

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Б. БОКИИ

СИСТЕМА АТОМНЫХ РАДИУСОВ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 I 1953)

1. Первая система атомных радиусов металлов была предложена в 1926—1927 гг. В. М. Гольдшмидтом (1, 2). Основное затруднение, с которым он встретился при ее разработке, заключалось в том, что металлы кристаллизуются в разных структурах, а размеры их атомов зависят от типа структуры. Обычно металлы кристаллизуются в одном из трех структурных типов.

- 1) Кубической плотнейшей упаковки (К).
- 2) Гексагональной плотнейшей упаковки (Г).
- 3) Кубической центрированной упаковки (Ц).

Часть металлов кристаллизуется в более сложных структурах (см. например (3)). При определении величин атомных радиусов Гольдшмидт указывает, что при кристаллизации металла в первом или во втором типе структуры размеры атомов не меняются, так как координационное число (к. ч.) в обоих случаях равно 12; при переходе от структур этого типа к структуре типа Ц (к. ч. 8) происходит уменьшение радиуса атомов на 3%. Со временем таблица Гольдшмидта прочно вошла в научную и учебную литературу. За прошедшие 25 лет в нее были внесены только незначительные изменения и некоторые дополнения, не затрагивающие ее по существу. Так и создавалась так называемая общепринятая система атомных радиусов металлов (см. например (3, 4), табл. 1). Нет, однако, сомнения в том, что давно наступило время для критического ее пересмотра.

2. Пределы сокращения атомного радиуса при переходе от к. ч. 12 к к. ч. 8 можно вычислить теоретически из двух крайних предположений о степени деформации атомов в металлах.

Если предположить, что атомы абсолютно несжимаемы, то, очевидно, никакого изменения в межатомных расстояниях при перемене координационного числа не произойдет. Поправка, следовательно, будет равна нулю.

Второй предел мы, очевидно, получим, если сделаем обратное допущение, а именно, что металлические атомы способны деформироваться бесконечно легко, но при этом их объем остается постоянным. Такие «атомы» будут занимать все пространство в металлическом кристалле. В этом случае объем, приходящийся на один атом в структуре К, будет равен объему одного федоровского параллелоэдра — ромбододекаэдра (аналогичная форма получится и для структуры Г). При переходе к Ц произойдет смена параллелоэдра — ромбододекаэдра на кубооктаэдр. Задача вычисления величины уменьшения атомного радиуса при такой замене сводится, очевидно, к вычислению разности расстояний между центрами соседних параллелоэдров, если параллелоэдры обеих структур равновелики или, иначе, к вычислению разности радиусов шаров, вписанных в равновеликие ромбододекаэдр и кубооктаэдр. В уравнении (1) левая часть представляет собой объем ромбододекаэдра, равный четверти

объема элементарной ячейки структуры К, правая часть — объем кубооктаэдра, равный половине объема элементарной ячейки Ц.

$$\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 : 4 = \left(\frac{4r'}{\sqrt{3}}\right)^3 : 2. \quad (1)$$

Здесь r — радиус шара, вписанного в ромбододекаэдр; r' — радиус шара, вписанного в кубооктаэдр

$$r' = 0,9721 r. \quad (2)$$

Приняв r за 100%, получим максимальное уменьшение радиуса при переходе от структур с к. ч. 12 к структурам с к. ч. 8 в 2,79%. Очевидно, что эти крайние значения (0% и 2,79%) являются лишь теоретическими пределами, а действительные деформации реальных атомов будут лежать в интервале между ними.

Таблица 1

													H	He								
Li 1,57		Be 1,13															B	C	N	O	F	Ne
Na 1,92		Mg 1,60															Al 1,43	Si	P	S	Cl	Ar
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,65	Ti 1,45	V 1,36	Cr 1,28	Mn 1,31	Fe 1,27	Co 1,26	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,37	Ga 1,39	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb 2,53	Sr 2,16	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,47	Mo 1,40	Tc 1,34	Ru 1,32	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,52	In 1,57	Sn	Sb	Te	J	Xe					
Cs 2,74	Ba 2,25	La 1,86	Hf 1,59	T 1,46	W 1,41	Re 1,37	Os 1,34	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,55	Tl 1,71	Pb 1,74	Bi	Po	85	Rn					
Fr	Ra	As	↕↕																			
↕↕																						
Ce 1,82	Pr 1,82	Nd 1,82	61 1,8	Sm 1,8	Eu 2,04	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,75	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Ср 1,74									
			или 2,0	или 2,0					или 1,95													
↕↕																						
Th 1,80	Pd	U 1,53	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf														

В статье (6) мы уже имели случай показать, что верхний предел деформируемости в типичных интерметаллических соединениях никогда не реализуется. Из сказанного можно, следовательно, сделать вывод, что поправка Гольдшмидта (3%) является завышенной.

3. Недостаток экспериментальных данных не позволил Гольдшмидту получить непосредственно эту величину из структур полиморфных металлов. Для ее расчета он брал межатомные расстояния из чистых металлов А и В, кристаллизующихся в структурных типах плотнейших упаковок, а затем сопоставлял их полусумму с межатомными расстояниями для соответствующего соединения типа АВ, кристаллизующегося в структурном типе CsCl (к. ч. 8). Этот метод не может считаться безупречным, так как химическое взаимодействие (ионное и ковалентное) между атомами разных элементов влечет за собой более сильное сокра-

щение межатомных расстояний, чем то, которого можно было бы ожидать для чисто металлической связи.

Новые данные позволяют вычислить величину этой поправки непосредственно для трех полиморфных металлов (см. табл. 2). Следовательно, при определении атомных радиусов у металлов, имеющих структуры с к. ч. 8, надо прибавлять к половине кратчайшего межатомного расстояния ~ 2% (а не 3%, как это предлагал Гольдшмидт).

4. Сказанное в пп. 2 и 3 позволяет предложить метод определения атомных радиусов для металлов, кристаллизующихся в сложных структурах. Для этого необходимо определить объем, приходящийся на один атом, придать ему форму равновеликого ромбододекаэдра, вписать в него шар и определить радиус этого шара. Расчетную формулу получим, приравняв левую часть уравнения (1) объему v , приходящемуся в сложной структуре на один атом, и решив это уравнение относительно $\sqrt[3]{v}$:

$$\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 : 4 = v, \quad r = 0,561\sqrt[3]{v}. \quad (3)$$

Проверить эту формулу можно на структурах полиморфных металлов, у которых имеется одна из структур типа К, Г или Ц и другие сложные. Для проверки надо выбирать металлы, у которых все модификации могут существовать при комнатной температуре, так как вся предлагаемая система получена из констант решеток металлов, измеренных при комнатной температуре.

Подходящими для этой цели объектами будут α -, β - и γ -U и α - и β -W (см. табл. 3). Результаты вполне удовлетворительны. Это дает возможность распространить этот метод на другие металлы, имеющие сложные структуры. При этом надо учитывать тип структуры. Если координационное число близко к 12, то в полученное расчетом значение по уравнению (3) никакой поправки вносить не надо. Если же структура близка к структурам с к. ч. 8, то полученное значение надо уменьшить на 1% (3—2%). Таким образом, вычислены атомные радиусы для α -, β -, γ -Mn, Zn, Cd, Hg, In, Pa и Np.

Таблица 2

	$\frac{1}{2}$ межатомного расстояния		Δ в %
	к. ч. 12	к. ч. 8	
Ti	1,46	1,44	1,4
Fe	1,26	1,24	1,5
Zr	1,60	1,56	2,5

Средн. 1,8

Таблица 3

Металл	Симметрия	Конст. решетки	Z	Объем на 1 атом в Å^3	$\frac{1}{2}$ кратч. расстояния Å	Радиус шара, вписанного в ромбододекаэдр
α -U	Ромб.	$a = 2,852$ $b = 5,865$ $c = 4,945$	4	20,30	—	1,53
β -U	Тетр.	$a = 10,52$ $c = 5,57$	30	20,30	—	1,53
γ -U	Куб. центр.	3,474	2	20,96	$1,50 + 2\% = 1,53$	—
α -W	Куб. центр.	3,159	2	15,78	$1,37 + 2\% = 1,40$	—
β -W	Куб.	5,041	8	16,0	—	1,41

Исходя из особенности структур последних двух металлов (⁸, ⁹), только для них необходимо взять эту поправку.

5. В табл. 4 собраны все рассчитанные на основании вышеизложенных соображений радиусы атомов металлов. Из 58 металлов, для которых имелись старые данные и приводятся новые, совпадение значений наблюдается только для 30, т. е. приблизительно в половине случаев. У 14 металлов отклонение новых значений от старых равно 0,01 кХ, у 7 — 0,02 и у 7 — 0,03 и выше.

Таблица 4

														H	He				
Li 1,55	Be 1,13													B 1,43	C	N	O	F	Ne
Na 1,89	Mg 1,60													Al 1,43	Si	P	S	Cl	Ar
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga —	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,60	Sn	Sd	Te	J	Xe		
Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi	Po	85	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
↑																			
Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	61	Sm	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Cp 1,74						
↑																			
Th 1,80	Pd 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu	Am	Cm	Bk	Cf											

Поступило
12 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 7, 8. В русск. пер. см. сборн. Основные идеи геохимии, 1933 (все ссылки в тексте даны по этому переводу). ² V. M. Goldschmidt, *Z. phys. Chem.*, 133, 397 (1928). ³ F. Laves, *Taschenbuch f. Chemiker und Physiker*, Berlin, 1943. ⁴ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950. ⁵ Г. Б. Бокий, *Вестн. МГУ*, № 5 (1948). ⁶ Г. Б. Бокий, Э. Е. Вайнштейн, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 4, 241 (1943). ⁷ W. Hume-Rothery, *On the Crystal Structure of Metals and Alloys*, London, 1936. ⁸ W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica*, 5, 1, 19 (1952). ⁹ W. H. Zachariasen, *ibid.*, 5, 5, 660 (1952).