

В. П. БУТУЗОВ

**О КОВАЛЕНТНОМ РАДИУСЕ КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 VI 1947)

Почти во все справочники и даже учебники введена система ковалентных радиусов важнейших элементов, сведенная Паулингом и Хеггинсом в 1934 г. (1), но сравнительно мало известна ревизия этой системы, опубликованная в начале войны сотрудниками Паулинга при его непосредственном участии (2). Наиболее важные изменения коснулись радиусов фтора, азота и кислорода. Для ковалентного радиуса последнего (при ординарной связи) вместо 0,66 Å принимается величина 0,74 Å, вытекающая по экспериментальным электронографиче-

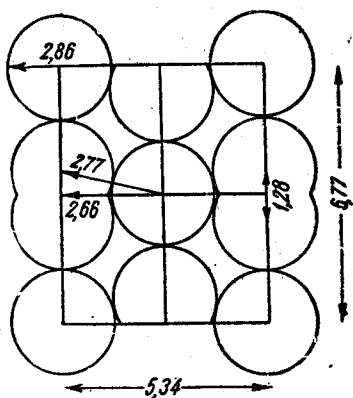


Рис. 1

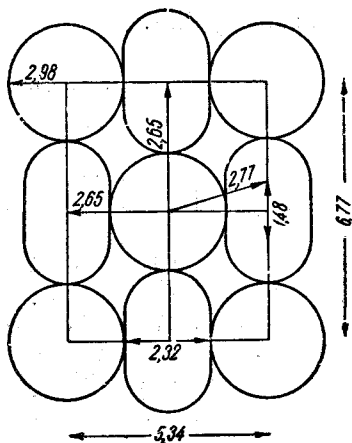


Рис. 2

ским данным из расстояния O—O в перекиси водорода. Прежняя цифра отвергается и в силу спектральных данных и по выяснившейся малой применимости окиси цинка (ZnO) в качестве исходного соединения (в связи Zn—O слишком много ионного характера).

Желательно непосредственное и рентгенографическое подтверждение этой величины. Наиболее подходящей структурой представляется перекись бария BaO<sub>2</sub>, послужившая объектом работы Бернала, Дятловой, Казарновского и др. (3) в 1936 г. При расчете параметра этой структуры, определяющего и расстояние O—O, авторы исходили из принятого (1934) ковалентного радиуса кислорода 0,66 Å, его ионного радиуса 1,32 Å и ионного радиуса бария 1,45 Å, и по этим величинам рассчитывали (рис. 1) оси ячейки. Некоторое расхождение заставило их изменить радиус Ba до 1,43 Å и отсюда обратно прийти к расстоянию O—O = 1,29 Å и, следовательно, к ковалентному радиусу O = 0,64 Å.

Некоторые пункты этого расчета представляются спорными. В самом деле, ион бария в  $BaO_2$  имеет координацию 10 и поэтому радиус Ва должен быть не меньше величины 1,45 Å, которая выводится для 6-й координации из структуры ВаО с координационным числом ионов, равным 6. Если соответственно переходу от к. ч. 6 к к. ч. 10 прибавить по Гольдшмидту — Захарясену (4) 3%, то мы должны получить для радиуса бария 1,49 Å.

Также спорным является радиус  $O^{2-}$ , равный 1,32 Å при расчете расстояния Ва—О в  $BaO_2$ . Желательно прямое определение этих расстояний. Структура  $BaO_2$  настолько проста, что ее единственный параметр сразу определяет расстояния Ва—О и О—О. Нахождение Ва в положении без параметра на 4-ной оси и группы О—О также на этой оси делает эту тетрагональную структуру особенно подходящей для синтеза Патерсона, в частности, для разреза через последний вдоль вертикальной оси по методу Харкера (6).

Мы использовали индиферентную соответствующую дебаеграмму, приведенную у пяти авторов (8), для интенсиностей же взяли цифры из известного определителя (6) (табл. 1). Суммируя все  $F^2$  поочередно для каждого  $l$  (табл. 2) и используя таблички штрипсы Биверса и Липсона (7-9) для разреза вдоль вертикальной оси (табл. 3), получаем (в 48-х долях ячейки) ряд с пиком на 18,7/48, т. е.  $z = 0,39$ . Это соответствует расстоянию Ва—О = 2,65 Å и расстоянию О—О = 1,47 Å, а следовательно, значение ковалентного радиуса кислорода будет 0,735 Å в полном согласии с исправленным значением, приведенным в начале статьи.

Таблица 1  
Экспериментальные данные для  $BaO_2$

№№	hkl	F <sup>2</sup>	№№	hkl	F <sup>2</sup>	№№	hkl	F <sup>2</sup>
1	002	8,6	10	133	11,8	19	333	2,3
2	200	10,6	11	400	—	20	135	6,4
3	202	12,2	12	115	5	21	151	3,3
4	113	9,8	13	224	5,3	22	226	0,9
5	220	6	14	402	5	23	244	0,9
6	004	0	15	331	5	24	153	2,7
7	222	6	16	240	—	25	440	1
8	131	14	17	006	5,7	26	335	2
9	204	2,2	18	242	1	27	442	2

Таблица 2  
Сумма структурных амплитуд для различных  $l$

$l$	2	4	6	1	3	5
	8,6	2,2	5,7	14	9,8	5
	12,2	5,3	0,9	5	11,8	6,4
	6	0,9	—	3,3	2,3	2
	5	—	—	—	2,7	—
	1	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—
$\Sigma F^2$	34	8	6	22	26	14

Синтез Харкера вдоль четверной оси для перекиси бария

(a — координаты в 48-х долях оси, b — значения функции Патерсона)

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
b	145	136	111	81	49	26	15	10	11	12	14	12	3	3	10	18	29	36	39	44	35	30	25	22	21

Если же исходить из этого расстояния  $Ba-O = 2,65 \text{ \AA}$  и ионного радиуса  $Ba = 1,49 \text{ \AA}$ , то для ионного радиуса кислорода в группе  $O_2^{2-}$  (рис. 2) получаем значение  $1,16 \text{ \AA}$ , т. е. на  $0,16 \text{ \AA}$  меньше величины  $rO^{2-}$  в простых окислах  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ . Можно думать, что это и есть истинная величина, исходя из совершенно аналогичного положения с радиусом S в пирротине  $FeS$  и в пирите  $FeS_2$ : в первом расстоянии  $Fe-S$  составляет  $2,45 \text{ \AA}$ , а во втором  $2,26 \text{ \AA}$ . Вряд ли радиус Fe различен в  $FeS$  и  $FeS_2$ , но естественно думать, что ионный радиус  $S^{2-}$  в ионе с 8 внешними электронами больше, чем тот же радиус в ионе  $S_2^{2-}$ , в котором на один атом S приходится всего 7 электронов.

Если аналогично трактовать ионы  $O^{2-}$  и  $O_2^{2-}$  ( $BaO$  и  $BaO_2$ ), то значение радиуса иона  $O^{2-}$  (с 8 электронами) больше, чем значение радиуса иона  $O_2^{2-}$  (с 7 электронами), что мы и имеем в  $BaO$  ( $d = 2,77 \text{ \AA}$ ) и в  $BaO_2$  ( $d = 2,65 \text{ \AA}$ ).

В структуре  $BaO_2$  (рис. 1) имеется второе расстояние  $Ba-O = 2,77 \text{ \AA}$ , как будто отвечающее сумме  $1,32 + 1,45$  (радиусов  $O^{2-}$  и  $Ba^{2+}$ ), но в  $BaO_2$ , как выше было указано, значение радиуса  $Ba$  будет  $1,49 \text{ \AA}$ .

Относительно этого второго расстояния  $2,77 \text{ \AA}$  следует привести еще следующие соображения. В работе (3) предположено, что ион  $Ba$  заходит в углубление между двумя спаренными кислородами (рис. 1), что маловероятно; естественнее считать, что по  $2/3$  сферы спарены так, что образуют выпуклый оваллоид  $O_2^{2-}$  (рис. 2) с цилиндрическим поясом радиуса  $1,16 \text{ \AA}$ . При ионном радиусе бария, равном  $1,49 \text{ \AA}$ , между  $Ba$  и центром оваллоида расстояние должно быть  $1,49 + 1,16 = 2,65 \text{ \AA}$ . Рис. 2 показывает, что это расстояние должно быть равно полуоси  $a$  и действительно:  $\frac{a}{2} = 2,67$ .

Проверяем это на данных  $SrO_2$ , приведенных в той же работе (3). Исходим из нормального радиуса  $Sr = 1,28 \text{ \AA}$ , вводим для 10-й координации поправку, равную  $5\%$ , т. е. получаем значение  $1,34 \text{ \AA}$  и, беря те же  $1,16 \text{ \AA}$  для радиуса  $O_2^{2-}$  - оваллоида, получаем:  $\frac{a}{2} = 2,50 \text{ \AA}$  при экспериментальном  $2,51 \text{ \AA}$ .

Институт кристаллографии  
Академии Наук СССР

Поступило  
27 VI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Pauling and M. L. Huggins, Z. Krist., 87, 205 (1934). <sup>2</sup> V. Schomaker and D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941). <sup>2a</sup> Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Природа хим. связи, 1946. <sup>3</sup> J. D. Bernal, E. Djalowa, J. Kazarnowsky, S. Reichstein и A. G. Ward, Z. Krist., 92, 344 (1936). <sup>4</sup> О. Гассель, Кристаллохимия, 1936. <sup>5</sup> D. Harker, J. Chem. Phys., 4, 381 (1936). <sup>6</sup> J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 457 (1938). <sup>7</sup> H. Lipson and C. A. Beevers, Proc. Phys. Soc., 48, 772 (1936). <sup>8</sup> В. П. Бутузов, Диссертация, 1943. <sup>9</sup> Н. В. Белов и В. П. Бутузов, ДАН, 57, № 8 (1947).