

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

**НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА —
„КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ“**

В нашем предыдущем сообщении (1) было показано, что энергия кристаллической решетки может быть выражена уравнением:

$$U = \Sigma (\chi_{\text{K}} \cdot - \chi_{\text{A}})^2, \quad (1)$$

где χ — новая физико-химическая константа, характеризующая электроотрицательность ионов и названная нами „кристаллохимической электроотрицательностью“. Эта величина обладает размерностью энергии ($\chi^2 = e^2/2r$). Вводя вместо радиуса газообразного изолированного иона его диаметр (d), получим:

$$\chi = e/d^{1/2}. \quad (2)$$

Хотя физический смысл данной константы ясен из вышеприведенного, следует провести детальный анализ вопроса о целесообразности введения этой константы, об ее связи с основными положениями химии и о соответствии результатов, полученных с ее использованием, данным опыта.

Обратимся прежде всего к непосредственному сравнению энергий решетки, вычисленных по (1) и χ (см. табл. 1 (1)), с „экспериментальными энергиями“, найденными с помощью кругового процесса из термохимических измерений. Наиболее достоверные значения этих последних собраны в сводках (2-4); они же были использованы нами при построении табл. 1 и 2 сообщения (1). На рис. 1 дается сравнение теоретического расчета (прямая, проходящая через начало координат) и опыта.

В ряде случаев точки, соответствующие различным типам соединений, налагаются друг на друга. В настоящее время мы располагаем 107 соединениями, для которых хорошо известны экспериментальные оценки энергий решетки. Из них 88 дают полное совпадение с расчетной прямой, 11 — различные отклонения, не превышающие 5%, и 8 — явные отклонения (5 — 10%), причем некоторые из них, возможно, вызваны неточностью термохимических измерений. Это — бромид магния, фториды железа и цинка, сульфиды лития и свинца и хлорид, бромид, иодид лития. Таким образом, 93% существующих экспериментальных данных подтверждают уравнение (1). Заметим, что в паулинговском методе электроотрицательностей декларируемая точность порядка 10%, в действительности же, нередко, намного ниже.

Проведем теперь сравнение с результатами модельно-структурного метода, выражением которого является так называемое теоретическое уравнение энергии решетки. Возьмем в качестве примера не

типичные ионные соединения, для которых последнее дает прекрасные результаты, а те, для которых оно оправдывается плохо, где велик эффект поляризации, такие, как галогениды меди и серебра. На рис. 2 показано, что линия, проведенная с помощью наших оценок x , вполне отвечает опытным точкам. Пунктиром представлены энергии решеток, вычисленные по Борну и Майеру с учетом также ван-дер-ваальсовых сил (4). Мы ограничиваемся только одним этим примером, показывающим, что даже сравнительно сложное теоретическое вычисление дает худшие результаты, чем элементарно простой расчет на основании нашего уравнения (1).

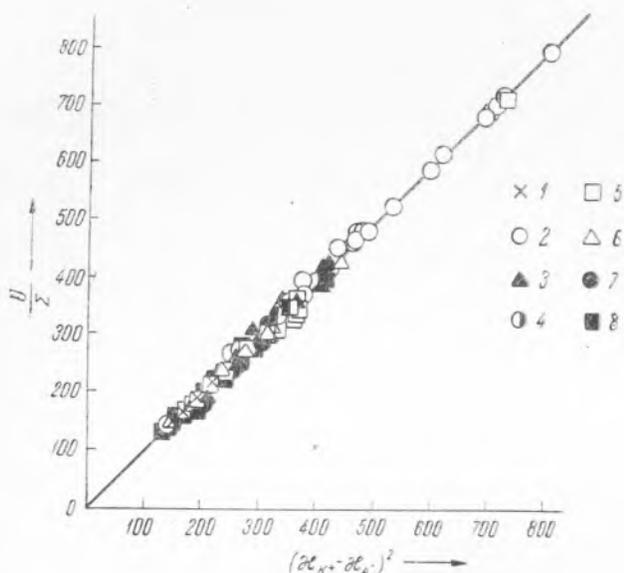


Рис. 1. Сопоставление «экспериментальных» и вычисленных по уравнению (1) энергий кристаллической решетки. 1 — гидриды, 2 — окислы, 3 — сульфиды, 4 — селениды, 5 — фториды, 6 — хлориды, 7 — бромиды, 8 — иодиды

Итак, энергия решетки может быть выражена с помощью только двух параметров, названных нами «кристаллохимическими отрицательностями». Подтверждается ли этим в данной области принцип аддитивности, имеющий широкие применения в физической химии, например в электрохимии, где эдс элемента равна разности потенциалов электродов, или в кристаллохимии, принимающей междуионное расстояние равным сумме радиусов ионов?

Отрицательный ответ на этот вопрос вытекает уже из рассмотрения любого уравнения энергии кристаллической решетки, в которое всегда входят заряды частиц и расстояние между ними. Ясно, что ни одно такое выражение, не вступая в коллизия с элементарной математикой, нельзя представить в виде суммы двух слагаемых, одно из которых относилось бы к катиону, другое к аниону. Это противоречило бы, к стати, и физическому смыслу наших представлений о взаимодействии электроразряженных частиц.

Приведенный нами (1) вывод основного уравнения (1) наглядно показывает, что мы, сохраняя вполне естественное представление о среднем арифметическом в определении энергии исходных (взятых порознь) веществ, пользуемся представлением о неаддитивности, выражая энергию ионов в решетке. Таким образом, в целом выведенное нами и проверенное на всем доступном экспериментальном материале общее выражение энергии (1) отражает собою идею о неаддитивности взаимодействия ионов, что находится в полном соответствии с физическим смыслом теории химической связи.

Итак, энергия решетки может быть выражена с помощью только двух параметров, названных нами «кристаллохимическими отрицательностями». Подтверждается ли этим в данной области принцип аддитивности, имеющий широкие применения в физической химии, например в электрохимии, где эдс элемента равна разности потенциалов электродов, или в кристаллохимии, принимающей междуионное расстояние равным сумме радиусов ионов?

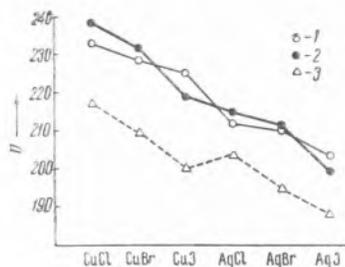


Рис. 2. Энергии решетки галогенидов меди и серебра. 1 — экспериментальные значения, 2 — вычисленные по уравнению (1), 3 — вычисленные по Борну и Майеру с учетом ван-дер-ваальсовых сил

Заслугой А. Е. Ферсмана является сама постановка проблемы о вычислении энергии кристалла по двум инкрементам, свойственным катиону и аниону. Им же была дана попытка ⁽⁵⁾ ее решения, впрочем, им самим рассматривавшаяся как первое приближение, путем введения эквив, простым суммированием которых получается энергия решетки. При этом подходе можно получить только грубые оценки; из сказанного выше следует, что такого рода подход является принципиально неправильным. Предлагаемая же нами система „кристаллохимических электроотрицательностей“ χ позволяет найти энергию кристалла по энергетическим характеристикам отдельных ионов, не входя в противоречие с очевидным фактом неаддитивности ионных

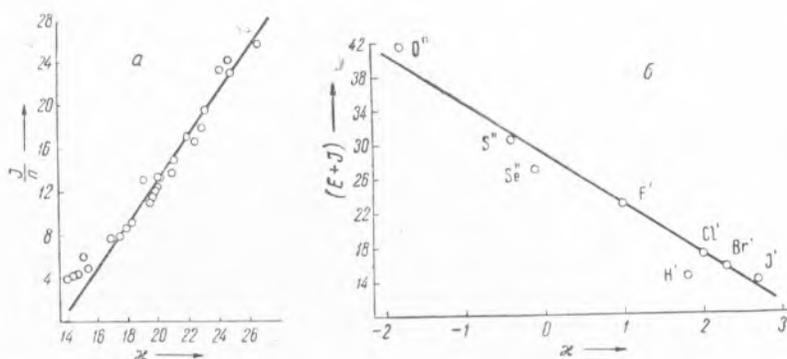


Рис. 3. Зависимость кристаллохимической электроотрицательности χ :
 а — катионов от усредненного потенциала ионизации (I/n), б — анионов от суммы потенциала ионизации и средства к электрону ($I + E$)

связей и притом с большей точностью, и таким образом, решить поставленную впервые А. Е. Ферсманом проблему, оставаясь на принципиально правильных позициях.

Интересно отметить еще одну черту. Л. Паулинг ⁽⁶⁾ в своих электроотрицательностях атомов не учитывает валентного состояния и оценивает только число связей. Так например, атом мышьяка, входящий в трехокись, тождественен с входящим в пятиокись. Очевидно, в связи с этим, именно для поливалентных элементов, грубость его расчетов сильно возрастает, достигая, например, для окислов и сульфидов сурьмы 50 — 100 %, причем погрешности явно варьируют с валентным состоянием; так, даже для столь „выигрышных“ примеров, как хлориды, для двухвалентного олова расхождение с опытным значением теплоты образования составляет 5 %, а для четыреххлористого достигает уже 20 %. Возможно, что поэтому Паулинг приводит в своей таблице данные только для немногих поливалентных элементов. Напротив, наша система электроотрицательностей полностью учитывает валентные состояния и ее проверка приводит к прекрасному совпадению с опытными данными.

Являются ли χ , так сказать, первичными характеристиками в атомной теории или же представляют собою суммарное выражение ряда свойств, как это имеет место, например, по отношению к электродным потенциалам?

Из самого определения, данного нами ранее, следует, что χ должны находиться в непосредственной зависимости от потенциала ионизации. Действительно (рис. 3, а), здесь обнаруживается довольно хорошо соблюдаемая линейная зависимость между χ и усредненным потенциалом ионизации, т. е. суммарной работой отрыва всех валентных электронов, отнесенной к одной валент-

ности. Такая пропорциональность имеет место для катионов. Для анионов же соблюдается, естественно, обратная зависимость. При этом мы, следуя Мулликену (7), сопоставляли (рис. 3, б) электроотрицательность с суммой потенциала ионизации и сродства к электрону. Если χ являются первичными характеристиками элемента, то они должны подчиняться периодическому закону Д. И. Менделеева. В самом деле, на рис. 4 видно, что χ располагаются строго закономерно по периодам, группам и подгруппам периодической системы. Все это дает нам основания считать, что новая константа χ

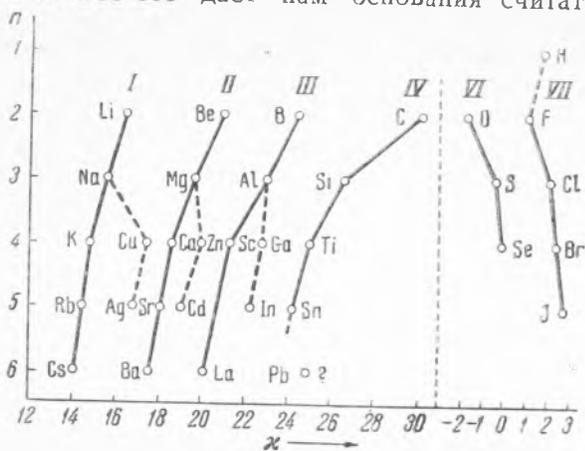


Рис. 4. Периодическая система Д. И. Менделеева и кристаллохимические электроотрицательности ионов. Линиями соединены элементы одинаковых групп (и подгрупп)

действительно является первичной термодинамической константой, т. е. величиной, дающей физико-химическую характеристику иона химического элемента. Ее специальная связь с кристаллохимией и способность служить мерой тенденции иона к приобретению электрона оправдывают данное нами название „кристаллохимическая электроотрицательность“.

В кристаллохимической энергетике находят широкое применение

два основных метода: теоретический расчет энергий решеток по уравнениям, опирающимся на теорию строения твердого тела, и их экспериментальная оценка с помощью круговых процессов и термодимических данных. Мы рассматриваем предлагаемый нами метод в качестве третьего, позволяющего решать вопросы, связанные с энергией ионных кристаллов, по введенным нами константам χ без каких-либо предположений и допущений о природе сил связи и без обращения к структурному анализу твердых тел. Все это позволяет нам назвать данный метод термодинамическим. Это метод, принципиально отличный от приближенного метода эквивалентов Ферсмана, как опирающийся на представления о неаддитивности ионного взаимодействия, а потому и не входящий в противоречие с идеями, лежащими в основе уравнений энергии кристаллической решетки. Приведенный нами в самом начале вывод основного уравнения служит связующим звеном развиваемых нами представлений с представлениями модельно-структурного характера, исходящими из понятий о зарядах и радиусах ионов (междучастичных отстояниях).

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

Поступило
25 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Капустинский, ДАН, 67, № 3 (1949). ² А. Ф. Капустинский и Б. К. Веселовский, ЖФХ, 1, 64 (1934). ³ А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 7—8, 497 (1943). ⁴ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946. ⁵ А. Е. Ферсман, ДАН, 11, № 3—4 (1935); 11, № 8—9 (1935). ⁶ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁷ R. Mulliken, Journ. Chem. Phys., 2, 782 (1934); 3, 573 (1935).