

Э. С. САРКИСОВ

КОНТРАКТАЦИЯ ЛАНТАНИДОВ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 19 II 1948)

В нашей статье (1) приводилось уравнение для расчета атомных радиусов элементов в кристаллах:

$$R = C_R \left(\frac{F}{f} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где C_R — универсальная константа, численно равная атомному радиусу водорода R_H ; f — число свободных электронов. Под термином „число свободных электронов“ мы понимаем то число электронов, которое принимает участие в образовании связи, поэтому правильнее будет впредь называть его „числом электронов связи“. Как правило, число электронов связи в случае элементов подгрупп А мы приравняем максимальному числу валентных электронов N , т. е. $f = N$, и для элементов подгрупп В $f = 8 - N$. F — число электронов в атоме, не участвующих в эффекте экранирования поля ядра.

Для получения формулы (1) мы использовали приближенный расчет первой производной полной энергии кристаллической решетки (в условиях минимума); этот путь применяется для вычисления кристаллических характеристик не впервые (2). Исходным положением расчета были выражения для потенциальной энергии взаимодействия электронов связи и ядра в объеме одной элементарной ячейки и для кинетической энергии тех же электронов:

$$E_{\text{пот}} = - \gamma_1 \frac{f^2 e^2}{R}, \quad (2)$$

$$E_{\text{кин}} = \gamma_2 \frac{f^{5/3}}{R^2}. \quad (3)$$

Однако при выводе формулы (1) мы допустили некоторые упрощения, повлиявшие на строгость вывода (3). Прежде всего мы пренебрегли энергией взаимодействия электронов в поле самих электронов, т. е. энергией отталкивания между электронами связи и остальными электронами атома, а также между электронами связи.

Так как расчет этого взаимодействия весьма сложен и решение данной задачи, если не невозможно, то представляет большую трудность, мы для учета суммарного эффекта отталкивания ввели функцию F в уравнение (1) из физических соображений путем дополнительного

предположения для объяснения опытных фактов. Значение функции F есть $Z^{1/3}$ (где Z — порядковый номер атома).

Вычисление атомных радиусов металлических элементов с координационным числом $k=12$ по уравнению (1) показало отличное совпадение с экспериментальными величинами Гольдшмидта до лантана включительно (свыше 90% случаев дает расхождение, не превышающее $\pm 5\%$). Исключение составляют металлические элементы, расположенные в периодической системе после лантана, для которых наблюдается отклонение приблизительно $+10\%$.

Таким образом, для элементов, расположенных после лантана, величина атомных радиусов, вычисленных по уравнению (1), оказывается всегда выше опытных значений, причем это повышение имеет вполне закономерный характер. Такое специфическое отклонение для элементов, расположенных после лантана, должно находиться по нашему мнению, в зависимости от эффекта контракции лантанидов, образующих непрерывный ряд из 14 элементов. Еще Гевеши (4) на примере измерения молекулярных объемов сульфатов редкоземельных элементов показал сжатие лантанидов и объяснил этот эффект увеличением прочности связи валентных электронов с повышением порядкового номера в результате дестройки внутренней электронной оболочки $4f$. Аналогичное равномерное падение обнаружили Гольдшмидт (5) и Боммер (6) при определении констант решеток окислов от La_2O_3 до Cu_2O_3 .

Очевидно, в нашем уравнении функция $F=Z^{1/3}$ выражает эффект электронного отталкивания для тех элементов, в атомах которых электронное заполнение с увеличением порядкового номера происходит во внешних оболочках.

Таблица 1

Элемент	f	R эксп. в Å	R выч. в Å	Δ в %	Элемент	f	R эксп. в Å	R выч. в Å	Δ в %
Li	1	1,57	1,49	-5	Er	3	1,86	1,826	-2
Na	1	1,92	1,98	+3	Tu	3	—	1,818	—
K	1	2,36	2,24	-5	Yb	3	1,93	1,812	-6
Rb	1	2,53	2,60	+2	Ср	3	—	1,806	—
Cs	1	2,74	2,83	+3	Ip	5	1,57	1,62	+3
Cu	7	1,28	1,29	0	Tl	5	1,71	1,59	-7
Ag	7	1,44	1,43	-1	Ti	4	1,45	1,46	+1
Au	7	1,44	1,41	-2	Zr	4	1,60	1,66	+4
Be	2	1,13	1,26	+11	Hf	4	1,59	1,65	+4
Mg	2	1,60	1,60	0	Th	4	1,79	1,77	-1
Ca	2	1,96	1,80	-8	Pb	4	1,74	1,72	-1
Sr	2	2,16	2,07	-4	V	5	1,36	1,37	+1
Ba	2	2,25	2,26	0	Nb	5	1,47	1,56	+6
Zn	6	1,37	1,37	0	Ta	5	1,46	1,54	+5
Cd	6	1,52	1,51	-1	Bi	3	1,82	1,90	+4
Hg	6	1,55	1,49	-4	Cr	6	1,28	1,30	+1
Al	3	1,43	1,43	0	Mo	6	1,40	1,47	+5
Sc	3	1,597	1,58	-1	W	6	1,42	1,45	+2
Y	3	1,81	1,815	0	U	6	1,53	1,59	+4
La	3	1,86	1,975	+6	Mn	7	1,30	1,24	-4
Ce	3	1,82	1,937	+7	Re	7	1,37	1,39	+2
Pr	3	1,815	1,92	+6	Fe	8	1,27	1,20	-5
Nd	3	1,82	1,90	+4	Co	8	1,26	1,22	-3
II	3	—	1,89	—	Ni	8	1,24	1,22	-2
Sm	3	—	1,878	—	Ru	8	1,32	1,35	+2
Eu	3	—	1,87	—	Rh	8	1,34	1,36	+1
Gd	3	—	1,858	—	Pd	8	1,37	1,37	0
Tb	3	—	1,849	—	Os	8	1,34	1,33	-1
Dy	3	—	1,841	—	Ir	8	1,35	1,34	-1
Ho	3	—	1,833	—	Pt	8	1,38	1,35	-2

Нарушение подобного электронного заполнения в атомах элементов редких земель вследствие размещения их электронов глубже, в $4f$ -состояниях, естественно, вызывает соответствующее понижение эффекта электронного отталкивания.

Нами было установлено, что это понижение для всех элементов, расположенных в периодической системе после лантана, происходит на величину $z_1^{2/3}$, где z_1 — число глубоко лежащих $4f$ -электронов. Учитывая эту поправку, получаем:

$$F = Z^{2/3} - z_1^{2/3}. \quad (4)$$

Для элементов, расположенных в периодической системе до церия, $z_1 = 0$ и $F = Z^{2/3}$. В случае редкоземельных элементов (от Ce до Cr) значение z_1 увеличивается от 1 до 14. Для остальных элементов, расположенных после лантанидов, $z_1 = 14$.

Таким образом, при расчете атомных радиусов по уравнению (1) необходимо значения F определять из выражения (4).

В табл. 1 атомные радиусы металлов (с координационным числом $k=12$), вычисленные по формуле (1), сопоставляются с экспериментальными величинами (7). Во всех случаях, как видно из этой таблицы, совпадение хорошее. Около 85% случаев дает расхождение, не превышающее $\pm 5\%$. Как и в работе (1), при вычислении значений

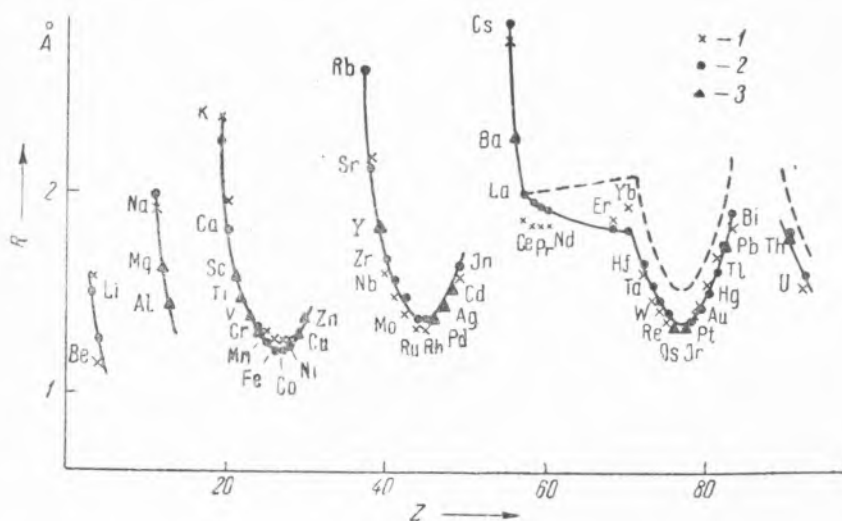


Рис. 1. 1 — экспериментальные значения R ; 2 — вычисленные значения R ; 3 — значения R , совпадающие в пределах $\pm 1\%$

R универсальная константа $C_R = 1,16$. Представленная на рис. 1 кривая зависимости атомных радиусов от порядкового номера отчетливо выражает контракцию лантанидов. Пунктирная кривая на этом рисунке изображает зависимость атомных радиусов от порядкового номера без учета эффекта контракции.

Из табл. 1 видно, что в ряду лантанидов имеется элемент тулий с атомным радиусом, приблизительно равным атомному радиусу иттрия. Вследствие этого итрий по своим химическим свойствам подобен итриевым землям (Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Cr).

Точно так же и пары элементов Zr — Hf, Nb — Ta и т. д. имеют почти одинаковые атомные радиусы и, следовательно, очень похожи по своим химическим свойствам.

Из табл. 1 следует также, что общее сжатие в атомных радиусах для редкоземельных элементов (от La до Sr) составляет 9%. Такую же величину сжатия установил Гольдшмидт⁽⁵⁾ на основании измерения параметров решеток окислов редких земель.

Контракцию лантанидов необходимо учитывать аналогичным образом и при расчете межатомных расстояний металлических сплавов⁽⁸⁾

$$d = C_d \frac{pF_1^{1/3} + (1-p)F_2^{1/3}}{[pf_1 + (1-p)f_2]^{1/3}} \quad (5)$$

В качестве иллюстрации в табл. 2 приводятся межатомные расстояния некоторых сплавов, вычисленные по уравнению (5) с учетом и без учета значения z_1 .

Таблица 2
Гранецентрированная кубическая решетка ($k=12$)
 $C_d = 2C_R = 2 \cdot 1,16 = 2,32$

Хим. состав	f_1	f_2	d эксп. в Å	d выч. в Å при $F = Z^{2/3}$	Δ в % при $F = Z^{2/3}$	d выч. в Å при $F = Z^{2/3} - z_1^{2/3}$	Δ в % при $F = Z^{2/3} - z_1^{2/3}$
PtCu	8	7	2,65	2,814	+ 6	2,627	-1
Na Pb ₃	1	4	3,45	3,794	+10	3,440	0
Ca Pb ₃	2	4	3,46	3,794	+ 9	3,445	0
Sr Pb ₃	2	4	3,54	3,908	+10	3,560	+1
Au Cu ₃	7	7	2,65	2,724	+ 3	2,630	0
Pt Cu ₃	8	7	2,62	2,69	+ 3	2,596	-1

Поступило
10 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. С. Саркисов, ДАН, 58, № 7 (1947). ² O. Rice, J. Chem. Phys., 1, 649 (1933); E. L. Feinberg, Phys. Z. Sowjetunion, 8, 407 (1935). ³ Э. С. Саркисов, Диссертация, МГУ им. Ломоносова, 1946; ДАН, 55, № 8 (1947). ⁴ G. v. Neve-sy, Z. anorg. allgem. Chem., 147, 217; 150, 68 (1925). ⁵ V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1282 (1927). ⁶ H. Bommer, Z. anorg. allgem. Chem., 241, 273 (1939). ⁷ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, 8, Oslo, 1926; Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin, 1943. ⁸ Э. С. Саркисов, ДАН, 58, № 8 (1947).