

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

АТОМЫ-ИЗОХОРЫ, ИОНЫ-ИЗОХОРЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТЬ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ РАВНООБЪЕМНОСТИ

В теории изоморфизма, твердых растворов, в кристаллохимической трактовке периодического закона Д. И. Менделеева особый интерес представляют атомы (и ионы), обладающие одинаковыми размерами. Целесообразно, по аналогии и наряду с уже принятыми терминами изотопы и изобары, ввести термин атомы-изохоры, подразумевая под этим атомы одинаковых размеров (объемов или радиусов), а также ионы-изохоры, т. е. ионы одинаковых размеров.

Существует простая закономерность, которой подчиняются эти равнообъемные частицы; назовем ее „закономерностью кристаллохимической равнообъемности“. Ниже приводится ее вывод, а также ее экспериментальные подтверждения. Основой вывода является периодический закон Д. И. Менделеева и вытекающая из него кривая атомных объемов.

Еще в 1869 г. Д. И. Менделеев доложил ⁽¹⁾ открытую им периодичность атомных объемов с изменением атомного веса. Позже Л. Майер представил эту зависимость графически; это изображение принято называть с тех пор кривой атомных объемов. Она представляет собою в осях координат атомный объем — менделеевское число (порядковый номер) ряд последовательно идущих параболических участков, каждый из которых охватывает период системы элементов; общий вид представлен на рис. 1. Верхние точки кривой отвечают началу и концу периода. Мы можем характеризовать период не только ими, но и точкой минимума кривой, «особой точкой», назовем ее критической точкой атомных объемов (*K*).

В. Ф. Алексеев установил правило прямолинейного диаметра для имеющих аналогичную форму кривых расслоения бинарных систем, то же правило для плотностей пара и жидкости применялось Кальете и Матисом. Заметим, что за исключением первого периода, где имеется всего два элемента, и периодов с лантаноидной и актиноидной достройкой, все периоды на кривой атомных объемов удовлетворительно подчиняются правилу прямолинейного диаметра, находящему, таким образом, новую область применения и позволяющему уточнить нахождение критической точки. Порядковые номера Z_0 элементов, отвечающие минимальным атомным объемам в каждом из периодов, подчиняются очень простому уравнению, не содержащему никаких эмпирических коэффициентов, а именно:

$$Z_0 = s^{n-s} p, \quad (1)$$

где s и p — число s - и p -электронов в оболочке инертного газа, завершающего данный период, n — номер периода. Насколько хорошо

эта зависимость оправдывается опытом, видно на рис. 2, где найденные для каждого периода по экспериментальным данным и с применением правила прямолинейного диаметра порядковые номера элементов минимального атомного объема почти точно ложатся на теоретическую кривую, отвечающую уравнению (1). Таким образом, мы имеем основания считать его уравнением минимальных атомных объемов элементов системы Д. И. Менделеева.

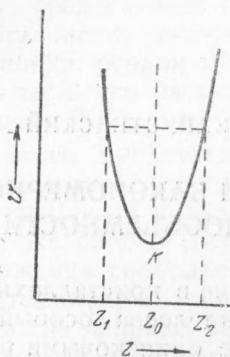


Рис. 1

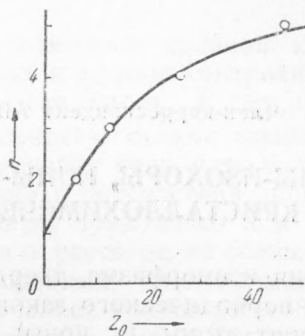


Рис. 2

Обратимся теперь непосредственно к закономерности кристаллохимической равнообъемности. Из рис. 1 видно, что, поскольку прямолинейный диаметр перпендикулярен к оси Z (угол для всех периодов или точно равен 90° или очень близок к 90°),

$$\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) = Z_0, \quad (2)$$

где Z_1 и Z_2 — порядковые номера элементов одного и того же периода, обладающих равными объемами. Подставляя сюда Z_0 из (1), приходим к еще более общему выражению

$$\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) = s^{n-s} p. \quad (3)$$

Оно получено в результате рассмотрения кривых, занимающих, естественно, усредненное положение по отношению к экспериментальным точкам. Переходя непосредственно к опытным данным, мы прежде всего замечаем, что среди 100 известных теперь элементов лишь около 30 отвечают критерию попарной равнообъемности, по крайней мере, если считать, как это будет сделано ниже, одинаковыми атомные объемы, отличающиеся не более чем на единицу; соответственно и полусуммы порядковых номеров рассчитаны ниже с точностью до единицы. Вообще, как известно, точность в определении атомных объемов, получаемых делением плотности на атомный вес, невелика, хотя вполне достаточна для решения поставленной выше задачи. В случае ионных радиусов точность больше. Несмотря на все эти ограничения, во всех доступных расчету случаях наблюдается полное подтверждение выведенного выше обобщения, что видно из табл. 1.

Перейдем к ионным радиусам. Здесь общее число электронов равно не менделеевскому числу, а эффективному атомному номеру, т. е. Z , за вычетом (катионы) или с прибавлением (анионы) числа валентных электронов. В табл. 2 для ионов каждого периода приведены эффективные атомные номера E , радиусы по Гольдшмиду⁽⁴⁾ r и для каждой пары ионов-изохор полусумма числа электронов. Во втором и третьем периодах нет ионов-изохор; в шестом они есть, но здесь не приводятся (лантаноидная контракция, см. выше). И здесь мы видим постоянство полусуммы общего числа электронов для ионов-

Таблица 1

Атомы-изохоры и свойственное им среднее число электронов *

	Второй период				Третий период			
	Li	N	Be	C	Na	Ar	Mg	S
Z	3	7	4	6	11	18	12	16
σ	13,1	13,6	5,0	5,3	23,7	24,2	14,0	13,1
$1/2 (Z_1 + Z_2)$	5		5		14		14	

Четвертый период

	Ca	Br	Sc	Se	V	Zn	Cr	Cu	Tl	Ga
	Z	20	35	21	34	23	30	24	29	22
σ	25,8	23,5	18	16,4	8,6	9,2	7,3	8,9	10,6	11,8
$1/2 (Z_1 + Z_2)$	27		27		26		26		26	

Пятый период

	Y	Sn	Nb	Ag	Zr	Cd	Pd	Mo
	Z	39	50	41	47	40	48	42
σ	16,1	16,2	11,1	10,3	14,3	13,1	9,4	8,9
$1/2 (Z_1 + Z_2)$	45		44		44		44	

* Атомные объемы взяты по сводке (3).

Таблица 2

Ионы-изохоры и свойственное им среднее число электронов

Четвертый период

	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺
	E	18		28		28
r	0,83	0,62	0,40	0,83	0,62	0,40
$1/2 (E_1 + E_2)$	23		23		23	

Пятый период

	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺
	E	36		46		46
r	1,06	0,9	0,7	1,03	0,9	0,7
$1/2 (E_1 + E_2)$	41		41		41	

изохор, соблюдающееся весьма точно, поскольку радиусы определены точно.

Этим исчерпываются доступные в настоящее время примеры. Добавим, что та же правильность распространяется вообще на свойства, зависящие от размеров атома, например на потенциалы ионизации. Сюда же тесно примыкает вопрос о постоянстве междоатомных расстояний в кристаллах при постоянном числе электронов. Поскольку в каждом периоде объем определяется числом электронов атома, для соединений АВ с постоянным $\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2)$ расстояние А — В будет также постоянным. При этом речь идет о соотношении чисел электронов в А и В, так как уравнение (2) рассматривает атомы порознь, т. е. это будет справедливо для соединений ковалентных, когда не

Таблица 3

Числа электронов для атомов критического объема

	Периоды				
	первый	второй	третий	четвертый	пятый
$\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2)$					
из табл.	0	5	14	26 (27)	44 (45)
Z_0	0	6	12	24	48

имеет места переход электронов от А к В (или наоборот). Действительно, известно (5), что для тетраэдрических структур расстояние А — В для соединений Ge — Ge, Ga — As, Zn — Se, Cu — Br постоянно и равно 2,45 Å, а для Sn — Sn, In — Sb, Cd — Te, Ag — J 2,80 Å, при чем для всех первых $\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) = 32$, а для всех вторых $\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2) = 50$.

Вернемся к уравнениям (1) и (2) и табл. 1. Нетрудно видеть, что значение $\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2)$ в табл. 1 почти точно совпадает с числом электронов Z_0 для атомов критического объема, найденным из усредненной плавной кривой, охватывающей все экспериментальные точки и подчиняющейся уравнению (1) (см. табл. 3).

Представленные материалы говорят о решающей роли общего числа электронов в размерах атомов и ионов, аналогично тому, что известно в магнетохимии в законе сдвига Кусселя (6). Об этом говорят и работы Юма-Розери (7), Саркисова (8) и др. Таким образом, мы приходим к закономерности кристаллохимической равнообъемности, вытекающей в качестве следствия из прямолинейности диаметров кривой атомных объемов:

атомы-изохоры (ионы-изохоры) в каждом данном периоде обладают числами электронов, среднее арифметическое из которых равно числу электронов атома (иона), находящегося в середине периода и обладающего минимальным объемом (атома критического объема).

Эта закономерность может быть выражена общим для всех периодов условием равенства атомных объемов (3).

Институт общей и неорганической химии

им. Н. С. Курнакова

Академии наук СССР и

Московский химико-технологический институт

им. Д. И. Менделеева

Поступило

12 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Менделеев, Тр. Второго съезда русск. естествоисп. в Москве, 1, 1870.
² В. Ф. Алексеев, Горн. журн., 2, 385 (1885) ³ W. V. Meldrum and F. T. Gucker, Introduction to Theoret Chemistry, 1936. ⁴ В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, 1937. ⁵ А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, 1948. ⁶ В. Клемм, Магнетохимия, 1939. ⁷ В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, 1938. ⁸ Э. С. Саркисов, ДАН, 58, 1337 (1947).