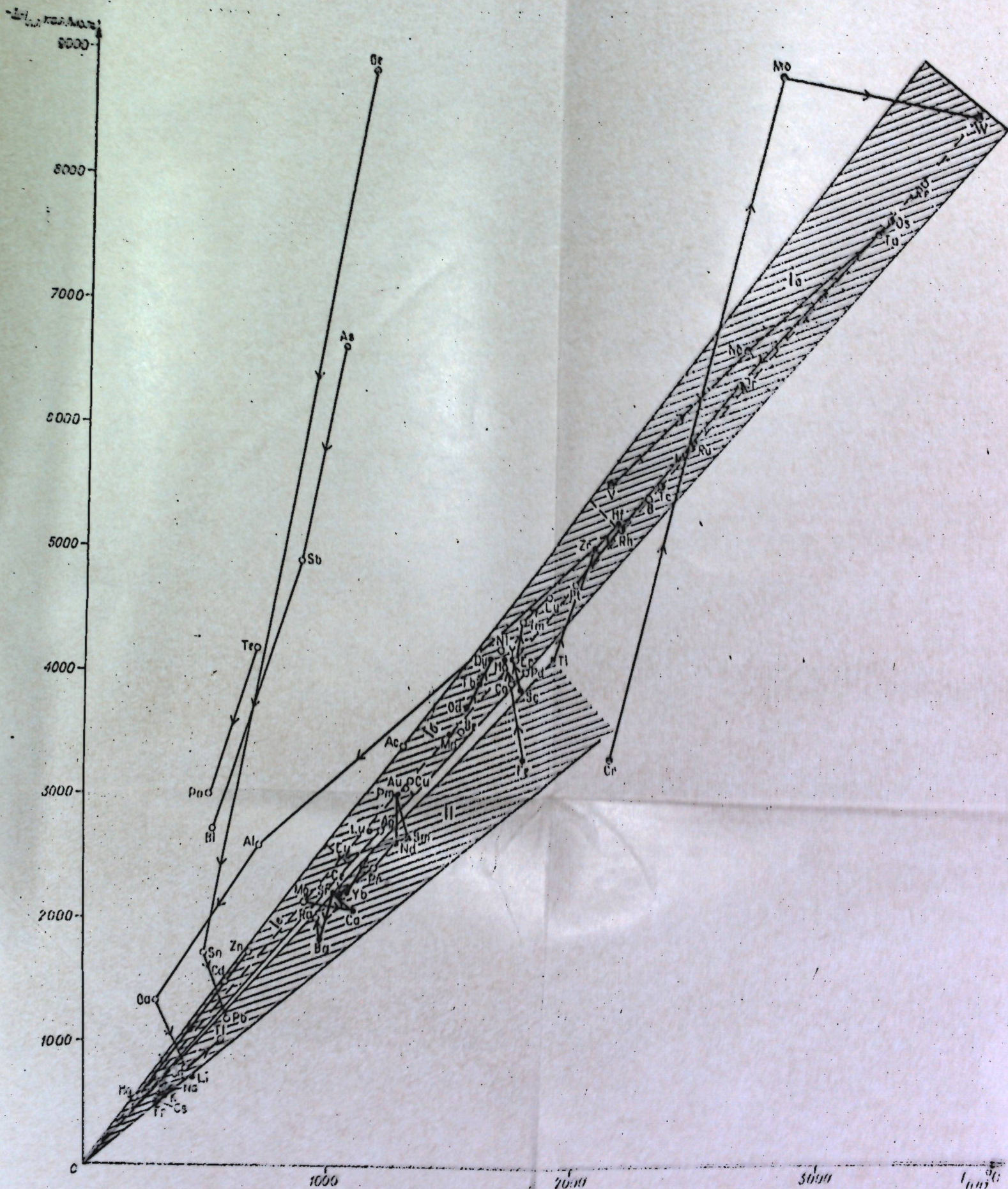
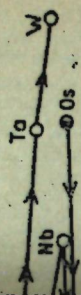


Рис. 49. Зависимость между теплотой плавления ($-\Delta H_{пл}$) и температурой плавления ($T_{пл}$) твердых простых веществ; стрелками указано изменение отношения $\Delta H_{пл}/T_{пл} = \Delta S_{пл}$ в пределах отдельных подгрупп системы по мере роста атомного номера (Z); штриховая прямая отвечает величине $\Delta H_{пл}/T_{пл} = 2,3$.



$-\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{ ккал/2-ат}$

металлических простых ве-

В верхнем (Ia—Ib) секторе, в пределы которого попадает и прямая с $\Delta S_{\text{пл}} = 2,3$ кал/(моль·град), оказывается подавляющее большинство *d*-элементов (25 из 30) два *s*-элемента (Be, Mg), девять лантаноидов и один *p*-элемент (B). Его границы лежат в пределах $2,2 < \Delta S_{\text{пл}} < 2,6$.

В нижний сектор (II) с границами $1,6 < \Delta S_{\text{пл}} < 2,1$ попадают все *s*-элементы, кроме Be и Mg, три *d*-элемента (Sc; Ti; Fe), пять лантаноидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Yb) и три *p*-элемента (In, Tl, Pb).

Вне секторов находятся два *d*-элемента — Cr и Mo, а также Al, Ga, Sn и все неметаллы и полуметаллы.

Таким образом, в нижнем секторе оказываются в основном элементы, простые вещества которых имеют ОЦК(III)-поллиморфную модификацию, появившуюся непосредственно перед плавлением. Сказанное относится ко всем лежащим здесь *s*-элементам (Li, Na, K, Rb, Cs; Sr, Ba; очевидно такой же структурой должен обладать и Ra, лежащий в этом секторе), *d*- (Sc; Ti; Fe) и *4f*-элементам, т. е. к 17 элементам из 20; лишь In, Tl, Pb не имеют ОЦК(III)-структуры, хотя и попадают в этот сектор.

Из них щелочные металлы, находящиеся в нижней части сектора, имеют минимальные $-\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$. Им на смену приходят *p*-металлы — In, Tl, Pb. Выше располагаются щелочноземельные металлы, затем лантаноиды и, наконец, Fe, Sc, Ti. Подобный порядок увеличения $-\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ в рядах элементов $Ia \rightarrow IIa \rightarrow VIIIb \rightarrow IIIb \rightarrow IVb$ объясняется увеличением заряда атомного остова в этом же направлении (см. табл. 23) при едином механизме связи в рассматриваемых металлах перед началом плавления. В этом отношении особо следует отметить положение Fe, связанное с атомным остовом Fe_{II}^{2+} . Причины соответствующего положения *p*-металлов и лантаноидов иные и их анализ выходит за поставленные рамки.

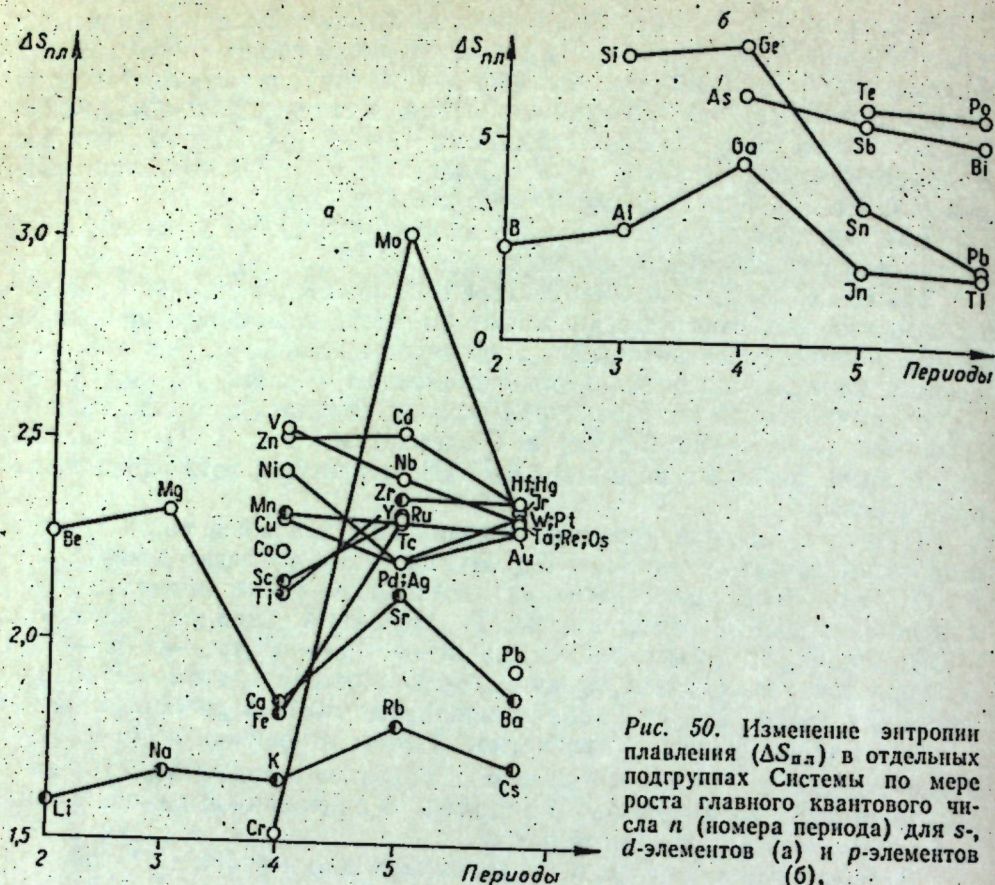
В распределении точек в пределах верхнего сектора (I)* наблюдаются также важные закономерности.

В верхней части (Ia) рассматриваемого сектора находятся металлы, имеющие перед плавлением ОЦК(I)-структуру (V, Nb, Ta), и те, для которых в механизме связи допускается ковалентная компонента (W; Tc; Os, Ir; Ru, Rh). И то и другое представляется вполне логичной причиной для высоких значений $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ этих элементов, что уже рассматривалось выше, хотя положение Cr и Mo требует дополнительных разъяснений, которые пока не представляется возможности сделать. Сказанное относится и к попавшему в Ia часть сектора Re.

Из 37 металлов, лежащих в секторе I, ОЦК(III)-структурой обладают 11, располагающиеся в средней части сектора — Ib. С одной стороны, здесь оказываются все тяжелые лантаноиды (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), кроме Yb, и еще два легких лантаноида — Pr и Eu, с другой — последние элементы IIIb—(Y, Lu) и IVb—(Zr, Hf) подгрупп и Mn. Смена их при движении по сектору снизу вверх в порядке $Mn \rightarrow Y \rightarrow Zr, Hf$ отвечает увеличению заряда атомного остова и полностью согласуется со сказанным выше об общих закономерностях увеличения $-\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ в ОЦК(III)-структурах.

В Ib части верхнего сектора (I) наряду с рассмотренными металлами, имеющими ОЦК(III) высокотемпературные модификации, лежат Pt, Pd, Co, Ni, а еще ниже — Cu, Ag, Au, т. е. металлы с ПКУ-структурой, и не имеющие полиморфных модификаций. Смена их в секторе (снизу вверх) в порядке $Ib \rightarrow Co, Ni \rightarrow Pb \rightarrow Pt$ легко объясняется изменением механизма металлической связи в этом направлении от sp^3 -коллективизации на d^2sp^3 -коллективизацию, о чем речь шла выше.

* На рис. 49 сектор I разбит на три части: Ia, Ib, и Ic.



(см. табл. 23). Находящийся в этом же секторе Ве требует специально-го рассмотрения, что делается ниже при анализе изменений величины $\Delta S_{\text{пл}}$ у элементов отдельных подгрупп.

В нижнем секторе Ia находятся IIb-металлы и Mg. Если исключить из их числа Mg, рассматриваемый ниже вместе с Be и другими IIa-металлами, то положение здесь IIb-металлов легко объяснить слабой связью атомов из-за существенного влияния sp^3 -гибридизации, ослабляющего металлическую связь.

Сопоставление величин $-\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ в пределах отдельных подгрупп элементов также выявляет важные закономерности. Так, для некоторых групп точки укладываются почти на одну прямую, хотя направление этих прямых с увеличением Z различно. В качестве иллюстрации можно привести элементы Vb-подгруппы, лежащие на одной восходящей прямой, элементы семейства железа, лежащие также на восходящей прямой, но прямо противоположного наклона и тяжелые платиноиды, пару $Zn \rightarrow Cd$, элементы IIb- ($Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$) и Va-подгрупп ($As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$), пару $Te \rightarrow Po$, каждые из которых находятся на своей нисходящей прямой. Наряду с этим имеются гораздо более сложные зависимости, изменяющиеся в пределах отдельных подгрупп, даже на противоположно направленные (например, элементы IIa- и IIIa-подгрупп).

Сказанное подтверждается и анализом изменения величин энтропии плавления (табл. 28) как в пределах отдельных групп, так и отдельных периодов. Еще нагляднее эти зависимости выявляются на соответствующих графиках (рис. 50).

Рассмотрение изменения $\Delta S_{\text{пл}}$ в пределах каждой из подгрупп в зависимости от номера периода для s - и d -элементов (рис. 50, а) показывает, что s - и d -элементы занимают несколько различное положение.

Таблица 28

Энтропия плавления простых веществ при 298K — $\Delta S_{пл}$ в ккал/(моль·град)

[illegible]

Координационные числа в расплавах простых веществ ($KЧ_p$) при температурах, близких к $T_{пл}$, и изменение объема при плавлении (ΔV_p , %) (по данным П. П. Арсентьева и Л. А. Коледова, 1976).

Элемент	$KЧ_p$	ΔV_p	Элемент	$KЧ_p$	ΔV_p	Элемент	$KЧ_p$	ΔV_p
Li	9,5—9,8	1,65	Cu	10—11,5	4,15	Si		—9,6
Na	5—10	2,5	Ag	10—11,5	3,8	Ge	2,1—4,8	—5,0
K	7—10	2,55	Au	8,5—11	5,1	Sn	5,1—8,9	2,6
Rb	9,5	2,5				Pb	11,7—12,0	3,5
Cs	9,0	2,6	Zn	10,8	4,2			
			Cd	8,3	4,0	As		10,0
Be	—	7,0	Hg	7,4—10,0	3,65	Sb	6,3	—0,95
								+0,8
Mg	10—10,4	3,1				Bi	6—10,5	—3,35
			Al	7,5—11,9	6,0			
Fe	8,2—11,7	3,0	Ga	2,3—11,0	—3,2	Se		16,8
Ni	9,5		In	8,0—11,5	2,0	Te		14,9
			Tl	8,0—11,5	2,2			

несколько уменьшается, благодаря чему ΔV_p имеет положительное значение в основном в пределах от 3,8 (Ag) до 5,1 (Au).

Для p -элементов показательные в большинстве случаев не только высокие значения $\Delta S_{пл}$, но и своеобразные закономерности их изменения с увеличением Z (см. табл. 28; рис. 50, б). Так, для IIIa-подгруппы величина $\Delta S_{пл}$ сначала растет на участке $B \rightarrow Al \rightarrow Ga$, а затем, достигнув максимума у Ga (4,41 кал/(моль·град), резко падает к In (1,81 кал/(моль·град)) и становится еще меньше при переходе от In к Tl (1,77 кал/(моль·град)). Сопоставление этих особенностей со структурами IIIa-металлов, $KЧ_p$ и ΔV_p (см. табл. 29) показывает, что последние два элемента IIIa-подгруппы — In и Tl ближе всего к металлам с минимальными $\Delta S_{пл}$. Иное дело Ga, на свойства которого влияет прежде всего молекулярно-металлический тип структуры с $KЧ_p$ Ga, равным 1, и молекулами Ga_2 . Поэтому при плавлении, сопровождающемся разрушением молекул Ga_2 и повышением $KЧ_p$, происходит значительная перестройка структуры (высокое значение $\Delta S_{пл}$) и заметное сокращение объема.

Значительное увеличение объема при плавлении Al (6%) можно объяснить не только уменьшением $KЧ_p$ при плавлении ПКУ-структуры Al, но и высокой силой связи между атомами Al в ней.

Усиление металлических свойств элементов по мере роста Z очень четко проявляется у простых веществ IVa-, Va и VIa-подгрупп, что выражается в уменьшении $\Delta S_{пл}$ (см. рис. 50, б), часто близком к линейному (отрезок $Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$, при близких значениях $\Delta S_{пл}$ для Si и Ge; ряд $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$, пара $Te \rightarrow Po$), менее четко, но достаточно ясно в изменениях ΔV_p (см. табл. 29).

Таким образом, сделанные выше выводы об усилении степени металличности связи в ковалентных простых веществах IVa-подгруппы по мере роста Z находят не только свое общее подтверждение, но и дополнительную аргументацию в изменении величин $\Delta S_{пл}$ и ΔV_p .

Анализ особенностей изменения величин энтропии кристаллических простых веществ по мере изменения атомного номера (рис. 51) позволяет установить следующие закономерности:

1. Максимальными величинами энтропии в каждом из периодов характеризуются щелочные металлы. Точки, соединяющие все щелоч-

Так, величины $\Delta S_{пл}$ для s -элементов за исключением Be и Mg много ниже, чем для большинства d -элементов. При этом у отдельных элементов значения $\Delta S_{пл}$ могут существенно различаться.

На этом же графике отчетливо видно, что металлы с высокотемпературными ОЦК(III)-структурами занимают в основном нижнюю часть графика, что еще раз иллюстрирует отмеченные выше закономерности.

Величины $\Delta S_{пл}$ для d -элементов в большинстве своем находятся вблизи 2, 3, что и определяет обычно приводимое среднее значение $\Delta S_{пл}$ для металлов, поскольку металлы d -элементов составляют большинство среди металлов вообще, тем более, что и у $4f$ -элементов $\Delta S_{пл}$ чаще также близка к 2,3. При этом наибольшие отклонения от этой величины характерны для d -элементов 1-й серии, меньшие — 2-й серии и минимальные — для 3-й. Наибольшие отклонения установлены для Cr, Mo, и Fe.

Подобные закономерности можно объяснить тем, что с увеличением номера периода происходит усиление металлических свойств элементов, т. е. связь в простых веществах все в большей степени приближается к наиболее совершенной металлической, наблюдающейся в d -металлах 3-й серии (6-го периода). В пользу этого говорит линейное уменьшение $\Delta S_{пл}$ с ростом номера периода для рядов $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$, $Mn \rightarrow Tc \rightarrow Re$, та же, но менее четкая тенденция для $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$, хотя в остальных случаях эти зависимости сложнее, типа ломаных с перегибом ($Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf$; $Fe \rightarrow Ru \rightarrow Os$) или с минимумом ($Ni \rightarrow Pd \rightarrow Pt$, $Cu \rightarrow Ag \rightarrow Au$). Следует отметить, что линейная зависимость в этом случае характерна либо для элементов с d^5 -электронами (VIIb-подгруппа); либо для последних d -элементов (IIb-подгруппа).

Большие же отклонения в значениях $\Delta S_{пл}$ от 2, 3, характерные для d -элементов 1-й серии, скорее всего связаны с кайносимметричным характером их d -электронов, хотя механизм этого пока и не ясен. Что же касается особого положения Cr и Mo, то его можно связать с ковалентной компонентой в структуре подобных металлов, хотя детали и в этом случае, как уже отмечалось, не ясны.

Значения величины энтропии плавления s - и d -элементов, зависящей прежде всего от изменения в порядке расположения атомов относительно друг друга, показывают, что при плавлении щелочных металлов этот порядок нарушается минимально, что вполне соответствует рентгеноструктурным данным по исследованию расплавов, согласно которым $KЧ_p$ в их расплаве близко к 8. Об этом же говорит и минимальное изменение объема при плавлении щелочных металлов (табл. 29). Иное дело Mg, не имеющий ОЦК(III)-модификации. При его плавлении уменьшается $KЧ_p$ (против $KЧ_p=12$ в ПГУ твердой фазы), что приводит к увеличению объема, повышению $\Delta S_{пл}$, достигающей величины, близкой к типичной для d -металлов. Именно этой причиной и объясняется появление Mg в средней части (IIb) сектора II на рис. 49. Сильной связью между атомными остовами и электронным газом объясняется, очевидно, и появление здесь же Be, имеющего $\Delta S_{пл}$, близкую к типичной для d -металлов.

Смена же их снизу вверх в порядке $Mg \rightarrow Be$ при однотипном атомном остове и одинаковом механизме связи (см. табл. 23) объясняется значительно меньшим числом промежуточных электронов у Be, большей его ЭО по сравнению с Mg, т. е. большей силой связи атомных остовов с электронами. Это же, очевидно, является и причиной столь высокой несферичности атомов Be, отмечавшейся не раз выше.

К сожалению, данных по $KЧ_p$ и ΔV_p при плавлении недостаточно, чтобы представить полную картину связи их со структурой твердых тел. Из известных данных для d -элементов, имеющих лишь ПКУ-(Ib-подгруппа) или ПГУ-структуру (Zn и Cd), видно, что при плавлении $KЧ_p$,

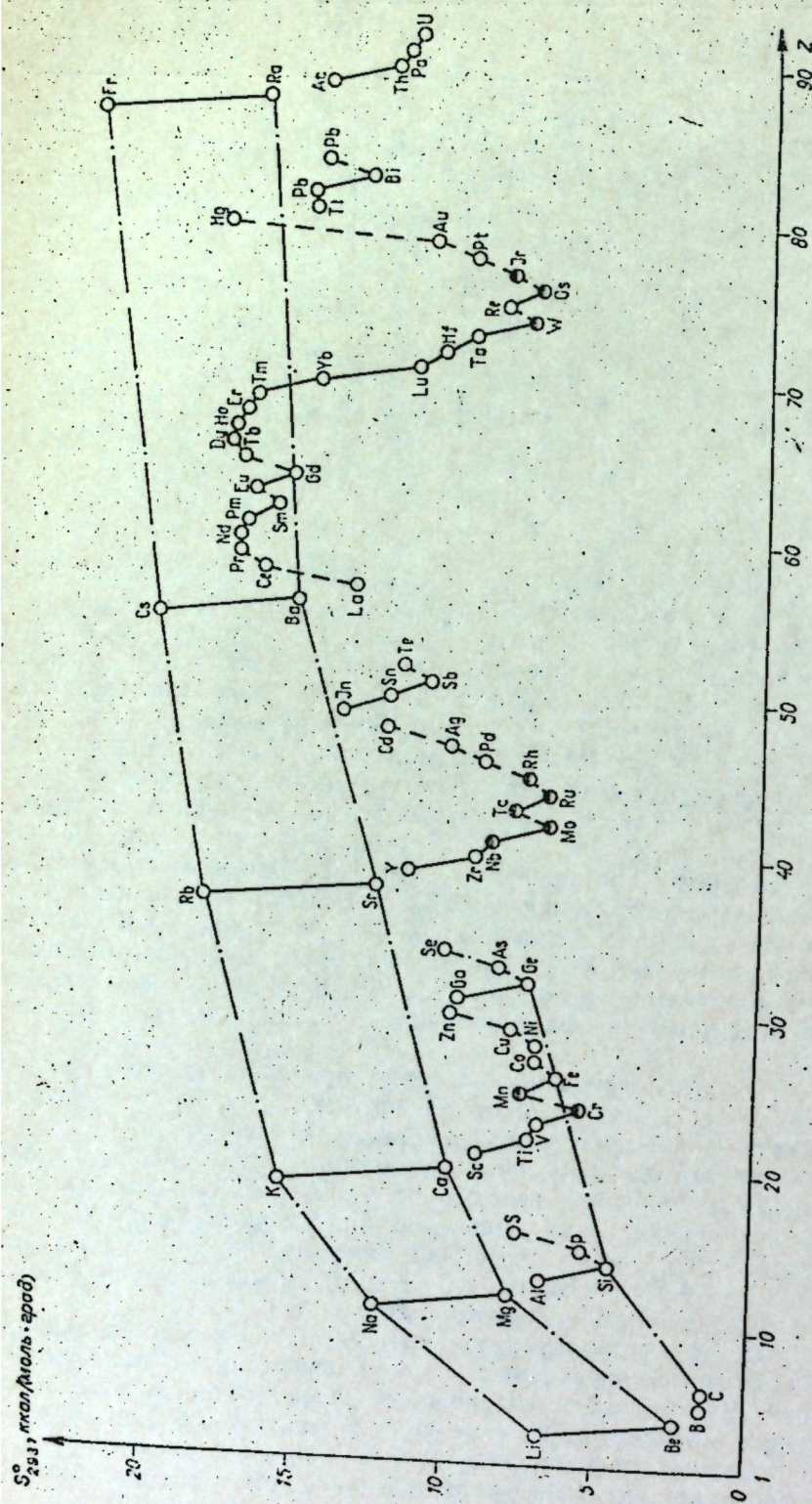


Рис. 51. Зависимость величины энтропии кристаллических простых веществ (S_{298}^0) от атомного номера элементов (Z): полузатягивающие кружки отвечают металлическим простым веществам с ковалентной компонентой связи.

ные металлы, образуют верхнюю границу графика, причем с увеличением Z энтропия щелочных металлов непрерывно растет (резко на участке $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$, менее резко $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs} \rightarrow \text{Fr}$).

2. Величины энтропии щелочноземельных металлов значительно ниже, чем у щелочных металлов; их зависимость от Z близка к той же, что и у щелочных металлов.

3. Нижняя граница графика сначала проходит по элементам IVa-подгруппы ($\text{C} \rightarrow \text{Si}$), затем за нее все больше и больше выступают металлы d-элементов, а IVa-элементы образуют непрерывно растущую зависимость S_{298}^0 от Z ($\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$).

4. Нормальные металлы d-элементов образуют три серии нисходящих зависимостей, нижней точкой которых оказываются VIb-металлы (Cr , Mo , W).

5. Металлы d-элементов VIa-подгруппы находятся на промежуточных максимумах.

6. Все минимальные металлы и инвертированные металлы d-элементов образуют восходящие зависимости.

7. Все металлы, в механизме образования связи которых допускается ковалентная компонента, находятся в минимальных частях зависимостей энтропии от Z для d-элементов.

8. Металлы p-элементов образуют свои зависимости изменения энтропии от Z. Так, все IIIa-металлы имеют максимальные величины энтропий (исключение Tl), падающие в парах $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$, $\text{Ga} \rightarrow \text{Ge}$, $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$, с несколько уменьшающейся амплитудой, и чуть повышающиеся в 6-м периоде ($\text{Tl} \rightarrow \text{Pb}$). Дальнейшие изменения энтропии простых веществ p-элементов от Z носят в разных периодах разный характер. В 3-м периоде после перелома на Si, имеющем минимальную энтропию плавления, наблюдается восходящая ветвь $\text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S}$, в 4-м периоде перелом происходит на Sb, в 6-м на Bi, что отвечает усилению металлических свойств в простых веществах элементов каждой из подгрупп при увеличении Z и отвечает металлическим свойствам Sn и Bi, полуметаллическим — Sb.

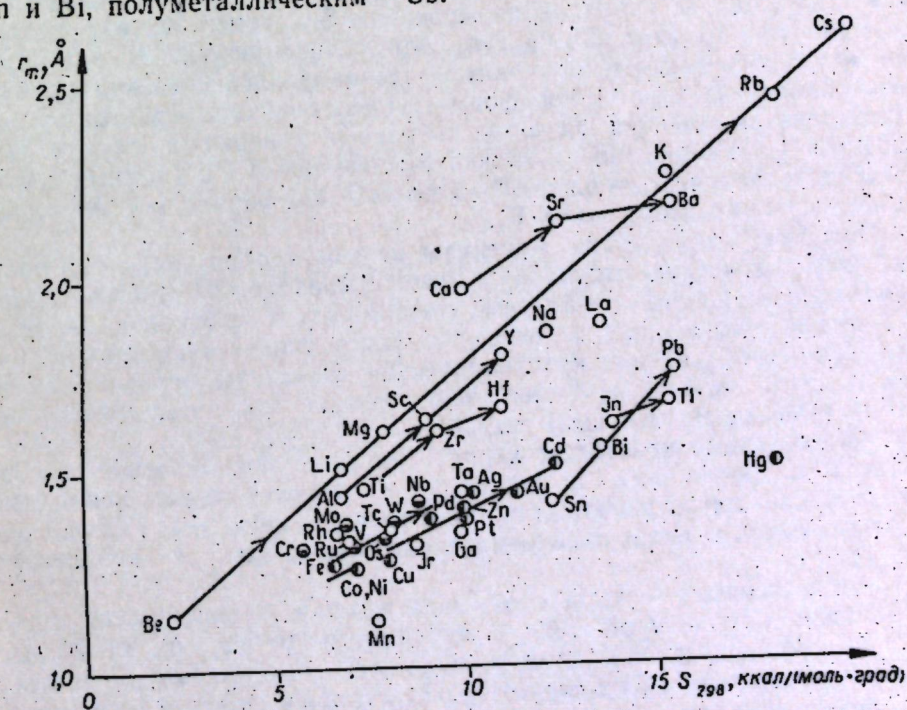


Рис. 52. Зависимость между величинами эффективных металлических радиусов (r_m) и энтропии металлических простых веществ (S_{298}^0).

Из изложенного видно, что величина энтропии простых кристаллических веществ не только строго закономерно изменяется с увеличением Z в соответствии с главной и внутренней периодичностью, но и то, что все эти изменения хорошо увязываются с изложенным выше механизмом металлической связи в отдельных простых веществах, его влиянием на термические свойства металлов.

Сказанное подтверждается также и закономерностями изменения энтропии простых металлических веществ от металлического радиуса — на соответствующем графике (рис. 52) точки различных элементов можно объединить рядом прямых или ломаных. Так, на одной прямой, делящей график почти по диагонали, находятся точки всех щелочных металлов, кроме Na (сдвинут заметно вправо и вниз), а также Be и Mg, причем перемещение вверх по прямой отвечает увеличению Z элементов в соответствующих подгруппах.

Глава 6

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

(кристаллы простых веществ с гетеродесмической связью)

Атомы, способные дать при нормальных условиях по одной связи (галогены, водород), очевидно, могут образовывать лишь двухатомные гомоядерные молекулы, имеющие обычно гантелевидную форму. Многоатомных молекул с ковалентной связью подобные атомы образовывать не могут. Иное дело атомы, обладающие двумя и большим числом валентных электронов. Примером могут служить бесконечно вытянутые в одном направлении молекулы Se_{∞} (рис. 53, а), кольцевые молекулы S_8 (рис. 53, б), тетраэдрические молекулы P_4 (рис. 53, в). При этом особо следует подчеркнуть, что направленность ковалентных связей объясняет и внешнюю форму молекул — гантелевидные группы у большинства молекул $Э_2$; зигзагообразные цепочки в случае Se_{∞} ; волнистое (зигзагообразное) кольцо S_8 ; тетраэдры P_4 ; двойные гофрированные молекулярные слои $(P_2)_{\infty}$ черного фосфора с тем же числом связей у каждого атома, что в P_4 .

Подобные гомоядерные молекулы не могут образовать непрерывную кристаллическую структуру с чисто ковалентной связью. Даже цепочечные и слоистые молекулы, которые могут содержать бесконечно большое число атомов, остаются всего лишь макромолекулами. Для образования из них кристаллической структуры необходимо связать их друг с другом, что происходит за счет так называемых остаточных (ван-дер-Ваальсовых) связей.

Молекулярные кристаллы характерны для простых веществ, относящихся к неметаллам и частично — к полуметаллам; исключение представляют лишь неметаллические простые вещества IVa-подгруппы, известные в виде гомодесмических кристаллов с ковалентной связью.

Для выяснения основных закономерностей формирования структур молекулярных кристаллов, зависимости между их свойствами и свойствами исходных атомов, прежде всего необходимо рассмотреть известный материал по их структуре. Это удобно делать в порядке, отвечающем элементам каждого из полей, выделенных на графике в координатах $F-r_{ср}$ (см. рис. 30). Лишь после этого можно перейти

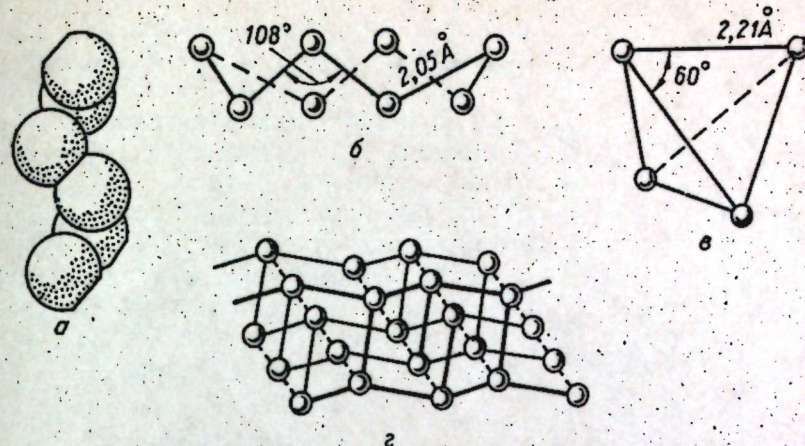


Рис. 53. Форма бесконечных в одном измерении молекул Se_{∞} (а), кольцевых молекул S_8 (б), тетраэдрических P_4 (в) и слоистых (из двойных слоев) молекул $(P_2)_{\infty}$ (г).

к выяснению зависимости между свойствами кристаллов и свойствами образующих их атомов, к характеристике остаточной (ван-дер-Ваальсовой) связи, ее энергетических особенностей.

§ 1. СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ*

Благородные газы, H_2 и N_2

Кристаллы благородных газов (табл. 30), состоящие из отдельных атомов, имеют структуру, построенную в большинстве своем по типу плотнейшей упаковки — ПГУ (β -He) или ПКУ (остальные

Таблица 30

Структура кристаллов благородных газов, H_2 и N_2

Параметры (свойства)	^4He			^3He	Ar	Kr	Xe	H_2		N_2	
	α	β	γ					α	β	α	β
Тип структуры	ОЦК	ПГУ	ПКУ	ПКУ	ПКУ	ПКУ	ПКУ	ПГУ	ПКУ	ПКУ	ПГУ
$a, \text{ \AA}$	4,110	3,470	4,240	4,46359 (4,3°K)	5,31087 (4,3°K)	5,709 (92°K)	6,25 (88°K)	3,76	5,35	5,644 (4,2°K)	4,039
$c, \text{ \AA}$		5,540						6,13			1,651
c/a		1,596						1,633			0,947
$\rho, \text{ г/см}^3$				1,439*	1,621*	2,821*	3,540*	0,088		1,024	0,947
$P, \text{ атм}$	29	129	1255								35,4—
$T, \text{ K}$	1,73	3,95	16,00					<21°		<35°	63,1

* Величина плотности определена для твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью и паром (в тройной точке).

* Данные по структурам молекулярных кристаллов простых веществ приводятся, где нет особых оговорок, по И. Наран-Сабо (1969) с дополнениями по Р. У. Г. Вайкоффу (Wyskoff, 1968), Г. Кребсу (1971), Т. В. Андреевой и др. (1976); структуры B и O_2 не рассматриваются, так как они не вносят существенной информации, необходимой для установления общих закономерностей. Интересующиеся могут найти их описание в одной из перечисленных выше книг.

Параметры (свойства)	O ₂			F ₂		Cl ₂	Br ₂	I ₂
	α	β	γ	α	β			
Тип структуры	Ромб. с. (?)	Ромбоэдрическая (?)	Куб с. — O ₃ ^h 6,83(50°K)	Нет данных	Куб. с. — O ₃ ^h 6,67	Ромб. с. — 6,24	Ромб. с. — 6,67	Ромб. с. 7,27
a, Å	5,50							
b, Å	3,82							9,79
c, Å	3,44							4,79
T, K	<24	24—44	44—45					(299 K)
ρ			1,46		>45,55	1,9	3,4(265,7 K)	4,94(293 K)

благородные газы) и лишь одна из модификаций (α-He) имеет ОЦК-структуру. Близки к ним в этом отношении и структуры кристаллических водорода и азота, состоящие из небольших двухатомных молекул, укладываемых также по типу плотнейших упаковок (табл. 30). При этом у α-H₂ отношение $c/a=1,633$, т. е. отвечает теоретической величине для шаров одинакового диаметра, тогда как у N₂ эта величина несколько меньше (1,651); еще меньше она у β-He (1,596).

Галогены и O₂

Известны две полиморфные модификации кристаллического фтора и три — кристаллического кислорода, тогда как для хлора, брома и иода пока известна лишь единственная кристаллическая структура, одинаковая для всех трех элементов.

Все структуры рассматриваемых элементов состоят из двухатомных молекул. В наиболее известных высокотемпературных модификациях кислорода и фтора — γ-O₂ и β-F₂ подобные молекулы образуют структуры типа ПКУ. В этом отношении они идентичны α-N₂, хотя параметры решетки γ-O₂ и β-F₂ значительно выше, чем у α-N₂ (ср. табл. 30 и 31). Расстояния O—O и F—F в них равны 1,208 и 1,435—1,418 Å соответственно.

В структурах Cl₂, Br₂ и I₂ молекулы Э₂ уложены слоями, идущими перпендикулярно оси с кристалла так, что выступы молекул одного слоя входят в углубления другого. С увеличением Z наблюдается увеличение и параметров ячейки (табл. 31). В этом же направлении увеличиваются и межатомные расстояния в молекулах, тогда как отношение межатомных расстояний в молекулах к таковым между молекулами в слоях и между слоями уменьшается (табл. 32).

S, Se и Te

Кристаллические S, Se и Te известны в виде большого числа полиморфных модификаций (табл. 33). При этом между отдельными их полиморфными модификациями имеется ряд сходных черт. Намечается и определенное закономерное изменение структур по мере роста Z, изменения давления.

Для S наиболее известны и изучены низкотемпературная α-S и высокотемпе-

Таблица 32
Межатомные расстояния и их отношения в кристаллах галогенов*

Позиции атомов	Межатомные расстояния, Å			Отношение r_x/r_1		
	Cl ₂	Br ₂	I ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
X ₁ —X ₂	1,98	2,27	2,67	1	1	1
X ₂ —X ₃	3,32	3,31	3,57	1,65	1,46	1,34
X ₃ —X ₄	3,82	3,79	4,05	1,93	1,67	1,52
Между слоями	3,74—3,97	3,99—4,14	4,35—4,50	1,89—2,00	1,76—1,82	1,63—1,98

* Данные приведены по Г. Кребсу (1971).

ратурная — β-S. Первая из них имеет ромбическую структуру с элементарной ячейкой из 16 молекул S₈. Расстояние S—S в молекуле 2,048 Å, между молекулами — 3,69 Å; угол S—S—S равен 107°54'.

Структура β-S, имеющая моноклинную сингонию, состоит, как предполагают, также из молекул S₈ с расстоянием между S—S в молекулах 2,057 Å (угол S—S—S=102°12') и кратчайшим расстоянием S—S между молекулами 3,501 Å.

Остальные полиморфные модификации серы — вторая моноклинная (γ-S), ромбоэдрическая (ε-S), пластическая и пурпурная сера, получаются специальными методами (табл. 33) и являются метастабильными. Следует отметить, что они отличаются от α- и β-модификациями в первую очередь строением своих молекул, в которых число атомов либо меньше восьми — S₆ в ромбоэдрической и S₂ в пурпурной сере, либо больше — S₁₂ во второй ромбической модификации серы и S_n в пластической сере. О структуре пластической серы следует сказать особо, так как она состоит из обрывков беспорядочно ориентированных длинноцепочечных молекул S_n, имеющих разное число атомов S вплоть до нескольких тысяч. Поэтому пластическую серу нельзя рассматривать как молекулярный кристалл, ее следует относить к аморфным веществам.

Наконец, при очень высоких давлениях (230 кбар) установлен переход S в металлическую модификацию (David, Hamann, 1958).

Из двух менее известных низкотемпературных модификаций селена — α-Se (красный селен) и β-Se (темно-красный селен) последний по своей структуре аналогичен β-S. Наибольшей же известностью пользуется серый или металлический Se I гексагональной сингонии. Его структура состоит из зигзагообразных цепочек Se_n (см. рис. 53a). Его структура состоит из зигзагообразных цепочек Se_n (см. рис. 53a), вытянутых вдоль оси с и уложенных плотнейшим образом так, что выступы одной молекулы входят в углубление другой. Расстояние Se—Se в цепочках равно 2,32 Å (угол Se—Se—Se=105°); Se—Se в разных молекулах — 3,4 Å.

В. В. Евдокимова (1966) указывает на существование еще двух модификаций, образующихся при высоком давлении, — Se II и Se III, для которых она предполагает структуры типа мышьяка и металлического полония соответственно.

Наиболее известный, устойчивый при обычных условиях металлический теллур (Te I) имеет структуру типа металлического селена с большими параметрами элементарной ячейки и более высоким отношением c/a (см. табл. 33). Для него расстояние Te—Te в цепочечных молекулах равно 2,86 Å (угол Te—Te—Te=102°), между цепочками — 3,74 Å.

Параметры (свойства)	S					Te			
	α	β	γ	ε	Ромб. с.	Пластическая	Пурпурная	Металлическая	
Структура	Ромб. с. — D_{2h}^{24}	Мон. с. — C_{2h}^{52}	Мон. с. S_8	Ромбоздрическая — C_2^3	Ромб. с.				
Молекулы	S_8	S_8		S_0	S_{12}	S_n	S_2		
$a, \text{Å}$	10,4646	10,90		6,451	Выделяется из аморфной серы, так как не растворяется в CS_2	Получается охлаждением расплава в воде	Получается охлаждением расплава в жидком азоте		
$b, \text{Å}$	12,8660	10,96							
$c, \text{Å}$	24,4860	11,02		$\alpha = 115^\circ 20'$					
T, K	$< 368,5$	$\beta = 86^\circ 16'$							
$P, \text{кбар}$		$> 368,5$							
$\rho, \text{г/см}^3$	1,96(298,5K)	2,05—2,07		2,21					230

* β -Se под действием света переходит в металлический Se, проводящий электричество; после экспонирования происходит обратный переход металлического Se в β -Se. Этот эффект используется в селеновых фотосопротивлениях.

Se в β -Se. Этот эффект используется в селеновых фотосопротивлениях.

типа As и металлического полония соответственно.

*** В. В. Евдокимова (1966) указывает иные модификации высокого давления для Te, а именно: Te II, образующийся при 15 кбар, имеющий ромбоздрическую структуру типа As со слоями $(Te_2)_\infty$, Te III, появляющийся при 45 кбар — для него В. В. Евдокимова предполагает структуру металлического полония.

Валентные углы и межатомные расстояния у SeI, TeI и α -Po

Вещество	Валентный угол	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	r_2/r_1
Se I	$102^\circ 50'$	2,374	3,426	1,443
Te I	$101^\circ 46'$	2,878	3,451	1,199
α -Po	90°	3,359	3,359	1,000

Кроме того, у Te известен ряд модификаций высокого давления, сведения по которым у разных авторов различны. Так, Т. В. Андреева и другие (1976) указывают три модификации высокого давления: одну гексагональную — Te II (переход при 15 кбар) и две ромбоздрических — Te II (30 кбар) и Te IV (115 кбар), отмечая для Te III структуру типа As. В. В. Евдокимова (1966) приводит фазовую диаграмму с двумя модификациями теллура — Te II (15 кбар) с ромбоздрической структурой типа As и Te III (45 кбар), для которого В. В. Евдокимова предлагает структуру типа металлического полония.

Таким образом, тенденция в изменении структур рассмотренных веществ сводится к следующему:

1. С увеличением Z уменьшается роль полиморфных модификаций с моноклинной сингонией, состоящих из островных молекул, и возрастает роль гексагональных модификаций, состоящих из бесконечных цепочечных молекул*. Так, для серы моноклинная модификация — β -S достаточно устойчива, для селена — β -Se является уже редкой модификацией, для получения которой надо применять особые меры предосторожности. У Te подобная модификация вовсе не установлена.

Напротив, гексагональная модификация серы — так называемая пластическая сера, крайне неустойчива и получается лишь в особых условиях (Ахметов, 1975). Для селена гексагональная модификация не только устойчива, но и наиболее обычна, для теллура она является основной.

Дальнейшее увеличение Z приводит к металлической структуре α -Po, которую можно рассматривать как представленную объемной молекулой из бесконечно большого числа атомов, что выражается в уменьшении валентного угла в ряду $SeI \rightarrow TeI \rightarrow \alpha$ -Po вплоть до 90° у α -Po и в уменьшении отношений межатомных расстояний между цепочечными молекулами и внутри них (табл. 34)**.

Таким образом, отмеченную закономерность можно выразить как увеличение степени конденсации атомов в молекулах по мере увеличения атомного номера элемента.

2. Аналогичные изменения наблюдаются и в полиморфизме с увеличением давления, что четко видно на примере Se и особенно Te.

Простые вещества Va-подгруппы (без N₂)

Кристаллические вещества рассматриваемых элементов известны также в виде большого числа полиморфных модификаций (табл. 35).

Из всех известных полиморфных модификаций фосфора целесообразно специально остановиться на четырех*** — желтом, черном (PI), ромбоздрическом**** (PII) и кубическом фосфоре (PIII).

Исследование структуры желтого фосфора сопряжено с большими трудностями, поскольку он разлагается под действием рентгеновских лучей, переходя в аморфную модификацию — так называемый красный фосфор. Пока установлено, что структура белого фосфора

* Для серы проявляются лишь зачатки подобной цепочечной структуры в пластической ее модификации.

** Данные приведены по Г. Кребсу (1971).

*** Подробное описание своеобразной трубчато-слоистой структуры еще одной модификации — фосфора Гитторфа — можно найти у Г. Кребса (1971).

**** Следует иметь в виду, что ромбоздрический фосфор часто путают с черным.

Полиморфные модификации

Параметры (свойство)	Р					
	Желтый	Р I (черный)	Р II	Р III	Желтый	
Структура	Куб. с. T_d^3	Ромб. с. — $-D_{2h}^{18}$	Триг. с. — $-D_{3d}^{5/2}$	Куб. с.	Куб. с. — $-T_d^3$	Ромб. с.
Молекулы	P_4	$(P_2)_\infty$	$(P_2)_\infty$		As_4	
$a, \text{Å}$	18,51	3,31	3,524	2,377		3,63
$b, \text{Å}$		4,38				4,45
$c, \text{Å}$		10,50				10,96
α			$57^\circ 15'$			
$P, \text{кбар}$		< 50	> 50	> 124		
$\rho, \text{г/см}^3$	1,828	2,69	3,56	3,83	1,97	

* Для Вi известны также модификации высокого давления Вi II, Вi III и Вi IV, недостаточно изменения структур с давлением, в частности у элементов Va-подгруппы, считает что изменение митивный куб (Вi II) → ПГУ (Вi III) — ОЦК (Вi IV) → ПКУ (Вi V).

состоит из молекул P_4 (см. рис. 53, в) с расстоянием $P-P=2,21 \text{ Å}$ и углом связи $\sim 60^\circ$.

Структура черного фосфора РI состоит из двойных гофрированных слоев $(P_2)_\infty$ (см. рис. 53, г), уложенных перпендикулярно оси с кристалла плотнейшим образом. Кратчайшее расстояние $P-P$ в таком слое равно $2,224 \text{ Å}$, между атомами разных уровней слоя — $2,244 \text{ Å}$, между атомами одного уровня, но не ближайшими, — $3,314 \text{ Å}$; кратчайшее расстояние $P-P$ между слоями — $3,592 \text{ Å}$.

Ромбоэдрический фосфор РII, получающийся при высоком давлении (Jamieson, 1963a), имеет структуру, которую можно представить состоящей из гофрированных шестичленных колец, образующих сетки (слои), уложенные перпендикулярно оси с плотнейшим образом. Кратчайшие расстояния $P-P$ в слоях этой модификации составляют $2,13 \text{ Å}$ (угол связи $104^\circ 30'$), между слоями — $3,27 \text{ Å}$.

При еще более высоком давлении (124 кбар) получена модификация фосфора кубической сингонии с примитивной кубической ячейкой и параметром $a=2,377 \text{ Å}$ (Jamieson, 1963a).

Для мышьяка наиболее устойчивой и известной модификацией является так называемый серый или металлический мышьяк — As I изоструктурный с ромбоэдрическим фосфором РII. Расстояние As—As в слоях этой модификации составляет $2,51 \text{ Å}$ (валентный угол 97°), между слоями — $3,15 \text{ Å}$.

Кроме того, известен желтый мышьяк, структура которого аналогична структуре желтого фосфора и состоит из молекул As_4 , и ромбическая модификация мышьяка (см. табл. 35). Данных по свойствам и условиям их получения недостаточно.

При высоком давлении (90—100 кбар) As I переходит в As II, для которого В. В. Евдокимова (1966) считает наиболее вероятной кубическую примитивную структуру.

Для сурьмы наиболее известна и устойчива ромбоэдрическая модификация — Sb I. Для нее определены расстояния Sb—Sb в слоях $2,908 \text{ Å}$ (валентный угол $95^\circ 35'$), между слоями — $3,355 \text{ Å}$.

Таблица 35

As		Sb			Bi	
As I	As II	Sb I	Sb II	Sb III	Bi I	Bi V*
Триг. с. — $-D_{3d}^{5/2}$ $(As_2)_\infty$	Куб. с. (?)	Триг. с. — $-D_{3d}^{5/2}$ $(Sb_2)_\infty$	Куб. с.	Гекс. с. (ПГУ)	Триг. с. — $-D_{3d}^{5/2}$ $(Bi_2)_\infty$	Куб. с. (ПКУ?)
4,131		4,5067	2,96	3,33	4,7459	3,80
$54^\circ 10'$		$57^\circ 06'$		$5,27$ $c/a=1,58$	$57^\circ 14,2'$	
	90—100		50	90		50
$5,72(293^\circ K)$		6,69			9,80	

изученные в структурном отношении: В. В. Евдокимова (1966), опираясь на общие закономерности структур Вi с давлением должно отвечать ряду: ромбоэдрическая структура типа As (Вi I) → при-

При высоком давлении установлены еще две модификации — Sb II и Sb III с кубической примитивной структурой и плотнейшей гексагональной упаковкой соответственно.

Ромбоэдрическую структуру имеет и устойчивый при обычных условиях металлический висмут — Вi I. Расстояние Вi—Вi в слоях этой структуры равно $3,071 \text{ Å}$ (валентный угол $95^\circ 29'$), между слоями — $3,529 \text{ Å}$. Известно и большое число модификаций висмута, возникающих при высоком давлении — Вi II, Вi III, Вi IV и Вi V. Из них Вi V имеет кубическую сингонию с параметром ячейки $a=3,800 \text{ Å}$ (Schaufelberger, a. a, 1973); В. В. Евдокимова считает, что эта структура должна быть ПКУ.

Сопоставляя структуры рассмотренных веществ элементов Va-подгруппы, можно сделать следующие выводы. Общая тенденция изменения структур с увеличением Z проявляется в переходе от устойчивых островных структур типа желтого фосфора к структурам из бесконечных молекулярных слоев, типичных для одной из модификаций фосфора, возникающей при высоком давлении (ромбоэдрический фосфор) и обычных для As, Sb и Вi.

Закономерности структурных изменений рассмотренных веществ под давлением очень хорошо отражены В. В. Евдокимовой (1966), которая по этому поводу писала: «Самым замечательным оказывается то обстоятельство, что последовательность в смене кристаллических структур полиморфных модификаций тоже (как и в подгруппе VIa. — А. Г.) оказывается общей: орторомбическая решетка с одной центрированной гранью (черный фосфор РI) → ромбоэдрическая * типа А7 (РII, As, Sb, Вi) → куб примитивный (РIII, As II?, Sb II, Вi II?) → гексагональная плотноупакованная типа А3 (Sb III, Вi III?) → гранецентрированная кубическая типа А1 (ВiV). В соответствии с такой последовательностью структур наблюдается увеличение координационного числа при упаковке атомов, т. е. с ростом давления атом получает все более тесное окружение соседними атомами

* В работу В. В. Евдокимовой вкралась опечатка и вместо «ромбоэдрическая», написано «ромбическая»; тип А7 — это структура металлического As.

Таблица 36
Валентные углы и межатомные расстояния простых веществ IVa-подгруппы с ромбоэдрической структурой типа As и ПУ-структурой

Вещество	Валентный угол	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	r_2/r_1
P II	104°30'	2,13	3,27	1,53
As I	97°	2,51	3,15	1,25
Sb I	95°35'	2,908	3,355	1,154
Bi I	95°29'	3,071	3,529	1,149
P III	90°	2,377	2,377	1
Sb II	90°	2,96	2,96	1

таковым в слоях. Под давлением происходит переход в металлические структуры, в которых валентный угол равен 90°, а отношение $r_2/r_1 = 1$ (табл. 36).

Простые вещества IVa-подгруппы

Наконец, следует остановиться на структуре такого молекулярного кристалла, как графит, основных полиморфных превращениях углерода и общих закономерностях полиморфизма, элементов IVa-подгруппы. Три первых элемента этой подгруппы — C, Si и Ge находятся в секторе V графика зависимости между F и $r_{орб}$ (см. рис. 30), тогда как Sn (β -Sn) и Pb попадают в металлы. Все эти три элемента известны в виде простых веществ со структурой типа алмаза, кристаллы которых могут рассматриваться как бесконечно большие объемно-конденсированные молекулы с ковалентной связью между атомами. Именно по этой причине они описывались выше как примеры типичных ковалентных гомодесмических кристаллов. В то же время, если для Si и Ge кристаллы со структурой алмаза устойчивы при обычных условиях, то для углерода алмаз является фазой высокого давления. Устойчивой же в обычных условиях полиморфной модификацией углерода является графит.

Графит имеет слоистую структуру. Слои слабоволнистые, почти плоские, состоят из шестичленных колец атомов C. Расстояние C—C в пределах слоя 1,42 Å, между слоями — 3,44 Å. В обычном графите слои, укладываемые в структуре перпендикулярно ее оси c , смещены относительно друг друга так, что под шестигульной пустотой одного из них лежит вершина шестигульника другого слоя. Такая структура называется двуслойной с последовательностью слоев... AB... Она характерна для наиболее распространенного графита, имеющего гексагональную сингонию (политип 2H). Известен ряд политипов. Наиболее обычен из них трехслойный политип с последовательностью слоев... ABC..., в котором третий слой отличается от первого поворотом вокруг гексагональной оси на 180° — ромбоэдрический (тригональный) графит (3R).

При давлении выше ~40 кбар в качестве устойчивой фазы на смену графиту приходит алмаз*. При еще более высоких давлениях, около 700—900 кбар (Wentorf, 1974), алмаз переходит в полиморфную модификацию с металлической проводимостью.

Таким образом, общий ряд полиморфизма превращений углерода под давлением имеет вид: графит → алмаз → металлическая фаза.

* Известен также вюрцитоподобный политип — лонсдэлент и еще одна гексагональная фаза высокого давления — чаонт.

(к. ч.: 3→6→12) (с. 117). Именно подмеченная В. В. Евдокимовой закономерность позволила ей наметить ряд структурных изменений для Bi, приведенных в примечаниях к табл. 35.

Увеличение Z в изо-структурных кристаллах простых веществ Va-подгруппы со структурой типа As приводит к уменьшению угла связи и отношения межатомных расстояний между слоями к

переход в металлические

Переход под давлением в фазу с металлической проводимостью установлен также при 195—200 и 120—125 кбар для Si и Ge соответственно (Minomura, Drickamer, 1962). Эти фазы имеют структуру β -Sn (Jamieson, 1963). Поэтому наиболее вероятной структурой проводящей модификации углерода представляется структура типа β -Sn (Евдокимова, 1966).

Все это позволяет наметить общую картину изменения структур простых веществ IVa-подгруппы, включая данные для Pb (Klement, 1963), в следующем виде:

Увеличение n (или Z)	Элемент	Увеличение P
		Структурный тип модификации
	C	графит → алмаз → β -Sn (?)
	Si	алмаз → β -Sn
	Ge	алмаз → β -Sn
	Sn	алмаз → β -Sn → β -Sn II (тетр. ~ ОЦК) (α -Sn)
	Pb	ПКУ → ПГУ (?)

Из всего материала, приведенного выше, вытекают следующие общие правила изменения структур по мере изменения свойств атомов и физико-химических условий.

1. Переход от благородных газов к элементам VIIa → Va-подгрупп, отвечающий в каждом из периодов для элементов VIIa → Va-подгрупп уменьшению ЭО, сопровождается увеличением степени конденсации атомов в молекулах кристаллических простых веществ. Логическим завершением этого явления можно считать появление простых веществ IVa-подгруппы с тетраэдрической структурой типа алмаза, образующих объемные молекулы — кристаллы с бесконечно большим числом атомов.

2. В пределах отдельных подгрупп переход от элементов с высокой ЭО (находящихся вверху Системы) к элементам со все более низкими значениями ЭО (внизу Системы) сопровождается увеличением степени конденсации атомов в молекулах. Логическим завершением этого является появление по мере роста Z в отдельных подгруппах вместо молекулярных кристаллов неметаллов или полуметаллов металлических кристаллов (Po; β -Sn). Исключение составляют лишь благородные газы.

3. Структурные изменения отдельных простых веществ под давлением отвечают увеличению степени конденсации атомов в молекулах по мере увеличения давления.

Два последних правила, по существу, сформулированы В. В. Евдокимовой (1966), первое же является достаточно известным. Обобщая все три правила, можно сделать следующий вывод: степень конденсации атомов в молекулах неметаллических и полуметаллических простых веществ растет по мере уменьшения ЭО элемента (справа налево в пределах периодов и сверху вниз в группах) или повышения давления.

Кроме того, следует особо подчеркнуть, что в молекулярных кристаллах простых веществ проявляется тенденция к построению структур по типу плотнейших упаковок, когда выступы одних молекул или элементов структуры входят в углубление других, что является общим принципом формирования структур молекулярных кристаллов и на что большое внимание обращает А. И. Китайгородский (1971).

§ 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

По свойствам молекулярных кристаллов простых веществ данных значительно меньше, чем по их кристаллической структуре — они известны в основном для модификаций, устойчивых при обычных условиях или непосредственно перед плавлением, сопоставлением которых и приходится пока ограничиться. Из различных свойств веществ для понимания основных вопросов кристаллохимии наибольшее значение имеют температуры и энтальпии плавления и кипения, параметры тройной точки равновесия твердое тело + расплав + газ (табл. 37), т. е. свойства, непосредственно зависящие от характера связи, ее силы.

Сопоставление температур плавления молекулярных кристаллов простых веществ с номером периода, т. е. с главным квантовым числом атомов (или с их атомным номером) (рис. 54), показывает, что зависимости в различных подгруппах элементов носят различный характер. Так, для элементов VIIA- и VIIA-подгрупп они выражаются непрерывно поднимающимися вверх ломаными с близкими к прямым отрезкам на участках Ar—Kr—Xe и Cl₂—Br₂—I₂. Перегибы вниз до этих участков (к Ne и F₂ в VIIA- и VIIA-подгруппах соответственно)

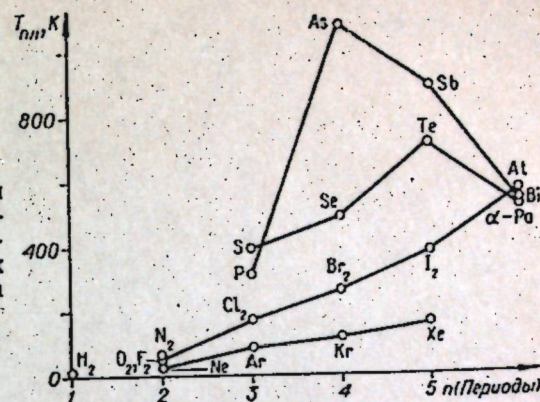
Таблица 37

Свойства молекулярных кристаллов простых веществ

Вещества	$T_{пл}, K$	$T_{возг}, K$	$(T_{возг}-T_{пл}), K$	$-\Delta H_{пл},$ кал/моль	$-\Delta H_{возг},$ кал/моль	$\Delta S_{пл}$	Тройная точка		
							T, K	P	
								мм рт. ст.	атм
Простые вещества элементов, попадающих в сектор I									
γ -He		4,215		5,0	1500		3,15		141
Ne	24,555	27,102	2,547	81	440	3,30	24,57	323,5	
Ar	83,78	87,29	3,51	281	1558	3,35	83,78	516,8	
Kr	115,76	119,78	4,02	391	2158	3,38	115,95	549	
Xe	161,3	165,04	4,01	548,5	3020	3,40	161,36	611	
β -H ₂	13,95			28,0	216	2,01			
β -N ₂	63,148	77,348	14,2	172	1340	2,72	63,136	94,01	
Простые вещества элементов, попадающих в сектор II									
γ -O ₂	54,361	90,188	35,827	106,3	1630	1,955	154,16		49,71
β -F ₂	53,0	85,2	32,2	122	1560	2,302	144		55
Cl ₂	172,16	239,1	66,94	1531	4880	8,893	129		76,1
Br ₂	265,95	331,4	65,45	2520	7450	9,475	584		102
I ₂	386,8	456,0	69,2	3770	14 880	9,747	826		116
(At)	575,0	607,0	32,0	5700	21 600	9,913			
Простые вещества элементов, попадающих в сектор III									
β -S	392,0	717,824	325,824	337,0	56 910	0,860			
Se I	490,0	930,0	440,0	1300	49 400	2,653			
Te I	723,0	1285,0	562,0	4180	39 600	5,781			
(α -Po)	527,0	1235,0	708,0	3000	34 450	5,692			
Простые вещества элементов, попадающих в сектор V									
Желтый P	317,4	548,0	230,6	150,0	14 100	0,473			
As I	1090	885		6620,0	38 500	6,073			
	(35,8 атм)								
Sb I	903,89	1898,0	994,1	4880,0	49 200	5,399			
Bi I	544,592	1830,0	1285,4	2730,0	52 830	5,013			

Примечания. 1. Секторы I—III, V см. на рис. 30. 2. В скобках — металлические простые вещества, свойства которых полезны для соответствующих сопоставлений.

Рис. 54. Зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) молекулярных кристаллов простых веществ от главного квантового числа (n) внешних (валентных) электронов (номера периода).



скорее всего связаны с отсутствием шринк- и шелл-аналогов в парах Ne—Ar и F—Cl, о чем не раз говорилось выше, хотя в случае F₂ его можно связывать и с существенно иной структурой кристаллов F₂ по сравнению с Cl₂, Br₂ и I₂. Более резкий подъем ломаной зависимости $T_{пл}$ от номера периода на участке I₂—At следует связывать с различием структур этих простых веществ, хотя исходя из подобных представлений можно было бы ожидать более существенных различий между I₂ и At так как структура последнего является по характеру связи полуметаллической или даже металлической.

Интересно отметить, что точка для O₂ на рассматриваемом графике практически совпадает с F₂, а H₂ — лежит ниже Ne на продолжении ломаной, связывающей благородные газы. Такое положение точек O₂ и H₂ вполне согласуется со сделанным выше объединением кристаллического H₂ с кристаллами благородных газов, а O₂ — с кристаллами галогенов. В то же время N₂, объединяемый в одну группу с H₂ и благородными газами, на этом графике оказывается в несколько аномальном положении — заметно выше не только Ne, но также выше O₂ и F₂.

Зависимости $T_{пл}$ от номера периода для неметаллических и полуметаллических простых веществ Va- и VIA-подгрупп выражаются ломаными с максимумом на элементе 4-го (As) и 5-го (Te) периода соответственно. Подобные особенности можно объяснить для элементов Va-подгруппы существенной разницей в структурах желтого P и ромбоэдрических As, Sb и Bi. Обратный ход зависимости $T_{пл}$ — n на участке As—Sb—Bi, можно связать с увеличением в этом направлении степени металлических свойств соответствующих простых веществ.

Аналогично объясняется и ломаная элементов VIA-подгруппы, у которой менее резко выражается разница в $T_{пл}$ между S и Se по сравнению с парой P—As. В то же время обратный ход зависимости $T_{пл}$ от n на участке Te—Po можно связать с переходом от полуметалла Te к металлу Po.

Рассмотрение графика зависимости $-\Delta H_{пл}$ — n (рис. 55, а) показывает, что эти зависимости симбатны с зависимостями $T_{пл}$ от n . Поэтому все объяснения, сделанные при рассмотрении последних, сохраняют свою силу и в этом случае.

Практически то же можно сказать и о графике изменения энтропии плавления $-\Delta S_{пл}$ от n (рис. 55, б). При этом особо следует отметить очень низкие величины $\Delta S_{пл}$ у P и S, достаточно низкие у O₂, F₂, N₂, благородных газов, селена, что говорит об относительно небольших перестройках в упаковке (небольших изменениях КЧ) при плавлении соответствующих веществ. Напротив, энтропии плавления велики у полуметаллов — As, Sb, Bi и Te, а также металлов этих веществ, природы их химической связи.

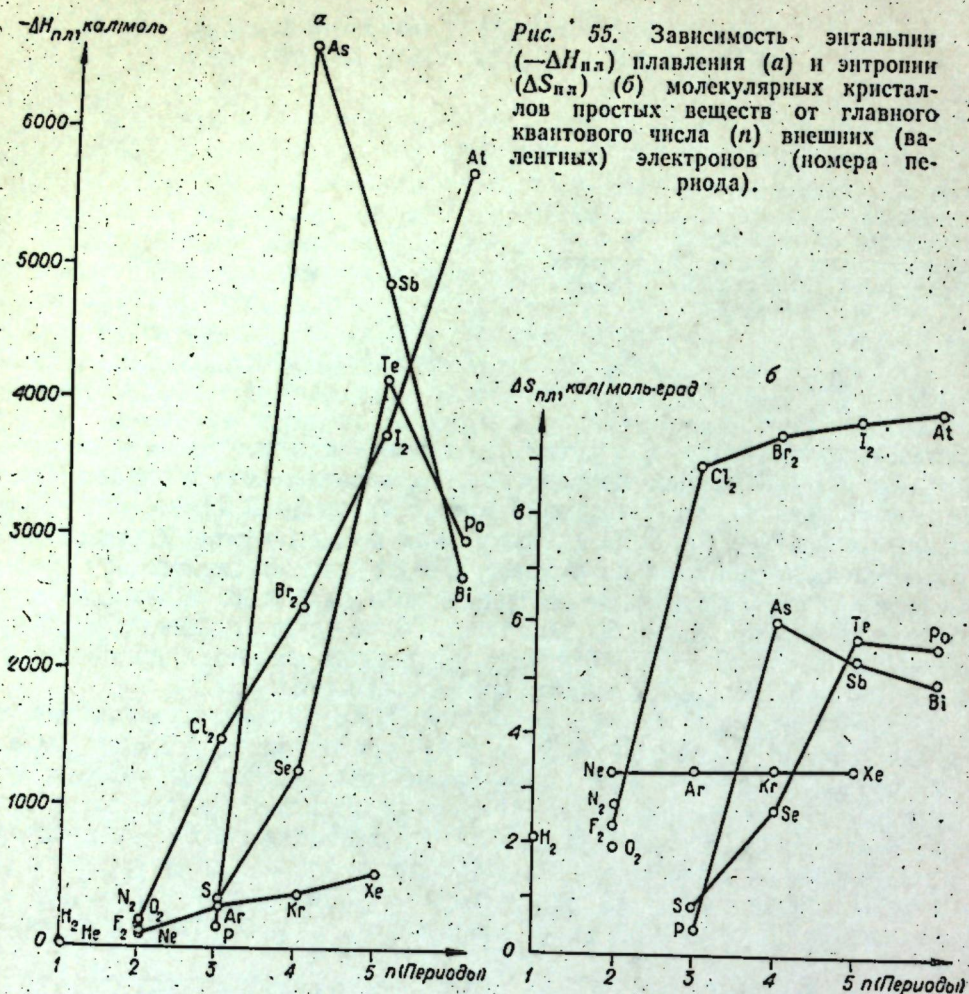


Рис. 55. Зависимость энтальпии ($-\Delta H_{пл}$) плавления (а) и энтропии ($\Delta S_{пл}$) (б) молекулярных кристаллов простых веществ от главного квантового числа (n) внешних (валентных) электронов (номера периода).

Наибольшие величины $\Delta S_{пл}$ отвечают кристаллам галогенов и At*, при плавлении которых должны происходить наиболее существенные изменения КЧ и типа химической связи.

Следует отметить, что по этой характеристике Po и At приближаются к неметаллам и полуметаллам и существенно отличаются от типичных металлов, имеющих значительно более низкие величины $\Delta S_{пл}$ (см. с. 143).

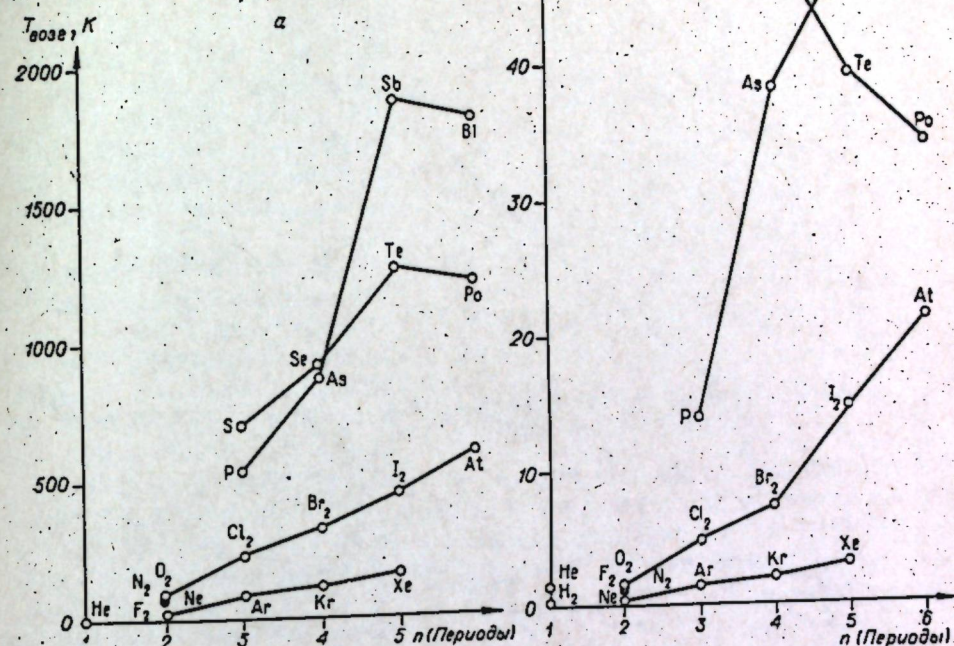
Несколько иной вид имеют графики зависимости $T_{возг}$ и $-\Delta H_{возг}$ от n (рис. 56). На них эти зависимости для элементов VIIA- и VIA-подгрупп симбатны таковым на только что рассмотренных графиках и наиболее заметным является, пожалуй, отклонение точки Br_2 на графике $-\Delta H_{возг} - n$ несколько книзу против ожидаемого.

Ломаная зависимости $T_{возг}$ от n для S, Se, Te и Po также симбатна с ломаной зависимости $T_{пл}$ и $-\Delta H_{пл}$ этих элементов от n . В то же время зависимость $-\Delta H_{возг}$ от n для этих элементов носит существенно иной характер — все точки укладываются в этом случае на ломаную обратной зависимости $-\Delta H_{возг}$ от n (см. рис. 56, б), причем S, Se и Te в масштабе графика оказываются почти на прямой.

Иной характер имеет рассматриваемая зависимость и для элементов VA-подгруппы — P, As, Sb и Bi. В этом случае нет максимума на As, как это было на графиках $T_{пл} - n$, $-\Delta H_{пл} - n$ и $\Delta S_{пл} - n$.

* At и в этом случае, как и двух предыдущих оказывается на продолжении зависимости $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$, а не отклоняется вниз, как это имеет место в случае Bi и Po, что говорит скорее в пользу его полуметаллического, а не металлического характера.

Рис. 56. Зависимость температуры возгонки ($T_{возг}$) (а) и теплоты возгонки ($-\Delta H_{возг}$) (б) молекулярных кристаллов простых веществ от главного квантового числа (n) внешних (валентных) электронов (номера периода).



(см. рис. 55); зависимость $T_{возг} - n$ выражается ломаной с максимумом на Sb, а $-\Delta H_{возг} - n$ — непрерывно восходящей ломаной, с небольшим перегибом вниз на участке As—Sb и еще большим на Sb—Bi.

Интересные результаты получаются при сопоставлении разности $T_{возг} - T_{пл}$ (рис. 57). Эта разность очень мала для простых веществ VIIA- и VIIA-подгрупп, значительно больше для веществ VIA-подгруппы и еще выше для последних элементов VA-подгруппы — Sb и Bi. Для благородных газов она практически линейно увеличивается с ростом n , хотя увеличение и крайне мало. У элементов VIIA-подгруппы наблюдается заметное увеличение этой разности при переходе от F_2 к Cl_2 , почти постоянная ее величина на участке $Cl_2 - Br_2 - I_2$ и заметное падение к At.

Разность $T_{возг} - T_{пл}$ для O_2 очень близка к F_2 , а N_2 — к Ne, что находится в соответствии с близостью этих элементов по величинам F и $r_{орб}$ и присутствию их в одних и тех же секторах соответствующего графика (см. рис. 30).

У остальных веществ VIA-подгруппы эта разность заметно увеличивается с ростом n , что выражается в масштабе графика зависимостью, близкой к прямой с крутым положительным наклоном.

Из-за отсутствия данных для As полную картину зависимости разности $T_{возг} - T_{пл}$ от n для оставшихся простых веществ VA-подгруппы P, Sb и Bi получить невозможно. Однако если допустить, что она так же, как в случае VIA-подгруппы должна выражаться восходящей ломаной, то такая зависимость будет в этом случае близка к прямой с еще более крутым, чем у VIA-элементов, положительным наклоном.

Данные по температурам и давлениям для тройных точек ограничиваются благородными газами, галогенами, N_2 и O_2 . Их сопоставление (рис. 58) показывает, что зависимость между T и P для благо-

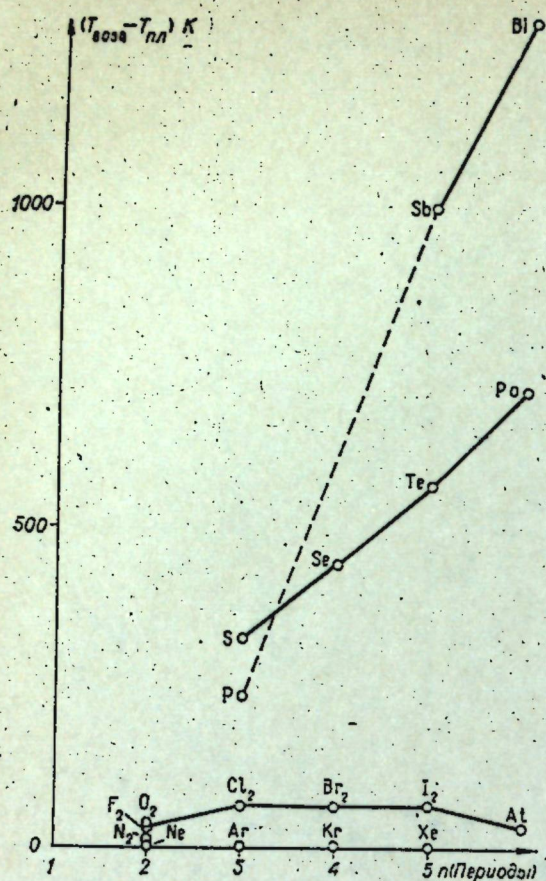


Рис. 57. Зависимость разности температур возгонки и плавления ($T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$) молекулярных кристаллов простых веществ от главного квантового числа (n) внешних (валентных) электронов (номера периода).

этого правила есть и ряд исключений. Практически постоянными исключениями являются Р и As; по энтальпии плавления к исключениям присоединяется также Se. Величина энтропии плавления изменяется гораздо сложнее и не подчиняется сказанному.

3. В изоструктурных молекулярных кристаллах простых веществ увеличение n вызывает чаще повышение их $T_{\text{пл}}$, $-\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$, $T_{\text{возг}}$, разности $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ (для веществ VIIA- и VIIA-подгрупп это повышение очень невелико), $-\Delta H_{\text{возг}}$ положения тройных точек. Исключениями являются лишь полуметаллические простые вещества Va-подгруппы — As, Sb и Bi. Для них по мере увеличения n наблюдается близкое к линейному и весьма существенное не повышение, а падение $T_{\text{пл}}$, $-\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$, ломаная $T_{\text{возг}} - n$ с максимумом на Sb и заметным падением от Sb к Bi. Кроме того, по обратной зависимости $-\Delta H_{\text{возг}}$ от n к исключениям относятся вещества VIA-подгруппы — Se и Te, оказывающиеся к тому же почти на одной круто нисходящей прямой с S и Po.

Все это говорит об усилении связи между молекулами в изоструктурных молекулярных кристаллах простых веществ по мере роста n их атомов, т. е. по мере уменьшения ЭО последних. Это можно связать с постепенным увеличением в указанном направлении степени металличности связи в молекулярных кристаллах. В пользу подобного вывода свидетельствует не только переход к объемно-конденсированным структурам веществ с металлическими свойствами, таким как Po и At

родных газов выражается восходящей ломаной с перегибом на Ag и близким к линейному участком Ag $\rightarrow$ Kr $\rightarrow$ Xe. В случае галогенов и O_2 эта зависимость отличается минимумом на Cl_2 , причем точка F_2 оказывается практически на прямой $O_2 - Cl_2$ с небольшим отрицательным наклоном. В то же время точки для $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ попадают практически на прямую с крутым положительным наклоном.

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Термодинамические свойства простых веществ элементов одной и той же подгруппы существенно зависят от структуры вещества; для изоструктурных веществ изменение термодинамических свойств с ростом n (или Z) происходит по зависимостям, близким к линейным.

2. По мере повышения степени конденсации атомов в молекулах происходит в целом повышение $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{возг}}$, $-\Delta H_{\text{пл}}$, $-\Delta H_{\text{возг}}$, разности $T_{\text{возг}} - T_{\text{пл}}$ веществ, хотя из

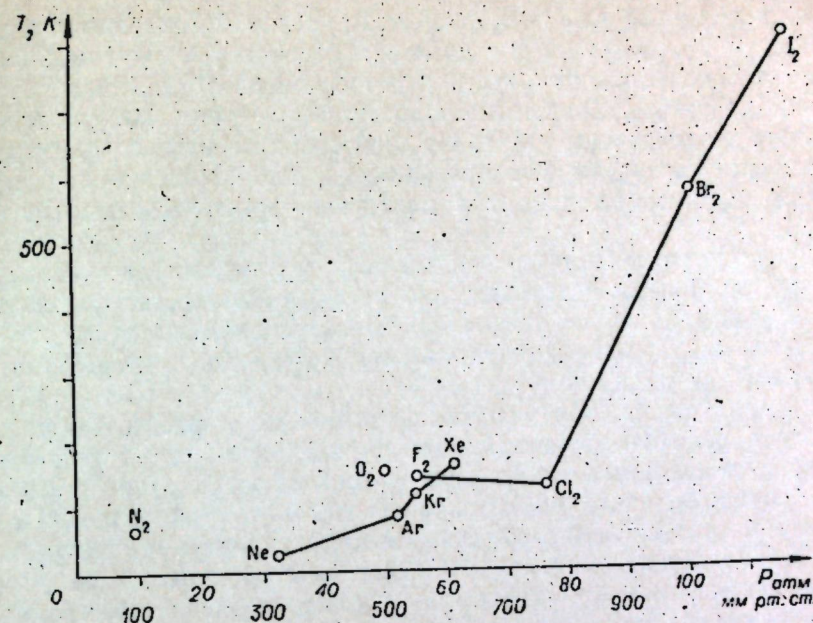


Рис. 58. Зависимость между температурой (T) и давлением (P) тройных точек простых веществ VIIA- и VIIA-подгрупп.

в VIA- и VIIA-подгруппах, но и уменьшение ширины запрещенной зоны соответствующих простых веществ, происходящее параллельно с увеличением n (или Z) их атомов. Так, по величине ΔE (в эВ)* для элементов Va- и VIA-подгрупп наблюдаются следующие изменения:

Р красный (пленка)	As I (пленка)	Sb (поликристалл)
1,55	1,14	0,10—0,15
S	Se I (монокристалл)	Te (монокристалл)
2,6	2,03	0,32

Если к тому же учесть высокую металлическую проводимость Bi и небольшую величину ΔE у I_2 (1,83 для пленки), то сказанное не вызывает никаких сомнений.

§ 3. ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ — ОСТАТОЧНОЙ (ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ) СВЯЗИ

Химическая связь между молекулами, приводящая, в частности, к образованию молекулярных кристаллов, получила название остаточной или ван-дер-Ваальсовой связи.

Долгое время природа сил, связывающих молекулы друг с другом в молекулярных кристаллах, оставалась неясной. В самом деле, представляя жесткими, насыщенными ковалентные связи между атомами внутри молекул, невозможно было понять за счет чего подобные молекулы будут взаимодействовать друг с другом. Для объяснения этого явления Ф. Лондон (London, 1930) привлек представления о возникновении в отдельных молекулах флуктуирующих мультиплетных моментов, определяющихся мгновенным положением движущихся электронов**, «Мгновенное электрическое поле, связанное с этими моментами, приводит к появлению индуцированных мультипольных моментов в соседних атомах. Усредненное взаимодействие электрических момен-

* Величины ΔE приведены по Т. В. Андреевой и др. (1976) — значение для Р, S получены при ~ 0 К, для остальных веществ — при 293 К.

** Более подробное изложение подходов к пониманию остаточной связи, представлений Ф. Лондона и дальнейшего развития этой теории можно найти в работах Г. Маргенау (Margaу, 1939) и А. И. Китайгородского (1971).

тов исходного атома или молекулы с индуцированными моментами соседних ведет к появлению сил притяжения между частицами. Лондон показал, что подавляющая часть этого эффекта обусловлена внешними, наиболее рыхло связанными электронами — теми же, которые ответственны за дисперсию света. По этой причине эффект связи между нейтральными частицами был назван Лондоном *дисперсионным эффектом*. Этот термин общепринят в настоящее время» (Китайгородский, 1971, с. 161).

Рассматривая условия взаимодействия мультиплетных частиц друг с другом, Ф. Лондон установил, что оно быстро падает с расстоянием r . Так, для диполей его уменьшение пропорционально $\sim r^{-6}$, для взаимодействия квадруполь-квадруполь $\sim r^{-8}$ — r^{-10} ; еще значительно большее уменьшение для мультиполей.

Столь сильное ослабление остаточной связи с расстоянием позволяет понять основной кристаллохимический принцип формирования структур молекулярных кристаллов — укладка молекул по типу плотнейшей упаковки, когда даже сложные многоатомные молекулы типа цепочек или слоев укладываются «выступ в выемку» (Китайгородский, 1971). Именно таким образом достигается кратчайшее расстояние между атомами отдельных молекул, обеспечивающее максимальную прочность связи.

Наряду с силами притяжения между мультипольными молекулами взаимодействуют и силы отталкивания, закон изменения которых носит экспоненциальный характер.

Развивая представления Ф. Лондона, А. И. Китайгородский (1971) показал, что случаи взаимодействия сложных молекул друг с другом можно свести к случаю взаимодействия их отдельных атомов. Учитывая основной вклад в него диполь-дипольного взаимодействия и экспоненциальный характер сил отталкивания, А. И. Китайгородский для потенциала взаимодействия (ϕ) двух таких атомов — i и j , находящихся на расстоянии r_{ij} приводит формулу: $\phi_{ij} = -Ar_{ij}^{-6} + Be^{-\alpha r_{ij}}$, где A , B и α — константы, свои для каждого сорта атомов. А. И. Китайгородский обращает внимание на то, что эти константы невозможно пока рассчитать теоретически и, как правило, их подбирают в каждом из случаев эмпирически.

Остаточную (ван-дер-Ваальсову) связь можно интерпретировать и с иных, чисто квантово-химических, позиций (Кребс, 1971). В этом случае исходным пунктом для рассуждений является представление об атомах как системах, не имеющих определенных границ. Поэтому связь атомов друг с другом в молекулы отнюдь не исключает взаимодействия последних между собой, поскольку валентные электроны могут определенное время находиться и вне пределов направлений химической связи.

Сказанное поясним приводимыми Г. Кребсом (1971) примерами анализа остаточной связи в молекулярных кристаллах простых веществ, несколько упрощая теоретическую сторону вопроса и обращая большее внимание на объяснение с этих позиций важнейших свойств рассматриваемых кристаллов.

Если начать анализ остаточной связи с ромбоэдрических простых веществ Va -подгруппы — As, Sb и Bi, атомы которых имеют во внешней оболочке по пять ns^2np^3 -электронов, то естественно допустить, что взаимодействие этих атомов друг с другом приведет к неполному использованию всех валентных электронов, а в первую очередь лишь трех из них (np^3). Это связано с определенной устойчивостью укомплектованных ns^2 -орбиталей и наполовину заполненным строением np^3 -орбиталей. С этих позиций понятно КЧ атомов As, Sb и Bi в их ромбоэдрических модификациях и возникновение между ними σ -связей. В то же время валентный угол в этих веществах равен не 90° , как

это должно было бы быть в случае σ -связей только за счет p -орбиталей, имеющих ортогональную ориентировку относительно друг друга, а больше (см. с. 160), причем он увеличивается от Bi, Sb к As. Это можно объяснить частичным участием в связи s -электронов и ns^2 -орбиталей, или, пользуясь терминологией метода ВС, допустив частичную sp^3 -гибридизацию и возникновение гибридных ϕ -орбиталей. Квантово-механические расчеты, выполненные для структуры ромбоэдрического мышьяка, показали, что «участвующие в связи ϕ -орбитали внутри слоя имеют почти вдвое большие значения, чем в пространстве между слоями, что собственно и отвечает наличию σ -связей между атомами, принадлежащими слою. Тем не менее следует принять во внимание, что значения этих функций в пространстве между слоями отнюдь не обращаются в нуль. Поэтому каждая из функций ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 каждого атома может участвовать в образовании связей (хотя и более слабых) не только с тремя соседями этого атома из данного слоя, но и в противоположном направлении, с его другими соседями из второго соседнего слоя» (Кребс, 1971, с. 112).

Аналогично можно объяснить возникновение остаточной связи в структуре гексагональных Se и Te. В этом случае отдельные атомы, имеющие шесть ns^2np^4 -валентных электронов, способны образовывать по две σ -связи за счет валентных p -орбиталей. Однако валентный угол и в этом случае заметно больше прямого (см. с. 157), что заставляет допустить участие в связи не простых p -орбиталей, а гибридных ϕ -орбиталей, возникающих за счет частичной sp^3 -гибридизации. Расчет межатомного взаимодействия внутри и между молекулами (Кребс, 1971) и в этом случае указывает на вполне определенное значение электронной плотности между атомами отдельных цепочных молекул, хотя оно и значительно ниже, чем между атомами в пределах каждой из молекул.

Таким же путем можно объяснить образование связи между молекулами в структурах кристаллических галогенов.

Логическим завершением этого подхода будет объяснение структур кристаллических благородных газов, в которых с точки зрения образования связи нет преимуществ ни у одной из внешних p -орбиталей, отделенных от заполненных ns -орбиталей большим энергетическим зазором. Такой подход согласуется с представлениями об очень слабом обменном взаимодействии p -орбиталей, развиваемыми В. К. Григоровичем (1966, 1969, 1970) и использованными выше для объяснения генезиса ОЦК (III)-структур.

Таким образом, остаточная связь в молекулярных кристаллах простых веществ имеет не только дисперсионную, но и в значительной мере ковалентную природу, хотя она и заметно слабее ковалентной связи в пределах отдельных молекул.

Изложенные представления хорошо согласуются с характером изменения свойств молекулярных кристаллов, рассмотренным в предыдущем параграфе. Так, уменьшение ЭО элемента в пределах периода (переход от $VIIIa$ - к Va -подгруппе) происходит параллельно с уменьшением энергетической разницы между s - и p -орбиталями, т. е. отвечает переходу к атомам, для которых sp^3 -гибридизация становится все более и более энергетически выгодной. Поэтому температуры плавления и кипения, теплоты плавления и возгонки веществ в этом направлении, как правило, растут.

Изменение же этих свойств в пределах отдельных подгрупп можно понять лишь приняв, как и ранее, при рассмотрении гомодесмических кристаллов с ковалентной связью (см. с. 96), переходный ковалентно-металлический характер остаточной связи с увеличением степени металличности по мере увеличения Z (или номера периода — n) атомов. При этом увеличение степени металличности, выражающееся, в частности,

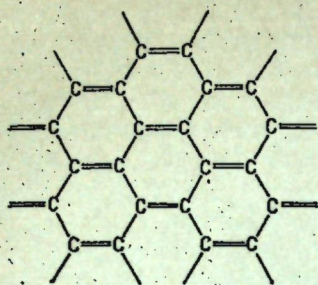


Рис. 59. Валентная схема связи атомов С в слоях графита.

в уменьшении ΔE , приводит к усилению остаточной связи. Картина резко меняется при переходе от молекулярных кристаллов, обладающих свойствами диэлектриков или полупроводников, к металлическим (Ров VIa-подгруппе) кристаллам элементов, находящихся внизу подгрупп. Последние отличаются значительным ослаблением связи и, уменьшением соответствующих термодинамических характеристик. Полуметаллическим характером остаточной связи в As, Sb и Bi, достигающей очень высокой степени металличности у Bi, который по проводимости относят к типичным металлам, можно объяснить аномальный ход зависи-

мости рассмотренных выше термодинамических величин от n .

В заключение следует остановиться на единственном представителе молекулярных кристаллов элементов IVa-подгруппы — графите. Химическая связь между атомами углерода в пределах каждого графитового слоя может быть понята в терминологии метода ВС, если принять ее кратность равной $1\frac{1}{3}$ и валентную схему, представленную на рис. 59.

При кратности связи $1\frac{1}{3}$ расстояние С—С в графите, равное $1,418\text{ \AA}$, находится в хорошем соответствии с расстоянием С—С при иной кратности связи (Кребс, 1971, с. 117). Подобное строение графитового слоя, в котором атомы С практически валентно насыщены, объясняет большое расстояние между слоями и легкое скольжение отдельных слоев относительно друг друга, объясняющее весьма совершенную спайность графита параллельно слоям и возможность использования графита, например, в качестве смазочного материала.

В то же время в пределах слоя связь атомов углерода по своей природе очень своеобразна — она обладает не только ковалентным характером, но обеспечивает и высокую электропроводность вдоль слоя, свидетельствующую о присутствии в графитовых слоях коллективизированных электронов. Этой же причиной объясняется черный цвет графита и полуметаллический его блеск. В то же время проводимость графита в направлении перпендикулярно его слоям меньше примерно в 10^5 раз, чем в слоях (Китаг, 1953).

Подводя итог, можно сказать, что остаточная связь в молекулярных кристаллах простых веществ имеет ковалентную природу и носит промежуточный характер. Ее проявление характерно для элементов с достаточно высокой электроотрицательностью, когда ограниченное число сильных направленных ковалентных связей оказывается выгоднее полной гибридизации или коллективизации орбиталей. Напротив, уменьшение ЭО элементов в пределах периодов приводит к переходу к гомодесмическим кристаллам с ковалентной связью, а затем и к металлическим кристаллам, причем те и другие могут рассматриваться как объемно-конденсированные молекулы из бесконечно большого числа атомов. Уменьшение ЭО элементов сверху вниз в пределах отдельных подгрупп приводит также к возрастанию степени конденсации атомов и в конечном счете к возникновению металлических кристаллов.

Приложение внешнего давления к молекулярным кристаллам простых веществ, достаточного для сближения атомов настолько, чтобы изменить характер взаимодействия их друг с другом, приводит к сокращению среднего межатомного расстояния, т. е. действует в том же направлении, что и уменьшение ЭО атомов в пределах периода, что приводит к появлению объемно-конденсированных фаз с гомодесмической ковалентной (алмаз) или металлической связью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Детальное сопоставление свойств атомов с их фундаментальными характеристиками — электронным строением и атомным номером позволило:

а) обнаружить эффект обратного экранирования, проявляющийся у атомов с кайносимметричными орбиталями, имеющими орбитальный радиус меньше, чем орбитали подоболочек со вторым квантовым числом на единицу меньше;

б) установить разные степени сходства и различия между свойствами элементов, выделив среди них группы, тип-, шелл- и шринк-аналоги;

в) разработать новые варианты Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, более полно отражающие главнейшие черты сходства и различий между элементами.

2. Все фактические данные, приведенные выше, касающиеся закономерностей изменения разнообразных свойств молекул и различных кристаллических веществ, подтверждают целесообразность предложенной систематики элементов в зависимости от особенностей электронного строения атомов и получают, таким образом, естественное объяснение.

3. Показано, что в качестве меры электроотрицательностей элементов следует прежде всего использовать энергетические характеристики $\gamma_{\text{орб}} = F/r_{\text{орб}}$ и $\gamma_{\text{орб}}^{n+} = I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$.

4. Переход в каждом из периодов Системы от Ia-элементов к их концу, т. е. слева направо, отвечает увеличению энергетических различий валентных орбиталей. В связи с этим намечается следующая схема изменения их взаимоотношений: перекрывание орбиталей → гибридизация орбиталей → неспособность к гибридизации из-за большой величины энергетической щели. Это, в свою очередь, приводит к изменению типа химической связи, что особенно четко наблюдается на простых веществах: металлы с перекрывающимися (коллективизированными) орбиталями и коллективизированными электронами → ковалентные кристаллы со структурой алмаза → молекулярные кристаллы. При этом у последних металлов каждого из периодов из-за большого влияния стремления к гибридизации орбиталей происходит искажение атомов и, как следствие, возникают ПГУ-структуры (Be, Zn, Cd).

5. Рассмотрение структур простых кристаллических веществ и условий их образования в зависимости от свойств атомов (определяющих тип химической связи), физико-химических условий показывает, что простые вещества в структурном отношении делятся на две неравные группы: 1) гомодесмические и 2) гетеродесмические кристаллы.

В гомодесмических кристаллах атомы связаны друг с другом либо ковалентной связью, как в простых веществах со структурой типа алмаза, либо металлической связью, как это имеет место в металлических кристаллах.

6. Ковалентная связь в веществах со структурой алмаза имеет металлочно-ковалентную природу. По мере увеличения степени ее металличности, происходящем параллельно с увеличением атомного номера, наблюдается сокращение ширины запрещенной зоны веществ. Однако их свойства сохраняют свой полупроводниковый характер. Дальнейшее увеличение Z приводит к скачкообразному переходу от ковалентной связи к металлической, что происходит при переходе $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \text{Pb}$. Скачкообразный переход от ковалентной связи к металлической, отличающийся образованием структур с более плотной упаковкой, наблюдается при повышении температуры (переход $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \beta\text{-Sn}$) и является правилом при повышении давления.

7. Сопоставление фактического материала по простым металлическим веществам позволило прийти к следующим важным выводам:

а) геометрически подобные структуры могут возникать при различном механизме металлической связи, предопределяющем свойства соответствующих металлов, и, в частности, возможность полиморфизма и его последовательность;

б) последовательность полиморфных переходов при повышении температуры, будучи сопоставленной относительно температур плавления, рассматриваемых для каждого металла как некоторая приведенная температура, может быть выражена обобщенным рядом $\text{ОЦК(II)} \rightarrow \text{ПГУ} \rightarrow \text{ПКУ} \rightarrow \text{ОЦК(III)}$. Последовательность полиморфизма под давлением обратна той, которая установлена при повышении температуры. В то же время у некоторых металлов отсутствуют полиморфные превращения и вплоть до плавления структуры их — ОЦК(I) , ОЦК(III) , ПГУ или ПКУ , не изменяются;

в) все установленные закономерности могут быть объяснены в рамках единой схемы принимающей: 1) направленный характер металлической связи и делокализацию ее лишь в некоторых крайних случаях возникновения резонансной связи; 2) возникновение связи как результата взаимодействия коллективизированных электронов с ограниченным числом валентных коллективизированных орбиталей каждого атома, имеющими определенную пространственную ориентировку; 3) число коллективизированных орбиталей, их тип зависят от валентности атомных остовов, которая, в свою очередь, определяется энергетическими барьерами потенциалов ионизации — близкими для разных металлов и уменьшающимися по мере роста номера периода;

г) говоря о металлической связи в простых веществах следует учитывать степень ее металличности, пропорциональную Z и возможность образования ковалентной компоненты связи, как это имеет место, например, в случае VIB -металлов, Ru , Rh , Os , Ir . В интерметаллидах, не рассматривавшихся в работе, дополнительное осложнение внесет необходимость учета и степени ионности связи, пропорциональной разности ЭО атомов.

8. Гетеродесмические кристаллы простых веществ являются молекулярными. Связь между молекулами осуществляется в них значительно более слабыми остаточными (ван-дер-Ваальсовыми) связями, имеющими в значительной степени ковалентную природу. Как и ковалентная связь в гомодесмических кристаллах, эта часть остаточной связи характеризуется определенной степенью металличности, увеличивающейся по мере роста Z . Увеличение степени металличности, так же как и в гомодесмических ковалентных кристаллах, уменьшает ΔE молекулярных кристаллов, делает их непрозрачными, а иногда и с металлическим блеском (Te), и, как правило, увеличивает силу остаточной связи.

9. Образование молекулярных, ковалентных или металлических кристаллов определяется свойствами атомов, их ЭО. При этом в пределах отдельных периодов по мере уменьшения ЭО происходит увели-

чение степени конденсации атомов, например, в следующей последовательности: кристаллы благородных газов (отдельные атомы) $\rightarrow$ кристаллы галогенов и O_2 (двухатомные молекулы) $\rightarrow$ кристаллы веществ VIA -подгруппы (многоатомные, островные или цепочечные молекулы; исключение O_2 , кристаллы которого относятся к предыдущему типу) $\rightarrow$ кристаллы веществ VA -подгруппы (островные и слоистые молекулы; исключение N_2 , попадающий из-за небольшого размера молекул N_2 в первую группу) $\rightarrow$ ковалентные кристаллы типа алмаза $\rightarrow$ металлы.

В целом аналогичные превращения (обычно с выпадением каких-то звеньев) наблюдаются в подгруппах по мере уменьшения ЭО атомов, т. е. при движении по Системе сверху вниз. В качестве примера можно привести простые вещества VIA -подгруппы: кислород (островная структура из молекул O_2) $\rightarrow$ сера (островная структура из S_8) $\rightarrow$ Se , Te (цепочечные структуры из Se_∞ и Te_∞) $\rightarrow$ $\alpha\text{-Po}$ (металл).

Степень конденсации атомов возрастает и под давлением, причем в общем случае намечается следующий общий ряд полиморфных переходов под давлением: молекулярные кристаллы (островные $\rightarrow$ цепочечные — слоистые) $\rightarrow$ кристаллы со структурой типа алмаза (не всегда) $\rightarrow$ металлические кристаллы.

Напротив, повышение температуры уменьшает степень конденсации атомов, что выражается, в частности, в обобщенном ряде полиморфных превращений металлов при повышении температуры.

Таким образом, рассматривая химическую связь в простых веществах, следует учитывать полигенность механизма ее образования, различие соответствующих теоретических схем, промежуточный металлочно-ковалентный характер ковалентной связи, возможность участия ковалентной компоненты в кристаллах с металлической связью.

ДОПОЛНЕНИЕ

При обсуждении рукописи, сданной в печать, с сотрудником кафедры минералогии геологического факультета МГУ Р. Ю. Орловым, последний обратил внимание автора на то, что «энергетические характеристики» правильнее называть «силовыми характеристиками», поскольку они имеют размерность силы (см. с. 66). Принимая сказанное, логику изложения материала гл. 2 можно представить в следующей последовательности:

1. Размеры атомов и ионов — их орбитальные радиусы — $r_{\text{орб}}$ и $r_{\text{орб}}^{n+}$ (§ 1—3).

2. Энергетические характеристики атомов и ионов — сродство к электрону (F) и потенциалы ионизации (I_n), имеющие размерность энергии (§ 4, 5).

3. Силовые характеристики атомов и ионов — $\gamma_{\text{орб}} = F/r_{\text{орб}}$ и $\gamma_i^{n+} = I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$, имеющие размерность силы (основная часть § 6).

4. Сходство и различие в свойствах элементов, новые формы Системы (§ 7, 8).

Таким образом отпадает необходимость пользоваться понятием электроотрицательности. Вместо этого в каждом конкретном случае решения той или иной задачи можно использовать те из свойств атомов, которые отвечают поставленной цели. Так, например, при решении вопроса о валентности атомных остовов в металлах (с. 110 и далее), определяющей энергетическими барьерами перехода электронов в коллективизированное состояние, используются их энергетические характеристики — I_n , при определении степени ионности связи — разность их силовых характеристик $\Delta\gamma_{\text{орб}}$, поскольку величина силовой характеристики определяет силу взаимодействия валентных электронов с ядром, а их разность — величину смещения пары валентных электронов к ядру одного из связанных друг с другом атомов, т. е. то, что принято называть степенью ионности связи.

- Агафонин Н. П. Модернизация Периодической системы элементов Менделеева.— «Журн. общ. химии», 1952, т. 22, № 2, с. 177—184.
- Агеев Н. В., Агеева Д. Л. Экспериментальное изучение электронной плотности в кристаллах.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1948, т. 17, № 3, с. 273—277.
- Агеев Н. В., Гусева Л. Н. Распределение электронной плотности в металлическом алюминии.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1945, т. 17, № 4, с. 289.
- Андреева Т. В., Болгар А. С., Власова М. В., Гордиенко С. П., Горячев Ю. М., Джемелинский В. В., Дудник Е. М., Иванченко Д. А., Кислый П. С., Ковальченко М. С., Куценко Т. Г., Левандовский В. Д., Май М. М., Оболончик В. А., Огородникова В. В., Очкас Л. Ф., Падерко Ю. Б., Панасюк А. Д., Подчерняева И. А., Рудь Б. М., Самсонов Г. В., Сорин Л. А., Тимофеева И. И., Фоменко В. С., Хорняков О. Т., Шулишова О. И., Эпик А. П. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М., «Металлургия», 1976. 600 с.
- Арсентьев Т. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М., «Металлургия», 1976. 376 с.
- Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1975. 670 с.
- Ахумов Е. И. О Периодической системе химических элементов.— «Журн. общ. химии», 1947, т. 17, № 7, с. 1241—1245.
- Бацапов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962. 196 с.
- Бацапов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск, «Наука», 1966. 386 с.
- Белов Н. В. Минералогия и периодический закон.— «Вестник АН СССР», 1976а, № 2, с. 101—114.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., «Недра», 1976б. 344 с.
- Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. Л.—М., ОНТИ, 1938. 316 с.
- Блейкмор Дж. Физика твердого состояния. М., «Металлургия», 1972. 488 с.
- Борщевский А. С., Вайполлин А. А., Валов Ю. А., Горюнова Н. А., Косаманлы Ф. П., Назаров А., Прочухан В. Д., Чалдышев В. А. Полупроводники $A^2B^4C_2^5$. М., «Сов. радио», 1974. 374 с.
- Браунер Б. О положении редкоземельных элементов в Периодической системе Менделеева. ЖРФХО, 1902, т. 34, вып. 2, с. 142—153.
- Браунер Б. Элементы редких земель.— В кн.: Д. И. Менделеев. Основы химии. Т. II. М.—Л., ГИЗ, 1928, с. 315—327.
- Брюэр Л. Термодинамическая устойчивость и природа связи в зависимости от электронной структуры и кристаллического строения.— В кн.: Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М., «Металлургия», 1966, с. 211—226.
- Брюэр Л. О стабильности металлических структур.— В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М., «Мир», 1970, с. 72—95.
- Букс Г. Теоретические модели переходных металлов и их сплавов.— В кн.: Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М., «Металлургия», 1966, с. 9—36.
- Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Рогозкин Б. Д., Коробов И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ. (Справочник). М., «Атомиздат», 1965. 460 с.
- Вильсон А. Квантовая теория металлов. М.—Л., «Гостехиздат», 1941. 228 с.
- Власов К. А. Периодический закон Д. И. Менделеева и изоморфизм. М., ИМГРЭ АН СССР, 1962.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. «Мир», М., 1972. 240 с.
- Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М., «Мир», 1975. 278 с.
- Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., «Наука», 1967. 244 с.
- Годовиков А. А. Минералогия. М., «Недра», 1975. 520 с.

- Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск, «Наука», 1977а. 156 с.
- Годовиков А. А. Особенности состава, систематика и некоторые черты генезиса природных оксидов и силикатов.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1977б, № 1, с. 14—36.
- Годовиков А. А. Свойства элементов и Периодическая система Д. И. Менделеева (Препринт), ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск, 1977 в. 36 с.
- Годовиков А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и свойства элементов.— В кн.: Генетическая и экспериментальная минералогия, Новосибирск, «Наука», 1978, с. 3—36.
- Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. «Недра», М., 1979. 316 с.
- Голутвин Ю. М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., Изд-во АН СССР, 1962. 96 с.
- Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967. 234 с.
- Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966. 288 с.
- Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния (электронное строение и термодинамика жаропрочных сплавов). М., «Металлургия», 1969. 324 с.
- Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М., «Наука», 1970. 292 с.
- Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., «Наука», 1974. 352 с.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1976. 568 с.
- Делингер У. Теоретическое металловедение. М., «Металлургиздат», 1960. 296 с.
- Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., «Мир», 1962. 264 с.
- Джуа М. История химии. М., «Мир», 1975. 478 с.
- Друде П. Оптика ОНТИ. М.—Л., 1935.
- Евдокимова В. В. Некоторые закономерности фазовых РТ-диаграмм и полиморфные превращения элементов при высоких давлениях.— «Успехи физических наук», 1966, т. 88, вып. 1, с. 93—123.
- Ельяшевич М. А. Атом.— В кн.: Физический энциклопедический словарь.— Т. I, М., «Сов. энциклопедия», 1960а, с. 106—115.
- Ельяшевич М. А. Атомные спектры.— В кн.: Физический энциклопедический словарь. Т. I, М., «Сов. энциклопедия», 1960б, с. 117—118.
- Ельяшевич М. А. Атом.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия.— Т. I, М., «Сов. энциклопедия», 1961, с. 306—324.
- Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Изд-во ФМ, 1962. 892 с.
- Жагин Б. П. Астатин.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. I, М., «Сов. энциклопедия», 1961, с. 302—303.
- Зейтц Ф. Физика металлов. М.—Л., Гостехиздат, 1947. 364 с.
- Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.—Л., Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1949. 736 с.
- Зеликман А. Н. Лантаниды.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. II, М., «Сов. энциклопедия», 1963, с. 915—929.
- Каменогородская О. П., Башкирова Т. В., Козырева Е. А., Кононова Э. А., Тарасова Т. К., Римская-Корсакова В. М., Худекова М. С. Д. И. Менделеев. Библиографический указатель трудов по Периодическому закону и общим вопросам химии и физики. Л., «Наука», 1969. 330 с.
- Капустинский А. Ф. Структура Периодической системы химических элементов.— «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, № 1, с. 47—50.
- Капустинский А. Ф. Периодичность в строении электронных оболочек и ядер атомов. I. Периодическая система химических элементов и ее связь с теорией чисел и физико-химическим анализом.— «Изв. АН СССР, ОХН», 1953, № 1, с. 3—11.
- Капустинский А. Ф. К теории Земли.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 37—71.
- Кедров Б. М. Понятие «химический элемент» с точки зрения Периодического закона Менделеева.— «Успехи химии», 1941, т. 10, № 5, с. 633—640.
- Кедров Б. М. Понятие «химический элемент» и его логический анализ.— «Философские записки», 1946, № 1, с. 118—178.
- Кедров Б. М. Химические понятия в свете менделеевского наследия.— В кн.: Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение. М., Госполитиздат, 1947, с. 139—193.
- Кедров Б. М. Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней. М., Гостехиздат, 1948. 247 с.
- Киреев П. С. Физика полупроводников. М., «Высшая школа», 1975. 584 с.
- Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971. 424 с.
- Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М., «Наука», 1965. 366 с.
- Комиссарова Л. Н. Скандий.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. IV, М., «Сов. энциклопедия», 1965, с. 891—897.
- Коновалов Д. П. Периодическая система Д. И. Менделеева и природа химических элементов.— В кн.: Д. И. Менделеев. Основы химии. Т. II, М.—Л., ГИЗ, 1928, с. 680—692.

Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Прякина Л. И., Полякова Р. С. Металлохимические свойства элементов Периодической системы. М., «Наука», 1966. 352 с.

Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. «Металлургиздат», М., 1961. 288 с.

Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965. 426 с.

Краткая химическая энциклопедия. Т. I. М., «Сов. энциклопедия», 1961.

Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., «Мир», 1971. 304 с.

Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов.— В кн.: Теория фаз в сплавах. М., Metallurgizdat, 1961, с. III—199.

Лапицкий А. В., Власов Л. Г., Цалетка Р. К вопросу о современной редакции Периодической системы Д. И. Менделеева.— «Вестник МГУ, Сер. II—Химия», 1964, вып. 2, с. 74—78.

Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических полупроводниках. М., «Химия», 1974. 238 с.

Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л., «Наука», 1970. 201 с.

Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М., «Мир», 1968. 520 с.

Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., «Недра», 1974. 324 с.

Массальский Т. В. Промежуточные фазы и электронная структура.— В кн.: Теория фаз в сплавах. М., «Металлургиздат», 1961, с. 49—110.

Менделеев Д. И. Об атомном объеме простых тел.— Тр. второго съезда русских естественных ученых, 1869, ч. II, отд. 2, с. 62—71 (по Д. И. Менделееву, сочинения, Т. II, Л.—М., ГИЗ, 1934, с. 20—29).

Менделеев Д. И. Периодическая законность химических элементов.— В кн.: Энциклопедический словарь. Т. XXIII. Спб., 1898, с. 311—323.

Менделеев Д. И. Элементы (химические).— В кн.: Энциклопедический словарь. Т. XL. Спб., 1904, с. 632—636.

Менделеев Д. И. Основы химии. 9-е издание. Т. I. М.—Л., ГИЗ, 1927. 526 с.

Мотулевич Г. П., Шубин А. А., Шустова О. Ф. Влияние периодической структуры на оптические свойства алюминия.— «ЖЭТФ», 1965, т. 49, № 5, (II), с. 1431.

Мурашов Г. М. Квантовомеханическая форма периодической системы элементов.— «Журн. общ. химии», 1949, т. 19, № 3, с. 399—403.

Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., «Атомиздат», 1971. 240 с.

Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. I. М., «Химия», 1973. 656 с.

Неницеску К. Общая химия. М., «Мир», 1968. 816 с.

Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1950. 968 с.

Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., «Высшая школа», 1973. 656 с.

Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947. 440 с.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М., «Химия», 1975 г.

Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., «Мир», 1973. 331 с.

Пирсон В. Кристаллохимия нормальных валентных соединений в частном приложении к полупроводникам.— В кн.: Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи. М., ИЛ, 1960, с. 249—267.

Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. II. М., «Мир», 1977. 420 с. Ч. 2. 472 с.

Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1974. 846 с.

Развитие учения о валентности (под ред. В. И. Кузнецова). М., «Химия», 1977. 248 с.

Ремиз Г. Курс неорганической химии. Т. I. М., ИЛ, 1963. 920 с.

Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. I. М., «Мир», 1971. 650 с.

Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М., «Наука», 1976. 340 с.

Селинов И. П. Элементы химические.— В кн.: Большая советская энциклопедия. Т. 48. М., «Сов. энциклопедия», 1957, с. 654—657.

Селинов И. П. Элементы химические.— В кн.: Физический энциклопедический словарь. Т. V. М., «Сов. энциклопедия», 1966. 528 с.

Семишин В. И. Периодическая система элементов Менделеева и структура электронных оболочек атомов.— «Журн. общ. химии», 1955, т. 25, № 13, с. 2375—2380.

Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. «Наука», М., 1977. 320 с.

Соболев В. С. Кристаллохимия двойных солей и их роль в петрологии и минералогии.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1944, № 5, с. 69—77.

Соединения благородных газов. М., «Атомиздат», 1965. 508 с.

Спиридонов В. П., Татевский В. М. О концепции электроотрицательности атомов.— В кн.: Электроотрицательность. Новосибирск, Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1965, с. 40—62.

Спицын В. И. Периодическая система и современная неорганическая химия.— В кн.: Глазами ученого. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 281—317.

Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., «Мир», 1974. 374 с.

Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М., «Наука», 1975. 358 с.

Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., «Мир», 1956. 568 с.

Фаустов А. П. Новый способ изображения системы элементов Д. И. Менделеева. «Журн. общ. химии», 1949, № 3, с. 396—398.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 3. Л., ОНТИ, 1937. 503 с.

Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1958. 368 с.

Фридель Ж., Странджер Дж. Чистые металлы и твердые растворы (дискуссия).— В кн.: «Устойчивость фаз в металлах и сплавах». М., «Мир», 1970, с. 292—313.

Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. Физматгиз, М., 1963.

Харрисон У. Физика наших дней. Теория межатоминого взаимодействия в твердых телах.— «Успехи физических наук», 1962, т. 108, вып. 2, с. 285—302.

Чалмерс Б. Теория затвердевания. М., «Металлургия», 1968. 288 с.

Шифрин Х. В. О некоторых закономерностях в Периодической системе Д. И. Менделеева. Элементы теории чисел в приложении к Периодической системе Д. И. Менделеева.— «Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та», 1956, вып. 21, с. 37—64.

Шокли В. Теория электронных полупроводников. Приложения к теории транзисторов. М., ИЛ, 1953. 715 с.

Штандель А. Е. О рациональном изображении Периодической системы элементов. «Журн. общ. химии», 1949, т. 19, № III, с. 981—982.

Шульце Г. Металлофизика. М., «Мир», 1971. 504 с.

Шербина В. В. Основы геохимии. М., «Недра», 1972. 296 с.

Шукарев С. А. О строении веществ. «Природа», 1922, № 6—7, с. 20—39.

Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. I. М., «Высшая школа», 1970. 352 с.

Шукарев С. А. Неорганическая химия. Т. II, М., «Высшая школа», 1974. 382 с.

Эрден-Груз Т. Основы строения материи. М., «Мир», 1976. 438 с.

Юм-Розери У. Проблема переходных металлов.— В кн.: Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, М., «Металлургия», 1966, с. 81—96.

Cannon J. F. Behaviour of elements at high pressures.— «J. Phys., Chem. Ref. Data», 1974, vol. 3, N 3, p. 781—824.

Clark J. D. A modern periodic chart of chemical elements.— «Science», 1950, vol. 111, p. 661—663.

Clementi E., Raimondi D. L. J. Atomic screening constants from SCF Functions.— «J. Chem. Phys.», 1963, vol. 38, N 11, p. 2686—2689.

David H. G., Hamann S. D. Sulfur: a possible metallic form.— «J. Chem. Phys.», 1958, vol. 28, N 5, p. 1006.

Eichinger J. W., Jr. The electron chart.— «J. Chem. Educ.», 1957, vol. 34, N 2, p. 70—71.

El Goresy A. Eine neue Kohlenstoff-Modifikation aus dem Nördlinger Ries.— «Naturwiss», 1969, Jahrb. 56, Hft. 10, S. 493—494.

El Goresy A., Donnay G. A new allotropic form of carbon from the Ries Crater.— «Science», 1968, vol. 161, p. 363—364.

Emerson E. J. A chart based on atomic numbers showing the electronic structure of the elements.— «J. Chem. Educ.», 1944, vol. 21, N 5, p. 254—255.

Foster S. L. The periodic table and arrangement of the extranuclear electrons.— «J. Chem. Educ.», 1949, vol. 26, p. 283—285.

Gil Chaverri C. R. The periodic table of elements.— «J. Chem. Educ.», 1953, vol. 30, N 12, p. 632—633.

Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. II.— In: Begiehunden zwischen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome. Kristiania, 1924, S. 1—37.

Goldschmidt V. M. Drei Vorträge über Geochemie.— «Geol. Fören. Förh.», Stockholm, 1934. 409 S.

Hakala W. R. The periodic law in mathematical form.— «J. Phys. Chem.», 1952, vol. 56, N 2, p. 178—181.

Horie S. A new space model of the periodic system of elements.— «J. Chem. Educ.», 1954, vol. 31, N 7. 382 p.

Hund F. Linienspektren und Periodisches System der Elemente.— «J. Springer», 1927. 221 s.

Jamieson J. C. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures.— «Science», 1963a, vol. 139, N 3561, p. 1291—1292.

Jamieson J. C. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium.— «Science», 1963b, vol. 139, N 3556, p. 762—764.

Jaryaman A., Klement W., Kennedy G. C. Melting and polymorphic transitions for some group II—VI compounds at high pressures.— «Phys. Rev.», 1963, vol. 130, N 6, p. 2277—2283.

Klement W., Jr. Hexagonal close-packed structures in Bi—Pb alloys and the polymorphism of lead at high pressure.— «J. Chem. Phys.», 1963, vol. 38, p. 298—299.

Kumar D. Electrical conductivity of single crystals of graphite.— «Phys. Rev.», 1953, vol. 90, N 2, p. 187—192.

Lakatos B., Király D., Bayer J. New Periodic Functions, III. Mathematical approximation of the Periodic Functions of the Fields S and P.— «Acta chim. Acad. sci. hung.», 1958, vol. 17, N 2, p. 125—150.

- London F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte.— "Zs. Phys.", 1930, Bd 63, H. 1—2, S. 245—279.
- Longuet-Higgins H. C. A periodic table.— "J. Chem. Educ.", 1957, vol. 34, N 1, p. 30—31.
- Luder W. F. Electron configuration as the basis of the periodic table.— "J. Chem. Educ.", 1943, vol. 20, N 1, p. 21—26.
- Margenau H. Van der Waals forces.— "Rev. Modern Phys.", 1939, vol. 11, p. 1—35.
- Marson L. M. Mathematical chemical periodicity.— "Nature", 1956, vol. 177, N 4521, p. 1179—1180.
- Minomura S., Drikamer H. G. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III—V compounds.— "J. Phys. Chem. Solids", 1962, vol. 23, p. 451—456.
- Mulliken R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionisation potentials and electron affinities.— "J. Chem. Phys.", 1934, vol. 3, p. 782—793.
- Nekrassov B. N. No 14, Les propriétés des ions I. Les analogues électroniques dans le système périodique.— "Bull. de la Soc. Chim. de France. Mem. prés. a la Soc. Chim.", 1936, t. 3, No 5, p. 151—155.
- Nichols S. A bismuth triple point at 41 kbar, 175°C.— "J. Phys. D.: Appl. Phys.", 1972, vol. 5, p. 799—802.
- Pauling L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms.— "J. Amer. Chem. Soc.", 1932, vol. 54, N 9, p. 3570—3582.
- Pearson W. B. Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys. Vol. 2. Pergamon Press, N. Y., 1967.
- Pearson W. B. Factors controlling the formation and structure of phases.— In: Treatise on solid state chemistry, Vol. 1. The chemical structure of solids. Ed. N. B. Hannay, Plenum Press, N. Y.—L., 1973, p. 115—174.
- Phillips J. C. Bonds and bands in semiconductors.— "Science", 1970a, vol. 169, N 3950, p. 1035—1042.
- Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals.— "Rev. Modern Phys.", 1970b, vol. 42, N 3, p. 317—356.
- Phillips J. C. The chemical bond and solid-state physics. Physics Today, vol. 23, N 2, 1970, p. 23—32. См. сокращенный перевод: Дж. С. Филлипс. Химическая связь и физика твердого тела.— В кн.: Физика о физике; физика твердого тела: новые идеи и методы. О-во «Знание», серия «Физика», М., 1972, 4, с. 15—24.
- Phillips J. C. Chemical bonds in solids.— In: Treatise on solid state chemistry. Vol. I. The chemical structure of solids. Ed. N. B. Hannay, Plenum Press, N. Y.—L., 1973, p. 1—42.
- Phillips J. C. Electronegativity and tetragonal distortions in $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ semiconductors.— "J. Phys. Chem. Solids", 1974, vol. 35, p. 1205—1209.
- Redfern J. P., Salmon J. E. Periodic classification of the elements.— "J. Chem. Educ.", 1962, vol. 39, N 1, 41 p.
- Rise W. E. A helical periodic table.— "J. Chem. Educ.", 1956, vol. 33, N 10, 492 p.
- Schäufelberger Ph., Merx H., Contré M. Structure cristalline du bismuth V. High Temperatures — High Pressures, vol. 5, N 2, 1973, p. 221—230.
- Scherer G. A. Models of a spiral periodic chart.— "J. Chem. Educ.", 1949, vol. 26, N 3, p. 133—134.
- Slater J. C. Quantum theory of atomic structure. Vol. 1. McGraw—Hill Book Co., Inc., N. Y.—Toronto—L., 1960, 502 p.
- Snow A. J. The experimental determination of the distribution of the valence electrons in crystals.— "Acta Cryst.", 1951, vol. 4, p. 481—482.
- Van Vechten A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant.— "Phys. Rev.", 1969a, vol. 182, p. 891—905.
- Van Vechten A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. Ionisation potentials and interband transition energies.— "Phys. Rev.", 1969b, vol. 187, p. 1007—1020.
- Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions.— "J. Chem. Phys.", 1965, vol. 42, N 12, p. 4116—4123.
- Wentorf R. H., Jr. Diamond formation at high pressures.— In: Advances in high-pressure research, vol. 4, Academic Press, London, 1974, p. 249—281.
- Wyckoff R. W. G. Crystal structures. 5-th Ed., V. 4. J. Wiley & Sons, Inc. N. Y.—L.—Sydney—Toronto, 1968, 566 p.

- Актиноиды — 30
- Барьер энергетический — 110
- Вектор количества движения суммарный — 1—22
- Вещества простые — 3
- d -элементов инвертированные — 100
- минимальные — 100
- нормальные — 100
- p -элементов аномальные — 101
- инвертированные — 100
- Гибридизация — 90
- Диэлектрик — 82
- Дублеты — 13
- Заряд ядра, эффективный — 17
- Зона валентная — 82
- запрещенная — 82
- проводимости — 82
- Кайносимметрии — 45
- Катионы неполновалентные — 43
- полновалентные — 43
- экстравалентные — 43
- Константа экранирования-число экранирования — 47
- Лантаноиды — 29
- Металлы — 87
- Момент полный, орбитальный — L — 19
- спиновый — S — 18
- Мультиплетность — 14, 19
- Некайносимметрии — 46
- Неметаллы — 87
- Номер атомный — 6
- Оболочка (электронная) атома — 7
- Объемы атомные — 3
- Орбитали кайносимметричные — 45, 46
- коллективизированные — 110
- некайносимметричные — 45—46
- Орбиталь (электронная) — 6
- Периодичность внутренняя — 41
- вторичная — 41
- главная — 41
- двойная — 38
- Подоболочка (электронная) — 7
- Полуметаллы — 87
- Полупроводимость — 84
- Полупроводник — 82
- Потенциал ионизации — 48
- Правила вероятности sp -гибридизации — 91
- Гиллеспи — 90—91
- зависимости кислотно-щелочных свойств элемента от степени ионизации и координационного числа — 70
- изменения структур простых веществ — 161
- отбора — 15
- Хунда — 10
- Принцип запрета Паули — 9
- Проводимость собственная — 84
- Радиус орбитальный — 37
- атомный — 37
- ионный — 37
- эффективный ковалентный — 92
- металлический — 96
- Связь ионная — 85
- ковалентная — 85
- металлическая — 85
- остаточная (ван-дер-Ваальсова) — 167
- Состояния коллективизированные — 110
- Спин — 9
- Сродство к электрону — 56
- Структура (спектра) сверхтонкая — 13
- тонкая — 13
- Термы (атомов и ионов) — 19
- Уровень энергетический, вырожденный — 13
- Характеристика энергетическая — γ — 66
- Число квантовое азимутальное (второе или побочное) — l — 6
- главное (первое) — n — 6
- магнитное (третье) — m_l — 6
- вспомогательное — j — 9
- экранирования — 17, 47
- Ширина запрещенной зоны — 82
- Щель энергетическая — 82
- Электроны кайносимметрии — 45—46
- коллективизированные — 108
- некайносимметричные — 45—46
- Электроотрицательность (ЭО) — 60
- Элемент — 3
- Элементы d -29
- f -29
- p -28
- s -28
- групп-аналоги — 72
- тип-аналоги — 72
- типические — 26
- шелл-аналоги — 73
- шрик-аналоги — 73
- Энергия ионизации — 12
- сродства к электрону — 56
- Эффект дисперсионный — 168
- Зеемана — 13
- обратного экранирования — 47
- Явление Штарка — 81

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Строение атомов и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	6
§ 1. Квантовомеханическая модель атома	11
§ 2. Оптический спектр атомов водорода	14
§ 3. Оптические спектры многоэлектронных атомов	17
§ 4. Энергетические состояния атомов и их обозначение	23
§ 5. Рентгеновские спектры атомов	25
§ 6. Электронное строение атомов и Периодическая система Д. И. Менделеева	25
Закономерности изменения электронного строения атомов с ростом Z ;	
s -, p -, d - и f -элементы	30
О месте H и He в Системе	32
О месте f -элементов в Системе	35
Система, отражающая инвариантность положения каждого из элементов	37
Глава 2. Физические свойства атомов	37
§ 1. Орбитальные радиусы атомов и ионов	45
§ 2. Кайно- и некайносимметричные орбитали и электроны	47
§ 3. Эффект обратного экранирования	48
§ 4. Потенциалы ионизации	56
§ 5. Сродство к электрону	60
§ 6. Электроотрицательность элементов	63
Орбитальные радиусы как мера ЭО	
Определение ЭО через плотность заряда атомов и ионов; энергетические характеристики γ	—
§ 7. Групп-, тип-, шелл- и шринк-аналоги	72
§ 8. О новых формах Системы	75
Глава 3. Особенности химической связи в кристаллах	81
§ 1. Химическая связь в кристаллах; металлы, полупроводники, диэлектрики	—
§ 2. Деление простых веществ на неметаллы, полуметаллы и металлы	87
Глава 4. Гомодесмические простые вещества с ковалентной связью	90
§ 1. Химическая связь в многоатомных гомоядерных молекулах; гибридизация	—
§ 2. Тетраэдрические радиусы и закономерности изменения свойств простых гомодесмических веществ с ковалентной связью	92
Глава 5. Простые кристаллические вещества с металлической связью	96
§ 1. Эффективные металлические радиусы	—
§ 2. Атомные остовы, тип коллективизированных орбиталей и механизм металлической связи	108
§ 3. Структуры металлических простых веществ	119
Значение структур различного типа	—
О полиморфизме простых металлических веществ	121
Электроотрицательность элементов и структуры простых металлических веществ	128
О структурах p -металлов	131
Структуры металлов и эффективные металлические радиусы	—
§ 4. Энергетические особенности металлической связи	132

Глава 6. Молекулярные кристаллы простых веществ (кристаллы простых веществ с гетеродесмической связью)	15
§ 1. Структуры молекулярных кристаллов простых веществ	15
Благородные газы, H_2 и N_2	15
Галогены и O_2	15
S , Se и Te	15
Простые вещества Va -подгруппы (без N_2)	16
Простые вещества IVa -подгруппы	16
§ 2. Закономерности изменения свойств молекулярных кристаллов простых веществ	16
§ 3. Природа межмолекулярной — остаточной (ван-дер-Ваальсовой) связи	16
Заключение	16
Литература	17
Предметный указатель	17

Александр Александрович Годовиков

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ответственный редактор
Святослав Петрович Габуда

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства *Е. Г. Макеенко*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *Т. К. Овчинникова*
Корректоры *О. А. Макеева, Е. Н. Зимица*

ИБ № 10433

Сдано в набор 06.06.78. Подписано в печать 20.02.79. МН-02116. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 16,1+5 вкл. Уч.-изд. л. 17,1. Тираж 1400 экз. Заказ № 178. Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25,

**В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»**

ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ:

Верхняя юра и граница ее с меловой системой.

Подземный сток на территории Сибири и методы его изучения.

Структура и динамика гессистем.

Геохимия подземных минеральных вод МНР.

Еганов Э. А., Советов Ю. К. Каратау — модель региона фосфоритонакопления.

Дубровин М. А. Соляная тектоника Верхне-Ленской впадины Сибирской платформы.

Электромагнитные методы исследования скважин.

Строение и абсолютная геохронология аласных отложений Центральной Якутии.

Рогожина В. А., Кожевников В. М. Область аномальной мантии под Байкальским рифтом.

Троицкий С. Л. Морской плейстоцен Сибирских равнин. Стратиграфия.

Павлов А. Л., Дымкин А. Д. Термодинамика процессов ферритизации и проблемы рудообразования.

Палеобиогеохимия морских беспозвоночных.

Пономарева А. П., Налетов Б. Ф. Минеральный состав гранитоидов в связи с их химизмом.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы направляйте по адресу: 630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22. Магазины «Наука».

**В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»**

ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ:

Кузнецов П. П. Структурные особенности гипербазитовых поясов Алтае-Саянской складчатой области.

Геология, особенности формирования и типы железисто-кремнистых формаций.

Соляная тектоника Верхне-Ленской впадины Сибирской платформы.

Павлов А. Л. Термодинамика процессов сульфидизации в силикатных расплавах и проблемы сульфидного рудообразования.

Павлов А. Л., Дымкин А. Д. Термодинамика процессов ферритизации и проблемы рудообразования.

Есиков Н. П. Тектонофизические аспекты анализа современных движений земной поверхности.

Царев Д. И. Магматические и метасоматические процессы в формировании игнимбритов.

Рудоносность вулcano-плутонических комплексов Сибири.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы направляйте по адресу: 630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22. Магазин «Наука».