Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ГЕОХИМИЯ

Г. С. МОМДЖИ

О ПОТЕНЦИАЛАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 14. I. 1955)

Последовательные потенциалы ионизации химического элемента образуют возрастающий ряд, в связи с чем следовало бы ожидать у элементов всех возможных положительных валентностей до некоторого предела, когда силы химического взаимодействия становятся недостаточными для отрыва из атома очередного электрона. Хорошо известно, что это не так, и для каждого элемента характерна одна или несколько избирательных валентностей.

Валентные *s*-электроны щелочноземельных элементов с антипараллельными спинами являются спаренными. По спектроскопическим данным энергия их распаривания для бериллия равна 62 ккал, снижаясь для последующих элементов подгруппы до 36 ккал у бария. Из этого следует, что энергия отрыва первого электрона у щелочных земель выше энергии отрыва второго электрона, однако, как указывалось, потенциалы ионизации неизменно возрастают от низших порядков к высшим, и первый потенциал ионизации щелочноземельных элементов ниже второго. Видимо, потенциалы ионизации второго и высших порядков нельзя рассматривать как непосредственную меру связи электронов в атомах.

Эмпирически установлена зависимость между первыми потенциалами ионизации и ионными радиусами ([1], [2]) и еще более четкая периодическая зависимость первых от порядкового номера элемента. Для потенциалов ионизации высших порядков таких зависимостей нет. Иное положение имеет место для разностей между последовательными потенциалами ионизации, которые именуются потенциалами возбуждения ([3], стр. 320). Обозначим потенциалы возбуждения через J, а потенциалы ионизации через I, тогда $J_2 = I_2 - I_1$; $J_3 = I_3 - I_2$; $J_4 = I_4 - I_3$ и т. д. Очевидно, $J_1 = I_1$.

Потенциалы возбуждения непосредственно связаны с валентностью элементов и их химическими и геохимическими свойствами, что впервые отметил Аренс ([4]). Потенциалы ионизации первого порядка и последующие потенциалы возбуждения для данного элемента не образуют непрерывно возрастающего ряда; каждый следующий член может быть выше или ниже предшествующего, но скачок к большему потенциалу возбуждения определяет фактическую валентность.

Так, у элементов группы щелочей потенциал ионизации первого порядка значительно ниже потенциала возбуждения второго электрона ($I_1 \ll J_2$), что соответствует одновалентности их катионов. У элементов группы щелочных земель, наоборот, потенциал ионизации первого порядка выше потенциала возбуждения второго электрона, но тот и другой значительно ниже потенциала возбуждения третьего электрона ($I_1 > J_2 \ll J_3$) в соответствии с двувалентностью катионов щелочных земель и в согласии с рассмотренным представлением о природе этой валентности.

Для первой подгруппы третьей группы имеем: $I_1 < J_2 > J_3 \ll J_4$, т. е. эти элементы трехвалентны, но первое неравенство ($I_1 < J_2$) указывает на возможность одновалентного состояния, характерного для таллия и более редкого у прочих членов подгруппы.

Подобная связь между потенциалами возбуждения и валентностью характерна и для других элементов за отдельными исключениями, которые позволяют уточнить представления о валентности. Так, для марганца (в электронвольтах):

I_1	$>$	J_2	$<$	J_3	$>$	J_4	$<$	J_5	$<$	J_6	$<$	J_7	$\ll$	J_8
7,41		7,09		19,47		19,43		22,4		24,9		26,7		78,9

В согласии с этим рядом марганец дает 2, 4, 5, 6, максимум 7-валентные катионы. Существование 3- и 1-валентных катионов марганца всегда вызывало сомнения. Из ряда потенциалов возбуждения следует, что таких катионов марганец образовывать не должен.

Аналогичную поправку можно ввести и в представления о валентности азота, причем интересно сопоставить его с фосфором:

	I_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
N	14,51	14,90	17,95	29,64	20,3	451,7
P	10,43	9,61	10,33	21,02	13,5	159,2

Эти ряды показывают, что 1- и 2-валентные состояния возможны у азота, но не у фосфора, тогда как 3- и 5-валентные состояния характерны для обоих элементов в соответствии с опытом.

Возможность 4-валентных катионов азота, согласно таблице, исключается, и соединения 4-валентного азота следует рассматривать как комплексные с 3- и 5-валентными катионами. NO_2, как известно, неустойчива. Молекулярный вес газообразного NO_2 имеет значения, промежуточные между NO_2 и N_2O_4, и при снижении температуры приближается к последнему, причем формулу N_2O_4 нужно представить в виде $N^{3+}N^{5+}O_4^{2-}$.

Для объяснения зависимости между потенциалами возбуждения и валентностью надо допустить, что превращение атома в катион происходит по следующей схеме: при достижении энергией химического взаимодействия элементов величины первого потенциала ионизации отрывается первый электрон. Если потенциал возбуждения второго электрона меньше первого потенциала ионизации, то такой же энергии химического воздействия достаточно и для возбуждения второго электрона с переводом его на уровень первого и для последующего его удаления из атома. Таково же поведение третьего и более глубоких электронов, если их потенциал возбуждения ниже потенциала ионизации первого электрона: они выводятся из основного энергетического состояния в ряд последовательных возбужденных состояний и, наконец, удаляются из атома. Валентная остановка произойдет на электроне, у которого потенциал возбуждения больше первого потенциала ионизации. При увеличении энергии химического взаимодействия можно достигнуть удаления из атома и такого электрона, а также и следующих валентных электронов с меньшими потенциалами возбуждения. Пределом ионизации атома будет электрон с потенциалом возбуждения, превышающим максимально возможную энергию химического взаимодействия элемента. Энергетические уровни электронов в атоме образуют лестницу с различными по высоте ступенями, причем более высокие ступени определяют избирательную валентность. «Силы», «величина» химического взаимодействия параллелизуются с понятием действия в квантовой механике, т. е. способностью единовременного осуществления работы — перевода электрона из одного квантового состояния в соседнее, более высокое.

Характер «лестницы», ее «профиль» определяет химическую индивидуальность элемента, и можно ожидать, что элементы с одинаковым

«профилем» электронных уровней будут близки по химическим свойствам, даже если это элементы различных подгрупп или групп.

Рассмотрим для примера пару бериллий — цинк:

	I_1	J_2	J_3
Be	9,30	8,82	134,98
Zn	9,37	8,67	21,96

Большая близость потенциалов валентных электронов у этой пары определяет общие химические свойства двух элементов, принадлежащих к различным подгруппам второй группы (в связи с чем потенциал возбуждения третьего электрона резко различен, у бериллия это *s*-электрон, а у цинка *d*-электрон). Действительно, в некоторых отношениях бериллий особенно сходен с цинком. Б. В. Некрасов [5] указывает, что, помимо амфотерности гидроокисей обоих элементов, это сходство проявляется в существовании основного ацетата $Zn_4O(CH_3COO)_6$, по составу и свойствам вполне аналогичного соответствующему производному бериллия. Ни один из других элементов II группы подобных соединений не образует.

Более характерно геохимическое сходство цинка и бериллия. Из элементов второй подгруппы только цинк участвует в решетках алюмосиликатов, силикатов и шпинелей, нередко структурно аналогичных соединениям бериллия, например: бертрандит H_2BeSiO_5 и гемиморфит $H_2Zn_2SiO_5$, фенакит Be_2SiO_4 и виллемит Zn_2SiO_4, бромелит BeO и цинкит ZnO; бериллий и цинк образуют также общий силикат доналит.

Хотя бор 3-валентен подобно алюминию, но резко от него отличается, и в целом химия бора близка к химии кремния, что находит объяснение, если сопоставить потенциалы валентных электронов этих элементов (в электронвольтах):

	s^1	s^2	p^1	p^2
Al	9,5	12,81	5,94	—
B	12,75	16,71	8,28	—
Si	11,49	17,06	8,15	8,14

Большая близость потенциалов валентных электронов бора и кремния сказывается в химическом поведении значительно более, чем тождественность внешних электронных оболочек бора и алюминия. Ярким примером является пара никель — медь:

	J_4	J_3	J_2	I_1
Cu	20,97	17,60	12,66	7,67
Ni	20,08	17,04	11,24	7,6

И в этом случае элементы различных групп, но с близкими рядами потенциалов возбуждения проявляют большое геохимическое сходство.

Существует обратная зависимость между J и r_i у изоэлектронных ионов, выражающаяся гиперболическими кривыми. Это позволяет написать эмпирические формулы для кристаллических радиусов r_i, соответствующих координационному числу 6. Для изоэлектронных катионов со внешней оболочкой типа гелия, неона и никеля предлагается формула:

$$r_i = \frac{\sum_{n}^{n=3} N_w - \sum_{0}^{n-1} N_w \pm {}^1/_2}{J + n^2 + n - 4} + \frac{N_w - 2{,}5n^2 + 8{,}5n - 16}{100}, \qquad (1)$$

где N_w — число электронов в оболочке иона, равное разности между порядковым номером и валентностью иона ($N - w$); n — главное квантовое число валентного электрона, при четном n в числителе ${}^1/_2$ принимается со знаком плюс, при нечетном — минус; $\sum_{n}^{n=3} N_w$, $\sum_{0}^{n-1} N_w$ — сум-

мы N_w ионов трех указанных типов *; J — потенциал возбуждения внешнего электрона.

Для изоэлектронных катионов со внешней оболочкой типа аргона, криптона, ксенона и радона:

$$r_i = \frac{67}{J+16} + \frac{2n^2-15n+3}{100}. \qquad (2)$$

Для изоэлектронных катионов с оболочкой типа палладия и платины

$$r_i = \frac{17.5-3{,}5\,(n-4)}{J+4} + 0{,}29 + 0{,}05\,(n-4). \qquad (3)$$

Вычисление кристаллических радиусов катионов по этим формулам для 50 катионов дает величины, близкие к определенным Л. Паулингом ([6]). Максимальные различия:

	r_i в Å по Паулингу	r_i в Å вычисл.	Разность
Cu^{1+}	0,96	1,00	+ 0,04
Cs^{1+}	1,69	1,66	— 0,03

Вычисленные кристаллические радиусы для этих элементов лучше совпадают с данными опыта, чем соответствующие радиусы Л. Паулинга.

Из формул (1), (2) и (3) атомные радиусы благородных газов, а также никеля и платины получаются весьма близкими к половине расстояния между атомами.

Рассматривая вопрос о предельной валентности, Аренс ([4]) считает, что она наступает при $J = 20$—30 эв. Нетрудно видеть, что даже столь неопределенная граница не удовлетворяет фактическим данным. Так, у криптона, ксенона и радона $I_1 < 14$ эв, однако их ионизация невозможна, и т. д. Установить предел ионизации только по величинам потенциалов возбуждения нельзя. Из таблицы потенциалов следует, что граница повышается для ионов малого радиуса и понижается у крупных, т. е. определяется как потенциалом возбуждения, так и атомным или ионным радиусом r_i, а именно их произведением Jr_i. Если произведения первых потенциалов ионизации на атомный и произведения потенциалов возбуждения на ионный радиус расположить в единый возрастающий ряд, то оказывается, что начиная с $Jr_i = 20{,}70$ эв·Å по возрастанию ряда располагаются ионы предельной валентности и атомы инертных газов, а по убыванию — ионы непредельной валентности и атомы всех элементов, кроме инертных газов.

Таким образом, при критическом значении произведения $Jr_i = 20{,}70$ эв·Å химическими средствами у иона или атома нельзя отнять внешний электрон, т. е. могут ионизоваться только атомы и ионы с $Jr < (Jr)_{кр}$ или $Jr < 20{,}70$ эв·Å. Наиболее близок к этому пределу 2-валентный ион свинца, у которого $Jr = 20{,}64$ эв·Å. Величина $(Jr)_{кр}$ представляется интереснейшим параметром.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

Поступило
20 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1935. [2] К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 23, в. 2 (1953). [3] З. Э. Шпольский, Атомная физика, I, 1951. [4] L. H. Ahrens, Geochem. et Cosmochem. Acta, 3, No. 1 (1953). [5] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1953. [6] Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947.

* Разность этих сумм, входящая в формулу (1) для ионов с внешней электронной оболочкой типа гелия, равна 40, типа неона 36 и типа никеля 16.