

Э. С. САРКИСОВ

## РАСЧЕТ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 VII 1948)

При расчете атомных радиусов элементов <sup>(1,2)</sup> мы исключали рассмотрение инертных газов и тех элементов, молекулы которых связаны друг с другом в кристаллах ван-дер-ваальсовскими силами. Так как установлено, что нашим уравнением <sup>(3)</sup>

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

или, в случае  $F_1 = F_2 = F$ ,  $f_1 = f_2 = f$ ,  $d = C_d (F/f)^{1/2}$

можно с достаточной степенью точности вычислить межатомные расстояния соединений как с металлическим, так и с ковалентным типом связи, то это обстоятельство дает возможность использовать данное уравнение и для расчета межатомных расстояний элементов в молекулярных решетках. В самом деле, нами было показано, что величины межатомных расстояний в атомных решетках типа вюрцита — цинковой обманки с координационным числом  $k=4$ , так же как и в металлических структурах, находятся в одинаковой функциональной зависимости от значений  $f$  и  $F$ .

В зависимости от типа решетки и типа связи изменяется лишь значение константы  $C_d$ , которая, как было показано нами, численно равна межатомному расстоянию водорода, ибо при  $f=1$ ,  $F=1$ ,  $C_d = d_H$ .

Поэтому расчет межатомных расстояний инертных газов в решетке по нашему уравнению позволяет вскрыть физический смысл константы  $C_d$ , так как в этом случае мы имеем возможность использовать экспериментальное значение постоянной решетки молекулярного водорода, т. е.  $C_d = d_H$ . Следовательно, уравнение для расчета межатомных расстояний в решетках молекулярного типа имеет вид:

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

По этой формуле были вычислены межатомные расстояния всех инертных газов, а также кислорода и азота в молекулярных решетках. При расчете число электронов связи указанных элементов определялось, как и для всех элементов подгруппы В, т. е.  $f=8-N$  (где  $N$  — максимальное число валентных электронов по периодической системе Д. И. Менделеева). Исключение составляют водород и гелий, для которых  $f=2-N$ , ибо они являются элементами первого периода с главным квантовым числом  $n=1$ , а поэтому могут иметь максимально лишь два электрона. Следовательно, число электронов связи  $f$  для водорода равно 1, для гелия 2; для всех остальных инертных газов  $f=8$ .

В качестве значения  $d_{H_2}$  в формуле (1) мы принимали экспериментальную величину параметра решетки молекулярного водорода  $a=3,75 \text{ \AA}$ , ибо в случае водорода, кристаллизующегося в плотно упакованную гексагональную структуру, при  $c/a=1,63$   $d_1=d_2=a$ . Вычисленные межатомные расстояния для указанных выше элементов со значением  $d_{H_2}=3,75$  сопоставлены с экспериментальными величинами (4) в табл. 1.

Таблица 1

Решетки молекулярного типа  $C_d = d_{H_2} = 3,75$

Элементы		$a$ эксп в $\text{\AA}$	$d$ эксп в $\text{\AA}$	$d$ выч в $\text{\AA}$	$\Delta$ в %
$H_2-H_2$	1	3,75	3,75	3,75	0
$N_2-N_2$	3	5,67	4,01	4,01	0
$O_2-O_2$	2	6,83	4,83	4,73	-2
$Ne-Ne$	2	3,57	3,57	3,47	-3
$Ne-Ne$	8	4,52	3,19	3,13	-2
$Ar-Ar$	8	5,40	3,82	3,56	-7
$Kr-Kr$	8	5,69	4,02	4,16	+3
$Xe-Xe$	8	6,24	4,41	4,55	+3
$Rn-Rn$	8	—	—	4,48	—

Все элементы, приведенные в табл. 1, кристаллизуются в границентрированную кубическую решетку. Исключением является гелий, который кристаллизуется в плотно упакованную гексагональную решетку при  $c/a=1,63$ . Следовательно, для гелия экспериментальное значение межатомного расстояния определяется как  $d=a$ . Из табл. 1 видно, что во всех случаях имеется хорошее совпадение между вычисленными и экспериментальными величинами межатомных расстояний. Уравнение (1) дало возможность вычислить неизвестную до сих пор величину  $d$  для инертного газа радона, которая оказалась несколько меньше межатомного расстояния ксенона (табл. 1). Такое понижение межатомного расстояния в случае радона связано с влиянием сжатия лантанидов (2), что учитывается нами выражением  $F=Z^{2/3} - z_l^{2/3}$ , где  $z_l=14$ .

На рис. 1 дается изображение логарифмической зависимости вычисленных межатомных расстояний инертных газов от порядкового номера атома, из которого видно, что точки гелия и радона не лежат на одной прямой с точками остальных инертных газов. Этот факт обоснован нашим уравнением (1); отклонение гелия объясняется малым значением  $f=2$ , отклонение же радона — лантанидным сокращением.

В результате проведения расчетов (2,3) межатомных расстояний всех элементов (от водорода до урана) и значительного числа их соединений в кристаллах, нашим универсальным уравнением подтверждается правильность предположения о том, что в случае элементов подгрупп  $A$  число электронов связи  $f=N$  и для элементов подгрупп  $B$   $f=8-N$  (за исключением  $H$  и  $He$  для которых  $j=2-N$ ).

Это обстоятельство позволяет дать периодическую систему элементов Д. И. Менделеева в кристаллохимической форме. Для этого необходимо расположить элементы в периодической системе в последовательности величины  $Z$  таким образом, чтобы элементы, обладающие одинаковыми значениями  $f$ , образовали вертикальные столбцы. Следовательно, номер группы совпадает с числом электронов связи элементов данной группы (табл. 2).

В табл. 2 цифры, стоящие при элементах справа, соответствуют порядковому номеру, снизу — значению  $F$ . Как видно из табл. 2, все элементы периодической системы располагаются в 8 группах, и все

Таблица 2

## Кристаллохимическая форма периодической системы элементов

Период	f		2		3		4		5		6		7		8			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
I		H <sup>1</sup> 1,0		He <sup>2</sup> 1,59														
II		Li <sup>3</sup> 2,08 F <sup>9</sup> 4,32		Be <sup>4</sup> 2,52 O <sup>8</sup> 4,0		B <sup>5</sup> 2,92 N <sup>7</sup> 3,66											Ne <sup>10</sup> 4,64	
III		Na <sup>11</sup> 4,95 Cl <sup>17</sup> 6,61		Mg <sup>12</sup> 5,24 S <sup>16</sup> 6,25		Al <sup>13</sup> 5,53 P <sup>15</sup> 6,08											Ar <sup>18</sup> 6,85	
IV		K <sup>19</sup> 7,12 Br <sup>35</sup> 10,70		Ca <sup>20</sup> 7,37 Se <sup>34</sup> 10,50		Sc <sup>21</sup> 7,61 As <sup>33</sup> 10,30		Ti <sup>22</sup> 7,85 Ge <sup>32</sup> 10,05		V <sup>23</sup> 8,09 Ga <sup>31</sup> 9,87		Cr <sup>24</sup> 8,32 Zn <sup>30</sup> 9,65		Mn <sup>25</sup> 8,55 Cu <sup>29</sup> 9,44				Fe <sup>26</sup> 8,78 Co <sup>27</sup> 9,00 Ni <sup>28</sup> 9,22 Kr <sup>36</sup> 10,9
V		Rb <sup>37</sup> 11,10 J <sup>53</sup> 14,11		Sr <sup>38</sup> 11,30 Te <sup>52</sup> 13,91		Y <sup>39</sup> 11,49 Sb <sup>51</sup> 13,76		Zr <sup>40</sup> 11,70 Sn <sup>50</sup> 13,54		Nb <sup>41</sup> 11,90 In <sup>49</sup> 13,39		Mo <sup>42</sup> 12,10 Cd <sup>48</sup> 13,18		? <sup>43</sup> 12,28 Ag <sup>47</sup> 13,09				Ru <sup>44</sup> 12,46 Rh <sup>45</sup> 12,67 Pd <sup>46</sup> 12,82 Xe <sup>54</sup> 14,29
VI		Cs <sup>55</sup> 14,46 ? <sup>85</sup> 13,52		Ba <sup>56</sup> 14,64 Po <sup>84</sup> 13,37		La <sup>57</sup> 14,81 и лантаниды Bi <sup>83</sup> 13,23		Hf <sup>72</sup> 11,51 Pb <sup>82</sup> 13,07		Ta <sup>73</sup> 11,67 Tl <sup>81</sup> 12,92		W <sup>74</sup> 11,83 Hg <sup>80</sup> 12,77		Re <sup>75</sup> 11,98 Au <sup>79</sup> 12,61				Os <sup>76</sup> 12,14 Ir <sup>77</sup> 12,30 Pt <sup>78</sup> 12,46 Rn <sup>86</sup> 13,67
VII		? <sup>87</sup> 13,8		Ra <sup>88</sup> 13,99		Ac <sup>89</sup> 14,12		Th <sup>90</sup> 14,28		Pa <sup>91</sup> 14,42		U <sup>92</sup> 14,58						
	Ce <sup>58</sup> 13,98	Pr <sup>59</sup> 13,56	Nd <sup>60</sup> 13,25	11 <sup>61</sup> 12,98	Sm <sup>62</sup> 12,75	Eu <sup>63</sup> 12,53	Gd <sup>64</sup> 12,34	Tb <sup>65</sup> 12,17	Dy <sup>66</sup> 12,00	Ho <sup>67</sup> 11,85	Er <sup>68</sup> 11,71	Tu <sup>69</sup> 11,58	Yb <sup>70</sup> 11,46	Ср <sup>71</sup> 11,34				

группы состоят из двух подгрупп, и это распределение элементов обосновано данной нами функциональной зависимостью.

Расположение элементов в табл. 2 не противоречит, а наоборот, подтверждает правильность распределения элементов в периодической системе Менделеева, в которой номер группы соответствует верхней границе положительной валентности  $N$ . Следовательно, таблицу Д. И. Менделеева нужно рассматривать как химическую форму периодической системы элементов.

Для элементов подгрупп А значения  $N$  в табл. Менделеева соответствуют значениям  $f$  тех же подгрупп в табл. 2; для элементов подгрупп В в табл. Менделеева значения  $N=8-f$  (исключение

составляют водород и гелий, для которых  $N=2-f$ ), где  $f$  — число электронов связи элементов в табл. 2.

Следствием этого положения является необходимость существования нулевой группы в периодической системе Менделеева. Поэтому попытки ряда авторов (<sup>5-7,9</sup>) аннулировать нулевую группу перенесением инертных газов в восьмую группу несостоятельны. Более того, согласно нашему уравнению доказывается принципиальная невозможность существования двух подгрупп в восьмой и нулевой группах таблицы Менделеева. В самом деле, если бы существовали элементы подгруппы В в восьмой группе, то для них  $N=8-f=8$ , что могло бы быть лишь в случае элементов с  $f=0$ . Такая возможность исключена, ибо, по нашему уравнению, при  $f=0$   $d=\infty$ .

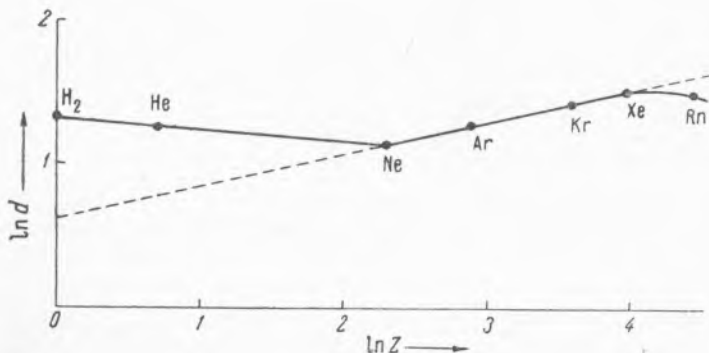


Рис. 1

Аналогичные рассуждения приводят к выводу о невозможности существования элементов подгруппы А в нулевой группе, так как для них бы  $N=f=0$  и, следовательно,  $d=\infty$ .

Наше исследование позволило уточнить также расположение элементов коротких периодов над элементами длинных. В частности, установлено, что водород должен быть расположен в подгруппе В первой группы периодической системы Менделеева над элементами Си, Аг, Ау; в кристаллохимической форме периодической системы элементов (табл. 2) водород находится также в подгруппе В первой группы, но над галоидами.

В заключение следует указать, что различные варианты таблиц периодической системы элементов, которые приводятся в химической литературе, в особенности таблицы, основанные на электронной структуре атома (<sup>8,9</sup>), противоречат разделению элементов на подгруппы в таблице Менделеева, справедливость которой количественно обоснована нашим уравнением.

Поступило  
10 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. С. Саркисов, ДАН, 58, № 7 (1947). <sup>2</sup> Э. С. Саркисов, ДАН, 60, № 3 (1948). <sup>3</sup> Э. С. Саркисов, ДАН, 58, № 8 (1947). <sup>4</sup> J. de Smedt, W. H. Keesom and H. H. Mooy, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 18, No. 203e; J. de Smedt and W. H. Keesom, *ibid.*, 16, No. 178 b; W. H. Keesom and H. H. Mooy, *ibid.*, 19, No. 209 b; B. Ruhemann u. F. Simon, *Z. phys. Chem.*, (B), 15, 589 (1932); W. H. Keesom u. K. W. Tancanis, *Physika*, 5, 270 (1938); P. P. Ewald u. C. Hermann, *Strukturber. d. Z. Kristallogr.*, 2, 201 (1928—1932); *Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker*, Berlin, 1943. <sup>5</sup> В. Курбатов, Монография по физической химии, физико-химической теории и приложение в технике, 1927. <sup>6</sup> А. Эйкен, Курс химической физики, 1, 1935, стр. 75. <sup>7</sup> Г. Б. Бокий, *Природа*, № 1—2, 38 (1942). <sup>8</sup> Я. К. Сыркини и М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, 1946, стр. 46. <sup>9</sup> T. S. Wheeler, *Chem. and Ind.*, 18, No. 42, 639 (1947).