

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

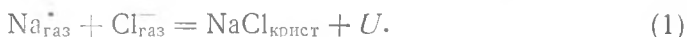
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В химии распространено представление об электроотрицательности атомов, выражающее собою тенденцию атомов в молекуле притягивать электроны. Исходя из трактовки ковалентных связей, удалось дать полуэмпирические, количественные оценки этой тенденции. Слабые стороны такого подхода, осуществленного Паулингом⁽¹⁾, были отмечены Б. Некрасовым⁽²⁾, Райсом⁽³⁾ и др. Мулликен⁽⁴⁾ установил зависимость между электросродством, потенциалом ионизации и электроотрицательностью. Для термохимиков особенно интересно то, что последние величины позволяют оценивать теплоты образования соединений с помощью довольно простой формулы⁽¹⁾.

Однако разработка проблемы в данном направлении не может считаться удовлетворительной. Не говоря уже о грубости расчетного метода, признаваемой самим автором формулы, из формулы вытекает, что для молекул, не содержащих кислорода и азота, все реакции должны быть экзотермическими, что неверно, и что для элементов одинаковой электроотрицательности теплота реакции должна быть равна нулю, что также противоречит опыту. Стандартные условия термохимии, используемые в этой трактовке, хороши для сравнения теплот образования по группам и периодам⁽⁵⁾, но непригодны в выводе абсолютных оценок теплот образования из свойств атомов. Вместе с тем, можно предъявлять тем большие требования к точности энергетических выводов, чем больше простота рассматриваемых состояний.

Поэтому мы отказались от паулинговской трактовки представления об электроотрицательности и положили в основу иной метод подхода к разрешению проблемы, рассматриваемый в настоящей статье. Остановимся, прежде всего, на предлагаемом нами стандартном состоянии. В качестве исходного мы берем газообразные ионы элементов — идеальный газ. В качестве конечного — их соединение в твердом виде — идеальный кристалл. Температура и давление — те же, что в обычных стандартных условиях термохимии (25°, 1 атм.); принципиальные удобства, представляемые температурой абсолютного нуля, несомненны, однако соответствующие поправки для перехода к вышеуказанным условиям невелики, в то время как практически температура 25° обладает бесспорными преимуществами.

Тепловой эффект реакции при переходе системы от исходного к конечному состоянию, описанным выше, представляет собою, согласно определению этого понятия, энергию решетки, например:



Дадим для подобного простейшего примера вывод, относящийся к возникновению одной связи, т. е. для типа соединений АВ, связи А—В.

Ионный потенциал, или же „обобщенный момент“ В. Семенченко,

равен заряду, деленному на радиус: $i = e/r$. Для перехода от потенциала к энергии его следует умножить на половину заряда

$$E = i(e/2) = e^2/2r. \quad (2)$$

Для процесса, подобного (1), для соединения катиона с анионом в кристалл:



получаем энергию системы в исходном состоянии как аддитивную величину, а именно как сумму:

$$H_1 = E_{K^+} + E_{A^-} = e^2/2r_{K^+} + e^2/2r_{A^-}.$$

Обратимся теперь к энергии конечного состояния (H_2). Поскольку ионы в решетке взаимодействуют между собою, ее неаддитивность очевидна. Ее выражение в виде функции от принятых нами параметров, характеризующих собою свойства отдельных, изолированных ионов, должно отражать собою это свойство неаддитивности. Выражением, полностью отвечающим этому требованию, является среднее геометрическое из индивидуальных энергетических характеристик. Такой прием использовался и Паулингом (1), постулат которого получил квантово-механическое обоснование благодаря Мулликену (4). Мы принимаем, что энергия ионов в решетке пропорциональна среднему геометрическому из ионных потенциалов, причем фактором пропорциональности является заряд e :

$$H_2 = e \sqrt{i_{K^+} \cdot i_{A^-}} = \sqrt{e^2 i_{K^+} \cdot i_{A^-}} = \sqrt{(e^2/r_{K^+})(e^2/r_{A^-})}.$$

Согласно термохимическим обозначениям:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = -Q = -U \quad \text{или} \quad U = H_1 - H_2.$$

Подставляя сюда вышенайденные значения H_1 и H_2 , получаем:

$$U = e^2/2r_{K^+} + e^2/2r_{A^-} - \sqrt{(e^2/r_{K^+})(e^2/r_{A^-})}.$$

Введем обозначение:

$$x^2 = e^2/2r. \quad (4)$$

$$\text{Тогда} \quad U = x_{K^+}^2 + x_{A^-}^2 - \sqrt{4x_{K^+}^2 x_{A^-}^2} = x_{K^+}^2 + x_{A^-}^2 - 2x_{K^+} x_{A^-} = (x_{K^+} - x_{A^-})^2$$

и окончательно, переходя от одной связи, для которой был проведен вывод, к Σ связям:

$$U = \Sigma (x_{K^+} - x_{A^-})^2. \quad (5)$$

Таково предлагаемое нами выражение в его конечной форме.

Входящие сюда величины x мы предлагаем назвать „кристаллохимическими электроотрицательностями“. Из их определения (4) видно, что они не только имеют размерность энергии, но и характеризуют собою энергию присоединения электрона к иону, ибо эта энергия тем больше, чем больше заряд иона, и тем меньше, чем большим радиусом ион обладает. Ее преимуществами являются простота стандартного состояния и непосредственная связь с валентностью. Эти новые физико-химические константы характеризуют собою „борьбу“ ионов в решетке за обладание электронами или, иными словами, тенденцию к переходу из чисто ионного в неионизированное состояние. В то время как Паулинг и Мулликен рассматривали переход от полностью ковалентного к частично ионному состоянию, мы рассматриваем переход от чисто ионного к частично ковалентному состоянию, при со-

вершено иных предпосылках о стандартном состоянии (ионный газ — кристалл). Поэтому наши электроотрицательности мы вправе называть электроотрицательностями кристаллохимическими.

Выражение (5) можно было бы подвергнуть непосредственной проверке опытом, поскольку входящие в него величины имеют точный и ясный физический смысл. Но ионный радиус (4) относится к газообразному изолированному иону. В то время как мы располагаем кристаллографическими радиусами, сведения для изолированных ионов крайне скудны. Поэтому более надежным путем проверки является нижеследующий.

Изберем за основу, в качестве условной единицы „кристалло-химической электроотрицательности“ χ , электроотрицательность иона какого-либо элемента; в качестве такового мы избираем фтор. Затем, подставляя в (5) χ для иона фтора и найденные опытным путем (круговой процесс) экспериментальные оценки энергии решетки фторидов металлов, вычислим χ соответствующих катионов. Проводя то же вычисление с теми же катионами для хлоридов, окислов и т. д., найдем χ соответствующих анионов. Последовательное осуществление таких вычислений позволяет производить их взаимное коррелирование и получить величину χ для большинства имеющих практическое значение элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Полученные величины сведены нами в табл. 1.

Таблица 1

Система кристаллохимических электроотрицательностей (χ) элементов в 6. кал. при 25° и 1 атм.

H - 1,8						
Li · 16,5	Be ·· 21,2	B ··· 24,4	C ···· 30,2	O -- -1,8	F - 1,0	Fe ·· 19,9
Na · 15,6	Mg ·· 19,7	Al ··· 23,0	Si ···· 26,6	S -- -0,4	Cl - 2,1	Co ·· 20,0
K · 14,8	Ca ·· 18,6		Sc ··· 21,3	Ti ···· 25,0	Se -- -0,1	Br - 2,3
	Cu · 17,5					Ni ·· 20,1
	Cu ·· 19,6	Zn ·· 20,0	Ga ··· 22,8		Cr ··· 22,5	J - 2,7
Rb · 14,5	Sr ·· 18,1					Mn ···· 26,1
	Ag · 16,8	Cd ·· 19,0	In ··· 22,2			Mn ·· 19,8
Cs · 14,1	Ba ·· 17,6		La ··· 20,1	Sn ···· 24,2		
			Tl ··· 15,2	Pb ···· 24,8		
				Pb ·· 18,0		

Такой метод является вполне логичным и распространенным в физической химии. Напомним, что для получения стандартных электродных потенциалов мы пользуемся опытными значениями эдс, условно принимаем за нуль потенциал водорода и тогда вычисляем потенциалы всех других электродов. Точно так же для вывода системы кристаллографических радиусов измеряют междуионное расстояние в кристаллах, принимают за „стандарт“ фтор (или кислород) и тогда находят радиусы других ионов.

Он не только дает в наши руки все необходимое для практической работы (ур-ние (5) и табл. 1), но и позволяет сразу подвергнуть

проверке опытом уравнение (5). Если оно действительно верно, значения χ для данного аниона (или катиона), полученные с его помощью из экспериментальных оценок энергии решетки различных соединений, должны быть одинаковыми. Так например, подставляя в (5) χ катионов и энергии решетки щелочных гидридов (табл. 2), мы должны получить одинаковые значения χ для отрицательного иона водорода, из какого бы гидрода мы ни исходили. Аналогичный метод применяется, как известно, для нахождения величин электросродства.

Таблица 2
Вычисление электроотрицательностей для различных элементов

Соединение	$U_{\text{экспер.}}$	χ катиона	χ водорода	Средн. χ для H^-	
A {	LiH	220	16,5	1,7	$\chi_{\text{H}^-} = 1,8 \pm 0,1$ б. кал.
	NaH	193	15,6	1,7	
	KH	165	14,8	1,9	
	RbH	162	14,5	1,8	
	CsH	156	14,1	1,9	
Соединение	$U_{\text{экспер.}}$	χ аниона	χ катиона	Средн. χ	
B {	ZnO	970	-1,8	20,2	$\chi_{\text{Zn}^{2+}} = 20,0 \pm 0,2$ б. кал.
	ZnS	852	-0,4	20,2	
	ZnF ₂	672	1,0	(19,3)*	
	ZnCl ₂	630	2,1	19,9	
B {	MnO	959	-1,8	20,0	$\chi_{\text{Mn}^{2+}} = 19,8 \pm 0,4$ б. кал.
	MnS	841	-0,4	20,1	
	MnCl ₂	592	2,1	19,3	
	CuF ₂	630	1,0	19,6	
CuO	925	-1,8	19,7	$\chi_{\text{Cu}^{2+}} = 19,6 \pm 0,1$ б. кал.	

* В литературе имеются данные по теплоте образования ZnF₂ только для плавленого. Поэтому соответствующее χ помещено в скобках.

В табл. 2, А даны результаты вычисления χ для H^- из энергий решеток гидридов. Хотя последние варьируют от 156 до 220, χ оказывается постоянной с точностью до 0,1. Точно так же, исходя из самых различных по своей природе соединений, а именно, из окиси, сульфида, фторида и хлорида цинка, мы получаем практически одно и то же (табл. 2, Б) значение χ для Zn^{2+} ; колебания не превосходят 2—3%. То же самое наблюдается не только для марганца и меди, приведенных нами в качестве примера (табл. 2, В и Г), но и для других элементов, перечисленных нами в табл. 1. Таким образом, не возникает никаких сомнений в том, что уравнение (5) верно и дает в наши руки новый путь вычисления энергии кристаллической решетки.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР и
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
25 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932); Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ² Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, в. 11, 1797 (1946). ³ O. Rice, Electronic Structure and Chemical Binding, 1939. ⁴ R. Mulliken, Journ. Chem. Phys., 2, No. 11, 782 (1934); 3, No. 9, 573 (1935). ⁵ А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 568, 581 (1948).