

Э. С. САРКИСОВ

**РАСЧЕТ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ МЕТАЛЛОВ  
И ИХ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 6 VI 1947)

В предыдущей работе (1) нами было получено универсальное уравнение для расчета характерных атомных радиусов всех элементов в кристаллах:

$$R = C_R F^{1/2} / f^{1/2}, \quad (1)$$

где  $F = Z^{1/2}$  — число электронов в атоме, не участвующих в эффекте экранирования поля ядра;  $f$  — число свободных электронов (для элементов подгрупп А  $f = N$  и для элементов подгрупп В  $f = 8 - N$ ; через  $N$  обозначается максимальное число валентных электронов по периодической системе Менделеева);  $C_R$  — универсальная константа. Было найдено, что константа  $C_R = 1,16$  для металлических атомов с координационным числом  $k = 12$ .

Уравнение (1), полученное нами для расчета атомных радиусов элементов в кристаллах, может служить также для расчетов межатомных расстояний металлов и металлических сплавов и соединений. Для определения межатомных расстояний бинарных сплавов уравнение будет иметь следующий вид:

$$d = C_d \frac{pF_1^{1/2} + (1-p)F_2^{1/2}}{\{pf_1 + (1-p)f_2\}^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $d$  — межатомное расстояние;  $f_1$  и  $f_2$  — числа свободных электронов соответствующих компонентов сплава;  $F_1$  и  $F_2$  — числа электронов, не участвующих в эффекте экранирования поля ядра соответствующих компонентов сплава;  $p$  — атомные доли или атомные проценты, деленные на 100.

Аналогичным образом можно написать следующее уравнение для любого порядка металлических сплавов:

$$d = C_d \frac{p_1 F_1^{1/2} + p_2 F_2^{1/2} + \dots + [1 - (p_1 + p_2 + \dots + p_{n-1})] F_n^{1/2}}{\{p_1 f_1 + p_2 f_2 + \dots + [1 - (p_1 + p_2 + \dots + p_{n-1})] f_n\}^{1/2}}. \quad (3)$$

При  $F_1 = F_2 = F$  и  $f_1 = f_2 = f$  уравнение (2) становится тождественным с уравнением (1) и позволяет вычислить межатомные расстояния металлов, ибо при этом

$$d = 2R = C_d F^{1/2} / f^{1/2}. \quad (4)$$

Для металлов и сплавов, кристаллизующихся в гранецентрированную кубическую решетку ( $k = 12$ ), константа  $C_d = 2C_R$  или  $C_d = 2 \cdot 1,16 = 2,32$ . Так как эта константа находится в зависимости от типа структуры и ее координационного числа, то необходимо каждый

Пространственно-центрированная кубическая решетка  
(Координационное число  $k=8$ ;  $C_d=2,25$ )

Кубическая решетка с центрированными гранями  
(Координационное число  $k=12$ ;  $C_d=2,32$ )

Хим. состав	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$d_{\text{эксп.}}$ в Å	$d_{\text{выч.}}$ по Ф-ле (3) в Å	$\Delta$ в %
Li . . . . .	1	—	—	3,00	2,873	-4
Na . . . . .	1	—	—	3,66	3,834	+5
K . . . . .	1	—	—	4,62	4,329	-6
Rb . . . . .	1	—	—	4,86	5,019	+3
Cs . . . . .	1	—	—	5,24	5,481	+5
Ba . . . . .	2	—	—	4,34	4,368	+1
Zr(β) . . . . .	4	—	—	3,13	3,218	+3
V . . . . .	5	—	—	2,61	2,642	+1
Nb . . . . .	5	—	—	2,86	3,004	+5
Cr . . . . .	6	—	—	2,49	2,508	+1
Mo . . . . .	6	—	—	2,72	2,843	+3
Fe(α) . . . . .	8	—	—	2,47	2,321	-6
CuZn . . . . .	7	6	—	2,55	2,557	0
AgMg . . . . .	7	2	—	2,84	2,790	-2
CuBe . . . . .	7	2	—	2,33	2,369	+1
AgZn . . . . .	7	6	—	2,73	2,706	-1
AgCd . . . . .	7	6	—	2,88	2,846	-1
AuCd . . . . .	7	6	—	2,89	3,017	+4
CuPd . . . . .	7	8	—	2,558	2,561	0
CoAl . . . . .	8	3	—	2,50	2,453	-2
NiAl . . . . .	8	3	—	2,44	2,463	+1
NdAl . . . . .	3	3	—	3,23	3,318	+2
LiTi . . . . .	1	5	—	2,97	3,067	+3
LiHg . . . . .	1	6	—	2,85	2,908	+2
LiAl . . . . .	1	3	—	2,80	2,720	-3
MgTi . . . . .	2	5	—	3,15	3,262	+3
CaTi . . . . .	2	5	—	3,33	3,409	+2
SrTi . . . . .	2	5	—	3,49	3,630	+3
NaTi . . . . .	1	5	—	3,24	3,401	+4
NaIn . . . . .	1	5	—	3,16	3,182	+1
LiIn . . . . .	1	5	—	2,94	2,849	+3
LiGa . . . . .	1	5	—	2,68	2,669	0
Cu <sub>5</sub> Sn . . . . .	7	4	—	2,57	2,604	+1
AlCu <sub>3</sub> . . . . .	3	7	—	2,546	2,512	-1
Sb <sub>2</sub> Tl <sub>7</sub> . . . . .	3	5	—	3,351	3,525	+5
Ag <sub>3</sub> Al . . . . .	7	3	—	2,806	2,736	-2
Be <sub>2</sub> Cu . . . . .	2	7	—	2,416	2,353	-3
HgTl <sub>8</sub> . . . . .	6	5	—	3,308	3,467	+5
Mn <sub>3</sub> Si . . . . .	7	4	—	2,468	2,422	-2
Li <sub>3</sub> Hg . . . . .	1	6	—	2,836	2,781	-2
Mg <sub>1</sub> La . . . . .	2	3	—	3,239	3,291	+2
Cu <sub>2</sub> MnAl . . . . .	7	7	3	2,554	2,49	-3
Cu <sub>2</sub> MnSn . . . . .	7	7	4	2,671	2,644	-1
Li <sub>2</sub> HgTl . . . . .	1	6	5	2,90	2,985	+3
Ni <sub>2</sub> MgSb . . . . .	8	2	3	2,620	2,695	+3
Ni <sub>2</sub> MgSn . . . . .	8	2	4	2,642	2,649	0

Хим. состав	$f_1$	$f_2$	$d_{\text{эксп.}}$ в Å	$d_{\text{выч.}}$ по Ф-ле (3) в Å	$\Delta$ в %
AuCu . . . . .	7	7	2,80	2,884	+3
PtCu . . . . .	8	7	2,65	2,814	+6
MgIn <sub>2</sub> . . . . .	2	5	3,252	3,161	-3
FeNi <sub>3</sub> . . . . .	8	8	2,503	2,423	-3
SiNi <sub>3</sub> . . . . .	4	8	2,475	2,452	-1
TlHg <sub>3</sub> . . . . .	5	6	3,295	3,431	+4
AlNi <sub>3</sub> . . . . .	3	8	2,517	2,473	-2
Al <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> . . . . .	3	6	2,80	2,73	-2
AuCu <sub>3</sub> . . . . .	7	7	2,65	2,724	+3
PdCu <sub>3</sub> . . . . .	8	7	2,60	2,603	0
PtCu <sub>3</sub> . . . . .	8	7	2,62	2,69	+3
NaPb <sub>3</sub> . . . . .	1	4	3,45	3,794	+10
CaPb <sub>3</sub> . . . . .	2	4	3,46	3,794	+9
SrPb <sub>3</sub> . . . . .	2	4	3,54	3,908	+10
CaTl <sub>3</sub> . . . . .	2	5	3,39	3,549	+5

Примечание. В настоящей таблице не приводятся данные для металлов, кристаллизующихся в гранцентрированную кубическую решетку, так как они представляют удвоенные значения атомных радиусов ( $C_d=2C_R$ ), приведенных нами в предыдущей работе (1).

Таблица 3

Решетки с центрированными гранями металлического типа с внедренными гомеоплярными атомами ( $C_d=2,691$ )

Хим. состав	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$d_{\text{эксп.}}$ в Å	$d_{\text{выч.}}$ по Ф-ле (3) в Å	$\Delta$ в %
ZrH . . . . .	4	1	—	3,36	3,242	-3
ZrN . . . . .	4	3	—	3,24	3,378	+4
ScN . . . . .	3	3	—	3,13	3,273	+5
NbN . . . . .	5	3	—	3,12	3,241	+4
TiN . . . . .	4	3	—	3,05	3,126	+2
CrN . . . . .	6	3	—	2,93	2,907	-1
VN . . . . .	5	3	—	3,01	3,008	0
NbC . . . . .	5	4	—	3,11	3,074	-1
TiC . . . . .	4	4	—	3,02	2,946	-2
TaC . . . . .	5	4	—	3,14	3,329	+6
VC . . . . .	5	4	—	2,92	2,850	-2
ZrC . . . . .	4	4	—	3,33	3,230	-3
LiH . . . . .	1	1	—	2,88	3,064	+6
NaH . . . . .	1	1	—	3,45	3,638	+5
KH . . . . .	1	1	—	4,04	3,934	-2
RbN . . . . .	1	1	—	4,26	4,347	+2
CsH . . . . .	1	1	—	4,50	4,623	+3
Ti <sub>10</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	4	4	3	2,99	3,088	+3

раз учитывать поправку на сжатия или расширения решетки при переходе к другим типам структуры. Тогда

$$C_d = 2C_R \alpha_k, \quad (5)$$

где  $\alpha_k$  — коэффициент сжатия или расширения.

По Гольдшмидту (2), в структурах пространственно-центрированных кубических с координационным числом  $k = 8$  величина межатомных расстояний должна быть уменьшена на 3%, т. е.  $\alpha_k = 0,97$ . Следовательно, для пространственно-центрированной кубической решетки  $C_d = 2C_R \alpha_k = 2 \cdot 1,16 \cdot 0,97 = 2,25$ . Для структур типа алмаза с  $k = 4$  сжатие по Гольдшмидту достигает 12%. На основании большого числа экспериментальных данных нами было найдено, что для сплавов и соединений, кристаллизующихся в решетках типа вюрцита — цинковой обманки, коэффициент сжатия  $\alpha_k = 0,8$ , и по формуле (5) получили значение  $C_d = 1,856$ .

При определении расстояния  $d$  между атомами металла и металлоида в структуре мышьяковистого никеля (NiAs), в которой металлические атомы совместно с атомами металлоида образуют простую гексагональную решетку таким образом, что каждый атом Ni окружен 6 атомами As, было найдено, что коэффициент сжатия  $\alpha_k = 0,87$  и  $C_d = 2,018$ . В решетках с центрированными гранями металлического типа с внедренными гомеополлярными атомами металлоидов имеет место расширение решетки (3). Нами было установлено, что для этих сплавов (когда атомный процент металлоидов равен 50) коэффициент расширения  $\alpha_k = 1,16$  и, следовательно,  $C_d = 2,691$ .

Таблица 4  
Решетки с координационным числом 4 ( $C_d = 1,856$ )

Хим. состав	$f_1$	$f_2$	$d_{\text{ксп}}$ в Å	$d_{\text{выч}}$ по Ф-ле (3) в Å	$\Delta$ в %	Сумма порядковых номеров
AgJ . . . . .	7	1	2,811	2,790	-1	100 = 47 + 53
CdTe . . . . .	6	2	2,799	2,787	0	100 = 48 + 52
InSb . . . . .	5	3	2,793	2,790	0	100 = 49 + 51
Sn—Sn . . . . .	4	—	2,79	2,787	0	100 = 50 + 50
CuBr . . . . .	7	1	2,46	2,525	+3	64 = 29 + 35
ZnSe . . . . .	6	2	2,45	2,525	+3	64 = 30 + 34
GaAs . . . . .	5	3	2,44	2,526	+4	64 = 31 + 33
Ge—Ge . . . . .	4	—	2,43	2,524	+4	64 = 32 + 32
CuJ . . . . .	7	1	2,618	2,649	+1	82 = 29 + 53
ZnTe . . . . .	6	2	2,64	2,650	0	82 = 30 + 52
GaSb . . . . .	5	3	2,638	2,655	+1	82 = 31 + 51
CdSe . . . . .	6	2	2,62	2,661	+2	82 = 48 + 34
CuCl . . . . .	7	1	2,341	2,334	0	46 = 29 + 17
ZnS . . . . .	6	2	2,346	2,327	-1	46 = 30 + 16
GaP . . . . .	5	3	2,354	2,321	-1	46 = 31 + 15
AsAl . . . . .	3	3	2,437	2,538	+4	46 = 33 + 13

Пользуясь вышеприведенными значениями коэффициента  $C_d$  по уравнению (3), нами были вычислены межатомные расстояния в кристаллах большого числа металлов и их бинарных и некоторых тройных сплавов различных типов структур. В табл. 1—5 межатомные расстояния металлов и их сплавов, вычисленные по уравнению (3), сопоставляются с экспериментальными величинами (4). Во всех случаях, как видно из этих таблиц, совпадение отличное.

Хорошее совпадение между вычисленными и экспериментальными данными служит подтверждением правильности наших предположений относительно величины  $f$  для элементов подгрупп А ( $f=N$ ) и В ( $f=8-N$ ). Данное согласие результатов подтверждает также целесообразность нашего способа расположения элементов в периодической системе элементов в зависимости от величины  $f$  (1). Уравне-

Таблица 5

Структура типа мышьяковистого никеля  
(NiAs) ( $C_d = 2,018$ )

Хим. состав	$f$		$d_{\text{эксп}}$ в Å	$d_{\text{выч}}$ по ф-ле (3) в Å	$\Delta$ в %
CrS . . . . .	6	2	2,44	2,465	+1
CoS . . . . .	8	2	2,33	2,321	0
FeS . . . . .	8	2	2,45	2,312	-5
NiS . . . . .	8	2	2,38	2,331	-2
CoSe . . . . .	8	2	2,46	2,521	+3
FeSe . . . . .	8	2	2,55	2,511	-1
NiSe . . . . .	8	2	2,50	2,530	+1
CoTe . . . . .	8	2	2,62	2,647	+1
FeTe . . . . .	8	2	2,67	2,637	-1
NiTe . . . . .	8	2	2,64	2,658	+1
CrTe . . . . .	6	2	2,73	2,817	+3
MnTe . . . . .	7	2	2,88	2,720	-5
PdTe . . . . .	8	2	2,78	2,801	+1
AuSn . . . . .	7	4	2,83	2,871	+1
CuSn ( $\eta$ ) . . . . .	7	4	2,70	2,572	-5
PtSn . . . . .	8	4	2,73	2,785	+2
CoSb . . . . .	8	3	2,58	2,559	-1
FeSb . . . . .	8	3	2,67	2,549	-3
NiSb . . . . .	8	3	2,60	2,569	-1
CrSb . . . . .	6	3	2,74	2,703	-1
PdSb . . . . .	8	3	2,74	2,708	-1
PtSb . . . . .	8	3	2,75	2,875	+4
MnAs . . . . .	7	3	2,58	2,497	-3
NiAs . . . . .	8	3	2,43	2,442	+1
NiBi . . . . .	8	3	2,70	2,726	+1

ние (3) количественно обосновывает также целый ряд обобщений, установленных на основе опытных данных, в том числе и то положение, что в ряде бинарных соединений, в которых сумма атомных номеров обоих компонентов постоянна и которые кристаллизуются в решетках типа вюрцита—цинковой обманки, межатомные расстояния совпадают между собой с большой точностью (табл. 4). Величины межатомных расстояний в структурах вюрцита — цинковой обманки, так же как и в других структурах, находятся в одинаковой зависимости от значений  $f$  и  $F$ .

Поступило  
6 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. С. Саркисов, ДАН, 58, № 7 (1947). <sup>2</sup> V. M. Goldschmidt, Z. phys. Chem., 133, 397 (1928). <sup>3</sup> G. Hägg, Nature, 121, 826; 122, 314, 962 (1928); Z. phys. Chem., (B), 4, 346 (1929); 7, 339; 8, 455 (1930); 11, 162, 433; 12, 33 (1931). <sup>4</sup> Энциклопедия металлофизики, 1, Металлическое состояние материи, ч. 1, 1937; P. P. Ewald и. С. Hermann, Strukturbericht d. Z. Kristallogr.; Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.