

# ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СОЛЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1)</sup>.

*K. Фаянс.*

1. Введение. 2. Идеальная полная связь: а. Влияние заряда и размера ионов. б. Влияние строения внешней электронной оболочки. 3. Деформация ионов: а. Односторонняя поляризация ионов в однородном и неоднородном поле. б. Деформация электронных орбит в решетке. 4. Молярная рефракция и деформация. 5. Деформация водородными ядрами. 6. Деформация другими ионами. 7. Летучесть галоидных солей щелочных металлов с точки зрения представления о деформации. 8. Поглощение света и деформация электронных орбит. 9. Расстояния между ионами и энергия решетки. 10. Фотоэлектрическая проводимость солей. 11. Растворимость солей. 12. „Разрыхление“ кристаллической решетки. 13. Строение электронной оболочки и деформация. 14. Непрерывная и прерывная деформация.

## 1. Введение.

Благодаря замечательным успехам теории Бора<sup>[1]</sup> мы можем себе составить определенное представление о распределении и движении электронов внутри атомов различных элементов и на этом основании объяснить не только спектральные свойства атомов, но также, в общих чертах, и поведение их при химических процессах. Этим, однако, не затрагивается непосредственно проблема о свойствах химических соединений. Это можно было бы сказать только в том случае, если бы в молекулах соединений атомы элементов сохранялись совершенно или в существенных чертах неизмененными. И действительно, такое представление в скрытой форме положено в основание прежних попыток вычисления свойств органических веществ (например, рефракций или магнитной восприимчивости) по правилу аддитивности из определенных приписываемых атомам значений. Еще и по настоящее время имеются сторонники того взгляда, что вычисленные из молекулярной рефракции органических соединений так называемые атомные рефракции представляют собою действительно рефракции свободных атомов. Подобный взгляд, однако, несомненно неправилен: как мы ни далеки еще в настоящее время от полного объяснения процесса образования

<sup>1)</sup> Содержание настоящей статьи было доложено 25 сентября 1924 г. на общем собрании 88-го Съезда Германских Естествоиспытателей и Врачей в Иннсбруке, и 18 сентября 1925 г. на соединенном заседании секций 4-го Менделеевского Съезда в Москве.

(С оригинала автора перевел А. И. Рабинович)

молекул из атомов, однако, несомненно, во всех случаях, где нейтральные атомы связываются сильными средствами, электронные системы этих атомов и вместе с тем большая часть их свойств испытывают глубокие изменения. Поэтому невозможно вывести свойства соединений аддитивно из свойств свободных атомов. Для объяснения свойств соединений мы должны поставить перед собою цель свести строение молекул не только на атомы, но на отдельные электроны. Это может показаться сначала безнадежной затеей, так как пока не удалось полный количественный анализ движений электронов даже в простейшей нейтральной молекуле  $H_2$ . Однако проблему свойств химических соединений можно осветить с точки зрения строения атома, не вдаваясь слишком глубоко в пока еще темную область электронных движений. Обратно, внимательное изучение связи между различными свойствами веществ может дать нам некоторые указания о судьбе электронов даже в более сложных соединениях.

## 2. Идеальная ионная связь.

Для того, чтобы объяснить различное поведение химических соединений нужно было их прежде всего классифицировать. Как известно, старая электрическая теория химических сил Берцелиуса (1819) потерпела крушение, потому что быстро развивавшаяся в середине прошлого столетия область углеродистых соединений не подчинялась принципу полярности, который Берцелиус применял ко всей химии. Однако, после того как ионная теория Аренниуса (1887) доказала реальное существование электрических зарядов у многих атомов, и принцип полярности окончательно утвердился по отношению к солеобразным соединениям, старый спор был разрешен проведением границы между двумя различными способами образования химической связи. В настоящее время дуалистически (В. Нернст), гетерополярно (Р. Абэгг) или просто полярно построенные вещества противопоставляются так наз. унитарно, гомеополярно или неполярно построенным. Хотя не подлежит никакому сомнению, что принятия этих двух типов связи совершенно недостаточно для понимания всего многообразия в поведении веществ, все же образование этих двух крайних идеализированных схем является чрезвычайно целесообразным для первоначальной ориентировки. Молекулу или кристалл крайнего полярного строения мы себе представляем состоящими из замкнутых в себе противоположно заряженных ионов. Согласно мысли, высказанной впервые Дж. Дж. Томсоном<sup>1)</sup> (1904) [2]

<sup>1)</sup> Мысли Дж. Дж. Томсона, высказанные им в 1904 году, очень интересны с химической точки зрения. Причину того, что атомы различных элементов отдают или втягивают в себя электроны, Томсон видел в том, что существуют особо устойчивые группировки электронов, осуществленные в благородных газах, обладающих

и положенной В. Косселеем (1916) [3] в основу широко задуманной теории, образование полярной молекулы у бинарных соединений происходит так, что один или несколько электронов покидают одни из соединяющихся атомов, образуя положительные ионы, и захватываются другими атомами, превращающимися таким образом в отрицательные ионы. При этом между противоположно заряженными ионами действует электростатическое притяжение, обеспечивающее связь между частями молекулы или кристалла.

Можно считать доказанным, по крайней мере в существенных чертах и для нескольких случаев, что в кристаллах солеобразных соединений атомы или группы атомов существуют в виде ионов, снабженных избыточными зарядами. Это сразу же объясняет нам одну существенную черту в строении такого рода кристаллов: электростатическое поле иона действует по всем направлениям пространства; поэтому  $\text{Na}^+$ -ион в кристаллической решетке поваренной соли группирует вокруг себя несколько (шесть близлежащих) отрицательных  $\text{Cl}^-$ -ионов и обратно — отрицательный ион группирует вокруг себя шесть положительных.

Это направленное во все стороны почти равномерное действие исходящих от иона сил рассматривалось как опровержение принятого в химии представления о направленных валентностях и в особенности — о существовании у атома определенного числа мест, обладающих особыми свойствами и определяющих его поведение при химических реакциях. Следует помнить, однако, что при обсуждении вопросов о химической валентности и химических силах речь идет не столько о поведении ионов, сколько о поведении нейтральных атомов. В настоящее время известно, что одновалентность натрия связана с легкой отщепляемостью одного определенного электрона от нейтрального атома натрия, а одновалентность хлора — с тенденцией нейтрального атома хлора к заполнению электроном одного определенного пустого места в его наружной электронной оболочке. Таким образом валентность атома обусловливается совершенно определенными местами атома. Направленное во все стороны электростатическое притяжение готовых ионов является последним актом интересующего химиков процесса связывания нейтральных атомов, в то время как не менее важный процесс перехода электрона имеет совершенно другой механизм.

Мы не будем здесь рассматривать ближе природу химических сил. Принимая существование не только в кристаллах, но и в свободных

---

нулевой валентностью. Выведенная же им из модели атома Лорда Кельвина — Томсона физическая характеристика устойчивых группировок не может быть сохранена в настоящее время. Вскоре после Томсона П. Друде [2], примыкая к Абеговской теории валентности, также объяснил положительную валентность числом слабо связанных электронов в атоме, а отрицательную — его способностью присоединять электроны.

молекулах идеальной ионной связи, мы спросим себя, каких свойств она позволяет ожидать и в какой мере они действительно наблюдаются у реальных веществ. Эти вопросы подробно освещены в двух работах Косселя 1916 и 1920 года.

### а. Влияние заряда и размера ионов.

Если толковать силы, связывающие атомы в молекулах и кристаллах солеобразных соединений, как электростатическое притяжение ионов, то можно предвидеть их зависимость от свойств ионов. Коссель, который в своей первой работе, затронувшей эту новую область, из вполне понятных соображений старался

обходиться возможно более простыми допущениями, принимает во внимание два свойства ионов, рассматриваемых как непроницаемые шары: заряд и радиус. Применение закона Кулона указывает, что электростатическое действие иона растет, с одной стороны, с ростом заряда, а с другой стороны — с уменьшением радиуса иона. Пользуясь методом электронных ударов и некоторыми твердо установленными числовыми данными, можно определить энергию, освобождающуюся при образовании кристаллической решетки соли из свободных газообразных ионов, так называемую энергию решетки, новую важную термохимическую величину, введенную М. Борном (1919) [4]. И действительно оказывается (см. рис. 1), что эта энергия решетки  $U$  тем больше, чем меньше размер составляющих решетку ионов. Так, например,

$$U_{\text{NaCl}} > U_{\text{NaBr}} > U_{\text{KBr}}$$

согласно порядку ионных радиусов (см. рис. 11)

$$r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{Br}^-} \text{ и } r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}.$$

В количественном отношении экспериментально определенная энергия решетки галоидных солей щелочных металлов удовлетворительно совпадает с вычисленной из электростатической теории [5].

Электростатическое действие ионов проявляется также при растворении газообразных ионов в воде. При этом освобождается значительное количество энергии, теплота гидратации, происходящая оттого, что диполи воды ориентируются и притягиваются растворенными ионами. Здесь также количество энергии повышается,

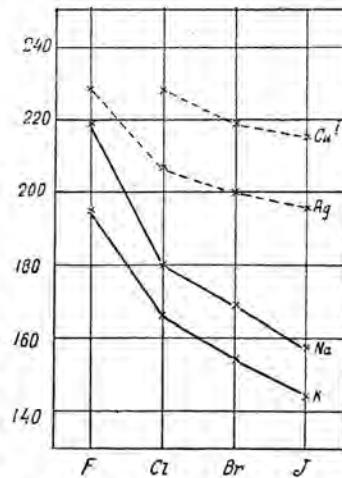


Рис. 1. Энергии решетки некоторых галоидных соединений.

соответственно ее главным образом электростатическому происхождению, с ростом заряда и уменьшением радиуса растворенного иона [6].

Для перехода от таких новых и непривычных свойств, как энергия решетки и теплота гидратации ионов, к тем, которые лучше знакомы экспериментатору, рассмотрим прежде всего летучесть. Испарение твердой соли означает удаление отдельных молекул из решетки. С точки зрения простой теории шарообразных ионов для этого должна быть преодолена часть тех сил, которые соединяют свободные ионы в кристалл. Согласно этим представлениям теплота сублимации твердых солей определенного типа решетки должна составлять определенную часть полной энергии решетки [7] или во всяком случае изменяться в том же направлении. С ростом же теплоты сублимации падает летучесть. Поэтому можно было бы ожидать, что вещества, состоящие из двух ионов с двойными зарядами, гораздо менее летучи, чем содержащие однозарядные ионы, так как в первом случае силы между ионами (а также между молекулами) в 4 раза больше, чем во втором. И действительно, это требование электростатической теории оправдывается, по крайней мере качественно: так, например, фтористый натрий ( $Na^+, F^-$ ) кипит приблизительно при  $1700^\circ$ , а точка кипения  $MgO$  ( $Mg^{++}, O^{--}$ ) лежит выше  $2800^\circ$ . На галоидных соединениях щелочных металлов можно проследить более тонкую зависимость теплоты сублимации солей от радиуса составляющих их ионов. Вместо теплот сублимации этих солей, которые неизвестны пока с достаточной точностью, мы рассмотрим здесь их точки кипения, непосредственно определенные фон Вартенбергом [8] в расплавленном состоянии. Для столь сходственной группы веществ как галоидные соединения щелочных металлов можно ожидать, по крайней мере в качественном отношении, такого же хода точек кипения, как и для теплот испарения или мало от них отличных теплот сублимации. Как видно из рис. 2, ход точек кипения галоидных соединений  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Li$ , для каждого в отдельности, такой же, как ход энергий решетки. Этого и можно было ожидать согласно теории идеальной ионной связи. С ростом радиуса ионов галоида точки кипения понижаются, т.-е. уменьшаются силы, действующие между молекулами. С другой стороны, заметны также значительные отклонения от простейшей теории. Фтористый пезий кипит

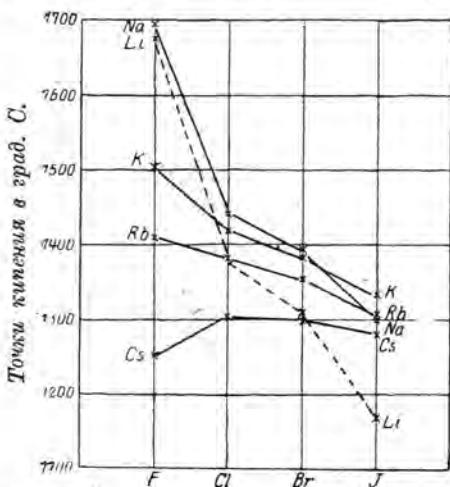


Рис. 2. Точки кипения галоидных соединений щелочных металлов, по ф. Вартенбергу.

На галоидных соединениях щелочных металлов можно проследить более тонкую зависимость теплоты сублимации солей от радиуса составляющих их ионов. Вместо теплот сублимации этих солей, которые неизвестны пока с достаточной точностью, мы рассмотрим здесь их точки кипения, непосредственно определенные фон Вартенбергом [8] в расплавленном состоянии. Для столь сходственной группы веществ как галоидные соединения щелочных металлов можно ожидать, по крайней мере в качественном отношении, такого же хода точек кипения, как и для теплот испарения или мало от них отличных теплот сублимации. Как видно из рис. 2, ход точек кипения галоидных соединений  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Li$ , для каждого в отдельности, такой же, как ход энергий решетки. Этого и можно было ожидать согласно теории идеальной ионной связи. С ростом радиуса ионов галоида точки кипения понижаются, т.-е. уменьшаются силы, действующие между молекулами. С другой стороны, заметны также значительные отклонения от простейшей теории. Фтористый пезий кипит

лимонада составляющих их ионов. Вместо теплот сублимации этих солей, которые неизвестны пока с достаточной точностью, мы рассмотрим здесь их точки кипения, непосредственно определенные фон Вартенбергом [8] в расплавленном состоянии. Для столь сходственной группы веществ как галоидные соединения щелочных металлов можно ожидать, по крайней мере в качественном отношении, такого же хода точек кипения, как и для теплот испарения или мало от них отличных теплот сублимации. Как видно из рис. 2, ход точек кипения галоидных соединений  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Li$ , для каждого в отдельности, такой же, как ход энергий решетки. Этого и можно было ожидать согласно теории идеальной ионной связи. С ростом радиуса ионов галоида точки кипения понижаются, т.-е. уменьшаются силы, действующие между молекулами. С другой стороны, заметны также значительные отклонения от простейшей теории. Фтористый пезий кипит

## ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

ниже, чем хлористый; у иодидов  $Na$ -соль кипит ниже, чем  $K$ -соль и даже ниже, чем  $Rb$ -соль, и линия, соответствующая наименьшему катиону лития, которая должна была бы лежать выше линий других катионов, их пересекает.

Нечто подобное мы видим также на рис. 3, изображающем точки плавления<sup>1)</sup>, теория которых, правда, мало разработана, но которые все же должны стоять в близком отношении к силам, действующим в твердой и в жидкой фазе. Это подтверждается рис. 3, который показывает для точек плавления этих соединений в общих чертах такой же ход, как и рис. 2 для точек кипения. Здесь мы также находим линию  $NaJ$  ниже линии  $KJ$ , а соли лития также нарушают общий порядок.

Таким образом, если ограничиться соединениями легких металлов, можно сказать, что теория шарообразных ионов в общих чертах оправдывается, но не в состоянии передать все подробности. Обстоятельства еще более запутываются, если рассматривать галоидные соединения тяжелых металлов, например серебра. Расстояния между ионами в решетке хлористого серебра случайно почти в точности равны расстояниям в решетке  $NaCl$ . Поэтому, если бы только заряд и размер ионов определяли их поведение,  $AgCl$  и  $NaCl$  должны были бы иметь одинаковые свойства. Вместо этого первый плавится на  $300^\circ$  с лишним ниже второго, а порядок точек плавления у галоидных солей серебра неправильный и совершенно иной, чем у галоидных солей щелочных металлов.

### б. Влияние строения внешней электронной оболочки.

Как известно, элементы, стоящие в различных подгруппах одной и той же группы периодической системы, во многих отношениях между собою различны. Благодаря новой теории периодической системы, данной Бором, известно, что ионы этих элементов при одинаковом заряде и размере могут различаться очень важным свойством, именно устройством поверхности, т.-е. числом и расположением электронов во внеш-

<sup>1)</sup> Точки плавления галоидных соединений щелочных металлов были рассмотрены с точки зрения электростатической теории Косселя [36].

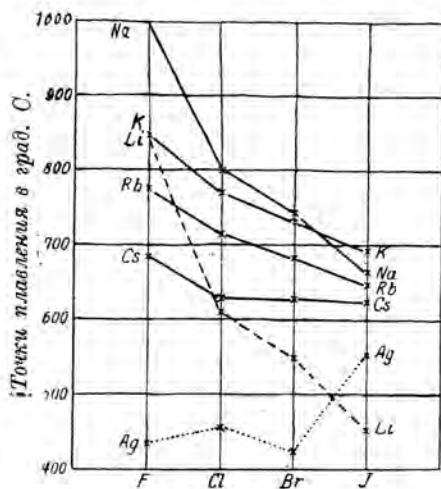
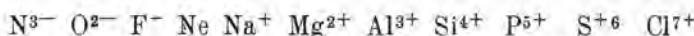


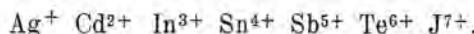
Рис. 3. Точки плавления галоидных соединений щелочных металлов и серебра.

ней электронной оболочке. Например, в то время как металлы первой подгруппы, согласно В. Косселью и Г. Н. Льюису [9], имеют в виде ионов конфигурацию благородных газов, т.-е. внешнюю оболочку из восьми электронов, большинство катионов второй подгруппы имеет также устойчивую, но отличную от благородных газов конфигурацию из 18 наружных электронов.

8 наружных электронов:



18 наружных электронов:



У других несходных с благородными газами ионов, как  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  и т. д., устройство электронных оболочек иное.

Согласно Бору, строение электронной оболочки влияет решающим образом на физические и химические свойства атома. Поэтому заранее можно было ожидать, что свойства химических соединений, содержащих ионы различного строения, будут также различны. И действительно, Грипп (H. G. Grimm) [5] из рассмотрения целого ряда свойств нашел, что можно получить вполне удовлетворительную классификацию соединений, построенных из различных ионов, если кроме учитываемых Косселем заряда и размера ионов принимать во внимание еще и строение их электронной оболочки. Приведем пример: на рис. 1, кроме энергий решетки галоидных соединений щелочных металлов, даны числа для галоидных соединений ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ , обладающих 18 внешними электронами. У этих катионов энергия решетки также уменьшается с ростом радиуса галоидного иона. Далее можно заметить, что значения для меньшего иона закисной меди гораздо больше, чем для более объемистого иона  $\text{Ag}^+$ ). В то же время количественные отношения между энергиями решетки, проявляющиеся в наклоне отдельных отрезков ломаной линии, для ионов с 18 электронами иные, чем для солей типа благородных газов. Так, уменьшение энергии решетки от флуорида к иодиду у солей серебра значительно меньше, чем у солей натрия. Таким образом можно сказать, что энергия решетки этих соединений есть функция заряда, размера и строения ионов. Чисто формально можно „объяснить“ вышеуказанные странные значения точек кипения и плавления солей лития тем, что ион  $\text{Li}^+$  обладает лишь двумя электронами, тогда как другие ионы щелочных металлов имеют оболочки из восьми электронов.

Возникает вопрос, нельзя ли к этому влиянию строения ионов подойти с точки зрения физики. В этом направлении полезной оказывается теория решетки Борна-Ландэ [4]. В этой теории ионы не рассматриваются как шары, которые могут сближаться до сопри-

<sup>1)</sup> Об относительных размерах этих ионов см. у Ниггли (P. Niggli) [10].

косновения их непроницаемых оболочек, а принимается во внимание строение внешних электронных оболочек из ограниченного числа отрицательных электронов и те силы отталкивания, которые действуют между отрицательно заряженными оболочками. При этом оказывается, что эти отталкивательные силы, против которых должны совершать работу силы притяжения, зависят от строения оболочек. Гриффин указал, что это обстоятельство до известной степени может объяснить разницу между значениями энергии решетки солей щелочных металлов и серебра. Возможно, что этот взгляд окажется плодотворным, когда теория отталкивательных сил, в настоящее время только намеченная [26], получит дальнейшее развитие. Однако уже теперь можно сказать, что различие отталкивательных сил, зависящее от строения электронной оболочки, не может оказаться достаточным для полного объяснения различия между солями натрия и серебра. Этот фактор не дает также объяснения и тем отклонениям от теории шарообразных ионов, с которыми мы познакомились у галоидных солей ионов сходного строения, например для точек кипения  $KJ$  и  $NaJ$ .

### 3. ДЕФОРМАЦИЯ ИОНОВ.

Эти трудности, по крайней мере отчасти, зависят от того, что вышеприведенная картина строения солеобразных соединений слишком идеализирует действительность: в основе всех приведенных до сих пор взглядов лежит допущение о том, что при соединении в молекулу или в кристалл ионы остаются неизмененными. Однако уже Коссель в своей первой работе указал, что электростатическое поле катиона должно производить на анион деформирующее действие в том смысле, что катион перетягивает к себе электронную оболочку аниона, которую, согласно состоянию Боровской теории в то время, представляли себе в виде кольца. Различные степени этого смещения электронного кольца позволяют объяснить переходные формы между молекулами с идеальной ионной связью и неполярными соединениями. В своем обстоятельном разборе свойств соединений Коссель, однако, не учел этого обстоятельства и оперировал исключительно с недеформированными (starr) ионами. Поэтому очень важным было найденное Габером (1919) [21] следствие деформируемости ионов: он показал, что энергия, освобождающаяся при соединении водородного ядра с галоидным ионом в молекулу галоидоводорода, многим больше (приблизительно на 100 больших калорий), чем можно было бы ожидать, принимая недеформированные ионы. Габер толковал это в смысле смещения ядра галоидного иона по отношению к его электронной оболочке, а Рейс [22] на этом основании связал особые свойства водородных соединений с сильным деформирующим действием водородного ядра.

Независимо от этого Борн [13] пришел к убеждению, что для объяснения физических свойств (остаточные лучи, упругие и пьезоэлектрические константы) некоторых кристаллов нужно принять во внимание деформируемость ионов. Самое наглядное указание на взаимную деформацию ионов в солеобразных соединениях дано Мейзенгеймером (I. Meisenheimer, 1921) [14], который объяснил цвет некоторых солей искажением (деформацией) ионов. Так как многие соли свинца и многие иодиды бесцветны, свободные ионы свинца и иода нужно считать бесцветными. А из того, что иодистый свинец интенсивно желтого цвета, нужно заключить, что в этом соединении электронная оболочка, по крайней мере одного из ионов, испытала изменение под влиянием другого. Таких примеров можно привести множество. Указания на деформацию ионов можно найти у Лэнгмюра и в монографии Г. Н. Льюиса [8]. Нужно упомянуть также общие рассуждения Вейгерта (F. Weigert) [15] о взаимном влиянии и деформации электронных оболочек атомов и действии деформации на оптические и фотохимические свойства сложных систем.

Наконец, некоторое отношение к дальнейшему имеет сведение Ван дер Ваальсовских сил Дебайем (1920) [16] на взаимную поляризацию молекул, при чем электрическому моменту (квадрупольному моменту) молекул приписывается поляризующее действие на соседние молекулы, и молекулярная рефракция их рассматривается как мера поляризуемости.

В последнее время влияние деформации ионов и молекул на свойства химических соединений подвергнуто систематическому изучению. Исходя из произведенного автором совместно с Франкенбургером [17] фотохимического исследования, им же в сотрудничестве с Бойтлером (H. Beutler), Гольстаммом (A. Holstamm), Иоосом (G. Joos) и Скоттом (A. Scott) [18] многие свойства солеобразных соединений были объяснены с точки зрения деформации электронных оболочек и между ними установлены определенные зависимости. Вскоре после этого Борн и Гейзенберг (W. Heisenberg) [19], а также Гунд (F. Hund) подвергли проблему деформации ионов количественному изучению, по крайней мере для простейших случаев. Здесь будут вкратце изложены полученные до сих пор результаты.

#### а. Односторонняя поляризация ионов в однородном и неоднородном поле.

Можно утверждать, что каждый нейтральный атом поляризуется в электрическом поле. В простейшем случае однородного поля можно представить себе эффект, не рассматривая ближе строение электронной оболочки. Достаточно заменить ее отрицательно заряженной окружностью (или шаром).

В свободном атоме (см. рис. 4 а) представим себе положительно заряженное атомное ядро в центре окружности, с которым совпадает также электрический центр тяжести отрицательного заряда. При этом атом будет электрически нейтрален по отношению к окружающему пространству. Но если такая система находится между обкладками конденсатора (рис. 4 б), то отрицательная окружность притягивается к положительной обкладке конденсатора, положительное ядро — к отрицательной, центры тяжести положительных и отрицательных зарядов расходятся, и возникает диполь. Атом деформируется, или, выражаясь точнее физически, поляризуется. Если теперь внести описанный

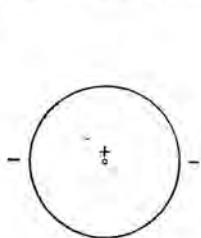


Рис. 4 а.

Поляризация (деформация) нейтрального атома в электрическом поле.

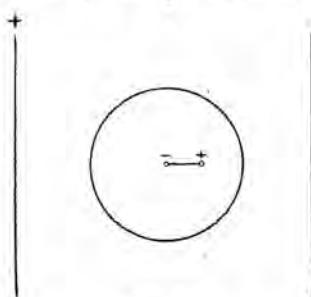


Рис. 4 б

атом не в конденсатор, а в световой луч, то согласно электромагнитной теории света атом испытает в электрическом поле световых волн поляризацию, аналогичную описанной. При этом изменится скорость распространения волны, т.-е. световой луч испытает преломление. Как показали Лорентц и Лоренц (Lorentz und Lorenz), между константой  $a$ , служащей мерой поляризуемости частицы, и коэффициентом преломления  $n$  (для света бесконечно большой длины волны) существует соотношение [16]:

$$a = \frac{3}{4\pi N} \times \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times V \right) = \frac{3}{4\pi N} \cdot R,$$

где  $V$  равно объему, содержащему один грамм-моль ( $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ) соответствующих частиц. Выражение в скобках называется молярной рефракцией ( $R$ ) <sup>1)</sup>. Таким образом молярная рефракция, которая вычисляется из легко и очень точно измеримых величин  $n$  и  $V$ , может служить мерой поляризуемости. В однородном электрическом поле силы  $E$  вследствие поляризации возникает электрический момент  $p$ : Он определяется следующим уравнением, введенным в теорию молекулярных сил Дебайем [16] и неоднократно использованным в вычи-

<sup>1)</sup> В дальнейшем мы будем пользоваться термином молярная рефракция независимо от того, идет ли речь о моле молекул, атомов, атоминов или комплексных ионов.

слениях Борна и Гейзенберга:  $p = \alpha E$ . Момент  $p$ , как известно, определяется отношением  $p = e \times l$ , где  $e$  обозначает заряд обоих полюсов диполя, а  $l$  — расстояние между ними (см. рис. 4 б).

То, что здесь было сказано о нейтральном атоме, относится также к иону, который отличается от атома только тем, что общий заряд его ядра не равен заряду электронной оболочки. Здесь также в электрическом поле происходит смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, и рефракция всего иона может служить мерой его поляризуемости.

Гораздо сложнее этого случая деформации в однородном электрическом поле тот случай, когда ион попадает в неоднородное электрическое поле соседних ионов. Здесь мы должны не только подробнее рассматривать строение электронной оболочки, но и считаться

с тем, происходит ли взаимодействие между ионами внутри свободной молекулы, или в кристаллической решетке.

Что касается строения таких ионов, мы примем вместе с Бором, что отдельные электроны описывают круговые или, как это бывает в большинстве случаев, эллиптические орбиты вокруг ядра (см. рис. 5).

Если положительный ион соединяется с отрицательным в свободную молекулу, то все орбиты аниона притягиваются к положительному заряду катиона, и здесь также ион поляризуется целиком, но понятно, что те электронные орбиты аниона, которые проходят ближе к катиону, вообще говоря, деформируются сильнее, чем более отдаленные. Таким образом различные орбиты испытывают эффект Штарка различной силы. Константа  $\alpha$  или молярная рефракция  $R$  всего иона может поэтому служить при количественных расчетах лишь приблизительной мерой деформируемости.

Однако она вполне достаточна во многих случаях, где, как в дальнейшем изложении, речь идет главным образом о качественном сравнении поведения ионов одинакового строения при сходных условиях.

### б. Деформация электронных орбит в решетке.

Обстоятельства слагаются иначе, если анион в кристаллической решетке, как например, в поваренной соли, симметрично окружен с разных сторон катионами. Здесь, конечно, не наступает односторонняя поляризация всего аниона, но все же отдельные эллиптические орбиты односторонне деформируются более сильным действием бли-

<sup>4)</sup> Согласно новейшим представлениям Стоуна (E. C. Stoner) [35] этот рисунок неточно выражает квантовые состояния отдельных электронов (ср. также § 14).

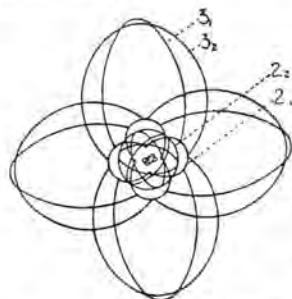


Рис. 5. Электронные орбиты в атоме аргона по Бору<sup>4)</sup>.

жайших к нему ионов (см. рис. 9), так что и в этом случае можно говорить о деформации и пользоваться молярной рефракцией всего иона как мерою деформируемости электронных орбит.

Таково же должно быть и поведение катионов под влиянием деформирующего поля отрицательных ионов, только здесь электронная оболочка или электронные орбиты катиона не притягиваются к деформирующему аниону, а испытывают от него отталкивание.

Во всех указанных случаях деформации ионов мы должны ожидать действия на известные, например, оптические, свойства ионов. И действительно, это можно совершенно убедительно доказать прежде всего на примере молярной рефракции ионов.

#### 4. МОЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ДЕФОРМАЦИЯ.

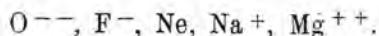
Исследования Вазастьерна [20], Фаянса и Иооса и Борна и Гейзенberга дали нам возможность <sup>1)</sup> узнать молярную рефракцию свободных газообразных ионов. Рис. 6, заимствованный из работы Фаянса и Иооса, дает представление о значениях рефракции благородных газов и ионов типа благородных газов <sup>2)</sup>. При рассмотрении благородных газов бросается в глаза, как сильно (от 1,00 до 10,42) возрастает рефракция (а вместе с нею поляризуемость и деформируемость) с ростом порядкового числа (и размера атома) от неона через аргон и криптон к ксенону. То же мы наблюдаем при сравнении других сходных ионов из различных периодов, например, у ионов галоидов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Как и для многих других свойств, изученных Гриммом, переход от иона типа

<sup>1)</sup> Вазастьерн первый нашел значения рефракции для отдельных ионов, принимая во внимание строение атомов. Точность его результатов настолько велика, насколько это достижимо при допущении, что эти значения не зависят от связи между атомами и что H-ион, как ядро, лишенное электронов, обладает также и в водном растворе рефракцией, равной нулю. В основе предпринятого Фаянсом и Иоосом разложения рефракции солей на значения, соответствующие различным ионам, лежат, с одной стороны, обширные измерения рефракции, произведенные Гейдвейлером (A. Heydweiller) и его учениками [21] в водных растворах, и значения для благородных газов, а с другой стороны, некоторые простые теоретические воззрения. С точки зрения представления о деформации проводится различие между значениями, свойственными атомионам в свободном газообразном состоянии или в водном растворе и, с другой стороны, в виде составной части твердых солей или комплексных ионов. Теоретически интереснее всего избранный Борном и Гейзенбергом метод вычисления рефракции (поляризуемости) из спектроскопических данных, примененный ими к шести ионам типа благородных газов. Однако Хартри (Hartree) и Шрёдингер (Schrödinger) [22] показали, что этим путем из различных серий получаются значения поляризуемости, отличающиеся друг от друга во много раз. Поэтому удивительно точное совпадение чисел, полученных Борном и Гейзенбергом, со значениями, найденными Фаянсом и Иоосом, можно считать случайным.

<sup>2)</sup> Значения относятся не к  $\lambda_\infty$ , а к линии  $D$ .

аргона к типу криптона вызывает наименьшее изменение рефракции, в чем легко убедиться из наклона соответствующих отрезков ломанных линий.

Особенно интересно сравнить ионы одинакового строения, например ионы типа неона:



Заметное в этом ряду сильное спадение рефракции вполне понятно. Все эти ионы обладают тем же числом электронов, как и соответствующий благородный газ, и согласно основному допущению Косселя и Льюиса, строение их электронных систем также должно быть сходно.

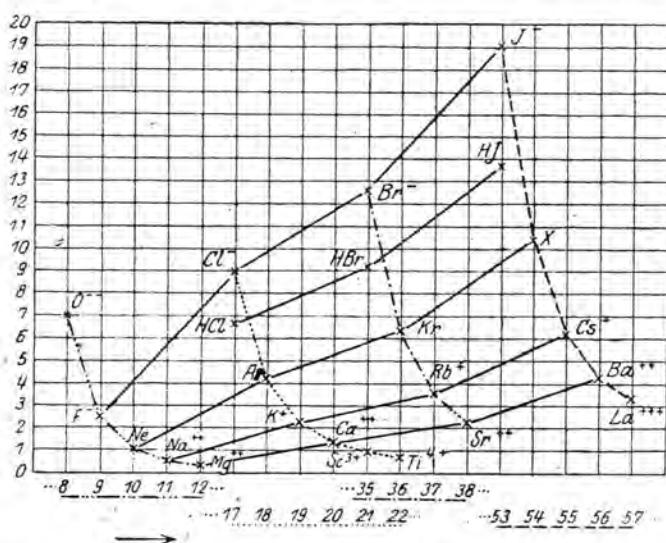


Рис. 6. Молярные рефракции газов и газообразных ионов.

Различие между этими ионами заключается только в том, что одинаково построенные электронные оболочки находятся под действием притяжения положительных ядер, заряд которых возрастает в данном ряду с каждым членом на единицу. Чем крепче оболочка связана ядром, тем труднее ее сдвинуть по отношению к ядру и тем меньше, следовательно, должны стать поляризумость и молярная рефракция иона. Это требование выполняется также ионами типа аргона, криптона и ксенона, как показал впервые Вазастьерн.

Таким образом можно себе представить, например, переход от иона хлора к атому аргона так, что положительный элементарный заряд выходит снаружи в ядро иона хлора, благодаря чему электронная оболочка иона стягивается и укрепляется. Точечный положительный заряд можно присоединить к иону хлора еще и другим способом: соединяя его с водородным ядром в молекулу хлористого водорода (HCl)

и образуя таким образом из свободных ионов химическое соединение. Весьма интересен вопрос, как изменится при этом рефракция иона хлора.

Как было упомянуто вначале, обыкновенно старались составить молярную рефракцию соединений аддитивно из молярных рефракций составных частей. Согласно этому можно было ожидать, что при присоединении к иону галоида водородного ядра, лишнего электронов и обладающего поэтому рефракцией, равной нулю, рефракция галоида останется неизмененной. К тому же результату мы пришли бы, если бы при соединении иона хлора с водородным ядром речь шла об образовании строго полярного соединения с недеформированными ионами. Если даже допустить, что при присоединении Н-ядра Cl-ион поляризуется, т.-е. ядро Cl-иона смещается по отношению к его неискаженной электронной оболочке (ср. рис. 4), при квазиупругой связи между ядром и оболочкой Cl-иона нельзя ожидать изменения его рефракции при образовании молекулы HCl. Этот случай смещения ядра был подробнее рассмотрен Габером для галоидов водородов с энергетической точки зрения, и Борн и Гейзенберг также производят свои новые вычисления эффекта деформации в том предположении, что поляризуемость (т.-е. константа  $\alpha$  или рефракция  $R$ ) не изменяется при поляризации.

Пользуясь рис. 6, можно сравнить значения рефракции галоидных ионов со значениями рефракции газообразных галоидоводородов, относящимися к тем же абсциссам. Оказывается, что последние значительно меньше первых. Отсюда выводится заключение, что поляризация галоидного иона водородным ядром сопровождается изменением электронной оболочки. Это вполне отвечает высказанному выше предположению, что при соединении двух ионов в молекулу отдельные электронные орбиты иона деформируются с различной силой, вследствие чего вся электронная оболочка испытывает искажение.

Подобным же образом в других случаях, где при соединении ионов молярная рефракция получающихся молекул или кристаллов отличается от суммы рефракций составных частей, можно заключить, что при процессе соединения происходят явления деформации. Борн совершенно правильно указал, что в дедуктивной количественной теории полярной связи вычисление притягательных сил между избыточными зарядами ионов можно рассматривать как первое приближение, введение односторонней поляризации при допущении постоянной поляризуемости — как второе приближение, и принимать во внимание изменение поляризуемости вследствие связи между ионами в качестве третьего приближения.

Более индуктивный метод автора и его сотрудников, пытающихся путем изучения различных свойств веществ получить сведения об явле-

ниях деформации, т.-е. обо всяких изменениях, которые ионы испытывают при соединении с другими ионами, соответствует таким образом второму и третьему приближению. Изучение рефракции получает при этом особенно важное значение: так как при взаимном воздействии ионов всегда имеются неоднородные поля, всякая односторонняя поляризация ионов сопровождается большим или меньшим искажением их электронной оболочки и благодаря этому соответствующим изменением рефракции. Поэтому во многих случаях точно измеримая рефракция является лучшим средством для установления того, что при процессе связывания произошла деформация. Далее, из размера наступившего изменения рефракции можно, в сходных случаях, оценить относительную силу деформации. Наконец, как было уже указано раньше, даже в неоднородном поле рефракцию можно рассматривать как приблизительную меру деформируемости.

### 5. Деформация водородными ядрами.

Раньше чем перейти к применению этих точек зрения к более сложным системам, рассмотрим еще раз рис. 6. У ионов типа неона вогнутая кверху форма ломаной линии, связывающей отдельные значения, позволяет заключить, что спадение рефракции с ростом заряда ядра протекает не линейно, а постепенно замедляется.

Это означает, что изменение электронной оболочки, вызываемое каждым новым присоединяющимся к ядру зарядом и измеряемое уменьшением рефракции, тем меньше, чем меньше деформируемость (рефракция). Это вполне отвечает вышеприведенным предположениям. Нечто подобное получается и при сравнении изменений рефракции, происходящих при образовании трех галоидных водородов. Деформируемость (рефракция) галоидных ионов растет в ряду  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и в соответствии с этим оказывается, что вызванное присоединением  $H$ -ядра уменьшение рефракции (сила деформации) увеличивается в том же порядке. Это видно из длины вертикальных расстояний  $Cl^- - HCl$ ,  $Br^- - HBr$ ,  $I^- - HI$  на рис. 6 или из наклона

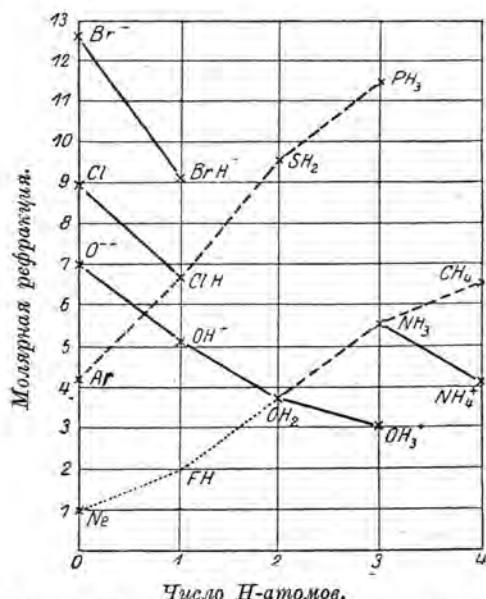


Рис. 7. Влияние  $H$ -ядра на молярную рефракцию.

ное присоединением  $H$ -ядра уменьшение рефракции (сила деформации) увеличивается в том же порядке. Это видно из длины вертикальных расстояний  $Cl^- - HCl$ ,  $Br^- - HBr$ ,  $I^- - HI$  на рис. 6 или из наклона

соответствующих линий на рис. 7, всего же яснее из таблицы I<sup>1)</sup>, в которой даны значения рефракции для ионов галоидов ( $X^-$ ), для галоидоводородов ( $HX$ ) и разности между ними ( $\Delta$ ).

ТАБЛИЦА I.

Молярные рефракции (для линии  $D$ ) галоидных ионов и газообразных галоидоводородов.

X	F	Cl	Br	J
$R_x$ . . .	2,50	9,00	12,67	19,24
$R_{Hx}$ . . .	(1,90)	6,668	9,142	13,74
$\Delta$ . . . .	(0,60)	2,33	3,53	5,50

Результаты, приведенные в этой таблице, можно формулировать таким образом: водородное ядро, остающееся при соединении с галоидным ионом в его внешней электронной оболочке, своим притягивающим действием на электроны укрепляет оболочку тем больше, чем рыхлее (locket) она была.

Очень наглядно проведенное Борном и Гейзенбергом сравнение между значениями рефракции, которые получает система  $Cl^- + H^+$  при трех различных относительных расположениях ее составных частей. Когда они бесконечно удалены друг от друга, рефракция системы равна рефракции  $Cl^-$ -иона, когда  $H$ -ядро проникает в ядро  $Cl^-$ , получается атом аргона, а когда оно остается в среднем положении, именно во внешней электронной оболочке  $Cl^-$ -иона, получается молекула  $HCl$ . В соответствии с этим рефракция  $HCl$  лежит между значениями для  $Cl^-$  и для  $Ar$  (ср. рис. 6):

$Cl^-$	$HCl$	$Ar$
9,00	6,67	4,20

Это укрепляющее влияние  $H$ -ядра можно установить также во многих других случаях его присоединения к кислотным анионам. На рис. 7 оно проявляется не только у ионов (напр.  $Cl^-$  и  $Br^-$ ), но и при присоединении  $H$ -ядра к нейтральной молекуле аммиака ( $NH_3$ ), которая, как видно, при образовании иона  $NH_4^+$  испытывает сильную деформацию.

<sup>1)</sup> Стоящее в скобках, не вполне надежное значение для  $HF$  не приведено на рис. 6 и 7. Подр. ср. [18].

Особенный интерес представляет уменьшение рефракции в ряду  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $OH_2$ ,  $OH_3^+$ <sup>1)</sup>, из которого видно, что при каждом присоединении одного  $H$ -ядра происходит укрепление электронной оболочки и что уменьшение рефракции тем меньше, чем меньшее значение она имеет до этого, т.-е. чем меньше ее деформируемость.

### 6. ДЕФОРМАЦИЯ ДРУГИМИ ИОНАМИ.

Полученные для  $H$ -ядра результаты могут быть распространены на другие случаи. Изучение рефракции сложных систем показало, что во всех случаях соединения ионов в молекулы или в кристаллы электронные системы ионов испытывают более или менее значительное изменение. В частности удалось установить следующие закономерности: катионы действуют на анионы в смысле уменьшения их рефракции (укрепление). Уменьшение тем значительнее, чем больше деформируемость аниона и чем сильнее электрическое поле катиона; при этом нужно помнить, что сила этого поля у катионов одинакового строения увеличивается с ростом заряда и с уменьшением радиуса катиона. Влияние анионов на катионы в общем слабее, чем обратное действие, отчасти потому, что деформируемость катионов значительно меньше, чем у соответствующих анионов (ср., например, на рис. 6  $K^+$  и  $Cl^-$ ), отчасти оттого, что радиус анионов, вообще говоря, больше, чем у большинства рассматриваемых одноатомных катионов.

Если же в молекуле анион больше, чем катион, то находящийся в центре катиона избыточный положительный заряд приближается к ближайшим электронным орбитам аниона больше, чем избыточный заряд аниона к электронным орбитам катиона. Деформирующее действие анионов пока удалось установить лишь в нескольких случаях; оно сводится к разрыхлению<sup>2)</sup> (увеличению рефракции) благодаря отталкиванию, которое электроны катиона испытывают со стороны аниона.

Растворенные ионы также влияют на рефракцию окружающих их молекул воды, при чем катионы также действуют укрепляюще, т.-е. уменьшают рефракцию, а анионы, как видно,—разрыхляюще, т.-е. увеличивают рефракцию.

Для иллюстрации этих положений приведем несколько примеров. Рассмотрение рис. 8 показывает, что явления деформации должны быть приняты во внимание даже для понимания свойств твердых галоидных соединениях щелочных металлов, хотя здесь деформирующее

1) Физические и химические методы согласно указывают, что образование комплексного иона  $H_3O^+$  можно рассматривать как первую ступень гидратации  $H$ -ядра [18c].

2) Разрыхляющее действие анионов на катион особенно ясно выявилось в изменениях рефракции  $SrF_2$  и  $BaF_2$ , произведенных Гольстамом [18f].

действие производится относительно большими однозарядными ионами. Это тем более замечательно, что противоположно заряженные ионы в решетке взаимно окружают друг друга симметрично со всех сторон, так что можно ожидать не односторонней деформации всей оболочки, а лишь отдельных орбит.

На рис. 8 ординатами служат разности между суммой молярных рефракций свободных газообразных ионов, как они получаются из рис. 6, и молярной рефракции кристаллических солей по сводке Шпангенберга [20].

Так, напр., для  $\text{NaJ}$  получается:

$$R_{\text{Na}^+} + R_{\text{J}^-} = 0,50 + 19,24 = 19,74; R_{\text{NaJ}} = 17,07,$$

откуда

$$R_{\text{своб. ионов}} - R_{\text{тв. соли}} = 19,74 - 17,07 = 2,67.$$

Это значение 2,67 и соответствующие ему для других солей приведены на рис. 8. Если бы свободные ионы оставались неизменными по соединении их в кристалл, все эти разности должны были бы равняться нулю. Правда, взаимодействие свободных ионов со светом, проявляющееся в преломлении света, должно изменяться от отсутствия других (одинаковых или отличных) ионов<sup>1)</sup>, даже если ионы не испытывают никакого изменения при соединении. Но формула Лорентц-Лоренца учитывает это обстоятельство, в особенности для кристаллов правильной системы. Поэтому значительное отклонение молярной рефракции соли от аддитивности нужно считать указанием на деформацию электронных орбит ионов соседними ионами.

Для ближайшего толкования рис. 8 нужно иметь в виду, что в галоидных солях щелочных металлов, как и у всех других полярно построенных солей, согласно вышесказанному, можно ожидать, с одной стороны, влияния катионов на анионы, выражающегося в укреплении последних, с другой стороны,— обратного действия, связанного с разрыхлением электронных орбит. Так как первый эффект вызывает уменьшение, а второй — увеличение рефракции ионов в решетке, значения  $R_{\text{своб. ионов}} - R_{\text{тв. соли}}$  представляют собою результат двух факторов, действующих в противоположных направлениях. Тот факт, что большинство значений рис. 8 положительны, подтверждает наше

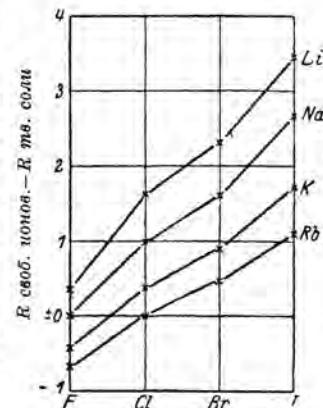


Рис. 8. Взаимное влияние рефракции ионов щелочных металлов и галоидов в кристаллической решетке.

<sup>1)</sup> Ср., напр., интересные работы Брагга (W. L. Bragg) [23], который объясняет этим фактором двойное лучепреломление некоторых кристаллов.

предположение, что действие катионов на анионы сильнее, чем обратный эффект. Далее, определенное возрастание этих положительных значений в рядах F, Cl, Br, J и Rb, K, Na, Li вполне удовлетворяет требованию, чтобы деформация (изменение рефракции) было тем больше, чем больше деформируемость аниона и чем меньше радиус деформирующего катиона. Только у двух солей, у KF и RbF рассматриваемые разности отрицательны, так как только у них действие аниона на катионы оказывается сильнее, чем противоположный эффект. Вполне понятно, что это наблюдается как раз у этих солей, так как они содержат F-ион, наименьший из анионов, производящий поэтому наиболее сильное действие поля и меньше всего деформирующийся, и положительные ионы калия и рубидия, самые большие и легче всего деформирующиеся среди катионов<sup>1)</sup>. Таким образом данные рис. 8, по крайней мере с качественной стороны, вполне объяснимы.

Если уже в решетках галоидных солей щелочных металлов, состоящих из однозарядных ионов, наблюдаются столь сильные эффекты деформации (изменение рефракции иона иода в LiJ равно  $3,46/19,24 = 18\%$ ), то неудивительно, что в окислах щелочно-земельных металлов с двойным зарядом ион кислорода испытывает еще более сильное изменение. Это видно из того, что O-ион, обладающий в свободном состоянии молярной рефракцией около 7, имеет в MgO молярную рефракцию 4,2, а в окисле еще меньшего Be<sup>++</sup>—всего лишь 3,2. Таким образом в BeO рефракция O<sup>—</sup> меньше половины той же величины в свободном состоянии.

Тот факт, что ион кислорода в кристаллической решетке MgO настолько отличается в оптическом отношении от свободного O-иона, нисколько не противоречит полученному Герлахом и Паули [24] рентгенографическим путем результату, согласно которому эта решетка состоит из ионов. Действительно, примененный ими рентгенографический метод указывает только, что положение равновесия кислородного ядра в решетке представляет в то же время электрический центр тяжести оболочки, состоящей из 10 электронов, чему не противоречит также симметрическое строение свободного O-иона. С другой стороны, представление о деформации можно иллюстрировать схематическим рис. 9<sup>2)</sup>, в котором пунктирные линии изображают электронные орбиты свободного иона кислорода, сплошные линии—положение орбит в решетке, где O-ион со всех сторон симметрично окружен деформирующими положительно заряженными Mg-ионами. Таким обра-

1) На рис. 8 не приведены соли еще более объемистого иона цезия, так как CsCl, CsBr, CsJ имеют другую кристаллическую структуру, чем вышеуказанные галоидные соли щелочных металлов и не могут с ними прямо сравниваться. CsF, обладающий структурой поваренной соли, подчиняется вышеуказанным закономерностям.

2) В этом рисунке на плоскости в интересах простоты из 8 орбит внешней оболочки O-иона и из 6 окружающих этот ион в решетке Mg-ионов приведено только по 4.

зом центр тяжести электронной оболочки при ее деформации не изменяется. Этим объясняется то, что в настоящее время рентгенографический анализ кристаллов не позволяет еще обнаружить все тонкости структуры, даваемые рефракцией<sup>1)</sup>.

Совершенно иначе складываются обстоятельства в том случае, когда дело идет не о кристаллической решетке, а о свободных молекулах. Так, можно себе представить образование молекулы  $\text{CO}_2$  из иона  $\text{C}^{4+}$  и  $2\text{O}^{2-}$ . Как и можно было ожидать, О-ионы испытывают очень сильную деформацию со стороны маленького С-иона с четырьмя зарядами. Это видно из того, что рефракция 6,68 всей молекулы  $\text{CO}_2$  меньше, чем у свободного О-иона ( $R_0 = 7$ ) и, таким образом, на долю О-иона в  $\text{CO}_2$  выпадает максимальное значение 3,34. Однако здесь сильное понижение рефракции происходит иным путем чем в решетке  $\text{MgO}$  или  $\text{BeO}$ , так как при одностороннем влиянии на О в  $\text{CO}_2$  ближайшие к первоначально присутствующему там  $\text{C}^{4+}$  электронные орбиты деформируются и укрепляются гораздо сильнее, чем более отдаленные, так что весь ион испытывает одностороннее искажение. При этом на основании приблизительных расчетов, которые будут опубликованы в другом месте, является весьма вероятным, что отдельные орбиты  $\text{O}^{2-}$  так сильно притягиваются в направлении к  $\text{C}^{4+}$ , что вряд ли можно их считать принадлежащими только к одному ядру О, и  $\text{CO}_2$  нельзя считать состоящим из замкнутых ионов.

То же самое относится и к комплексным ионам табл. II.

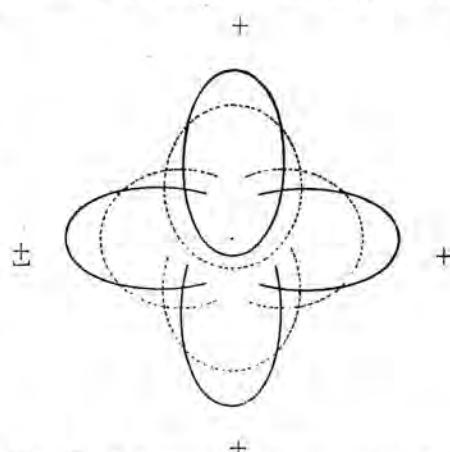


Рис. 9. Деформация электронных орбит аниона в решетке.

1) Изображенный на рис. 9 эффект деформации Борн [19a, b] называет „всесторонним растяжением“ иона. В случае деформации орбит катиона в решетке происходит соответствующее „всестороннее сжатие“, объясняемое отталкиванием, которое его электроны испытывают со стороны окружающих анионов. Так как „растяжение“ аниона (как было показано в § 6) сопровождается уменьшением, а „сжатие“ катиона — увеличением рефракции, обычное представление о том, что молярная рефракция является мерой истинного объема атома или иона, здесь не применимо. Это нужно иметь в виду при пользовании недавно предложенным Ниггли [10] для молярной рефракции обозначением — „истинный оптический молекулярный объем“. Приведенное здесь представление находит себе сильное подтверждение в зависимости спектров поглощения K-серии элемента от природы его соседей в решетке. Костер (D. Coster) и Штэллинг (Stelling) [23] объяснили эти явления с точки зрения растяжения наружных электронных орбит электрона и сжатия их у катиона под влиянием ионов противоположного знака.

ТАБЛИЦА II.

Комплексный ион . . . . .	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$
„Центральный ион“ . . . . .	$\text{P}^{5+}$	$\text{S}^{6+}$	$\text{Cl}^{7+}$
$R$ на каждый атом О . . . . .	4,05	3,65	3,32

Вместе с Косселеем мы можем себе представить, что эти ионы произошли из атом-ионов — из катионов типа неона, приведенных во второй строке таблицы, и из четырех О-ионов, например,  $\text{ClO}_4^- = \text{Cl}^{7+} (\text{O}^{--})_4$ . Однако при соединении эти атом-ионы очевидно испытывают очень сильные изменения, так как для рефракции О-иона в этих комплексах получаются значения, приведенные в третьей строке таблицы. Эти значения сильно отличаются от значений для свободного О-иона: они тем меньше, т.е.  $\text{O}^{--}$  тем сильнее изменяется под влиянием „центрального катиона“, чем выше заряд последнего. Это вполне соответствует нашему представлению о деформации.

Так как при образовании этих комплексов, так же, как у  $\text{CO}_2$ , происходит одностороннее воздействие на ионы  $\text{O}^{--}$ , здесь также нужно считать существование отдельных (самостоятельных) атом-ионов внутри готовых комплексных анионов весьма мало вероятным. Значения рефракции атома О в  $\text{CO}_2$  и в  $\text{ClO}_4^-$  приблизительно равны, что указывает на сходный способ связывания О в обеих молекулах. Этот вывод был подвергнут сомнению (Коссель) на том основании, что в твердом  $\text{BeO}$ , в котором существование ионов по его мнению несомненно,  $R_0$  имеет почти такое же значение — 3,2. Однако, кристаллическую решетку нельзя просто сравнивать со свободной молекулой, ввиду совершенно различного характера явлений деформации, происходящих в той и другой системе. С другой стороны в последнее время Аминов (G. Aminoff) [38] показал рентгенографически, что в  $\text{BeO}$  вероятнее существование нейтральных атомов, чем ионов  $\text{Be}^{++}$  и  $\text{O}^{--}$ , вследствие чего сильное перетягивание электронов от  $\text{O}^{--}$  к  $\text{Be}^{++}$  можно считать доказанным.

Можно было бы привести еще много примеров, но из сказанного уже ясно, какое большое значение имеют явления деформации при соединении ионов между собой и с нейтральными молекулами. Ясно также, каким образом при помощи представления о деформации стало возможным свести в стройное целое большой цифровой материал, относящийся к преломлению света в неорганических соединениях, и почему это удавалось лишь в очень несовершенной форме, пока исходили из обычного допущения аддитивности рефракции.

Представление о деформации оказалось плодотворным также и при рассмотрении рефракции органических соединений (в работе автора с Кнорром [18<sup>d</sup>]), так как оно позволило найти некоторые новые зависимости, доступные физическому толкованию, в построенной на допущении аддитивности и в формальном отношении вполне удовлетворительной системе.

## 7. ЛЕТУЧЕСТЬ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДЕФОРМАЦИИ.

Часто упоминавшиеся различия явлений деформации в кристаллической решетке, с одной стороны, и в свободной молекуле соли, с другой стороны, позволяют объяснить отклонения (см. рис. 2) точек кипения галоидных солей щелочных металлов от того, что можно было бы ожидать в предположении недеформируемых ионов. Представим себе сначала, что в выделенной из решетки молекуле все электронные орбиты обоих ионов расположены совершенно так же, как в решетке. В этом случае теплоты сублимации солей сходного строения должны были бы составлять равные доли энергии решетки (у галоидных солей щелочных металлов, по Рейсу, — 0,32), независимо от того, деформированы ли эти орбиты по сравнению со свободными ионами, или нет. После этого отделения молекулы, которое должно сопровождаться затратой энергии, в действительности протекает еще самопроизвольный, т.-е. связанный с отдачей энергии, процесс односторонней деформации ионных оболочек.

Эта энергия деформации уменьшает теплоту сублимации, первоначально пропорциональную энергии решетки, и притом тем сильнее, чем больше взаимная деформация обоих ионов. На основании высказанных в § 2а предположений можно ожидать, что ход точек кипения галоидно-щелочных солей покажет такое же отклонение от хода энергий решетки и что точки кипения будут расположены относительно тем ниже, чем сильнее деформированы данные ионы в молекуле. Степень односторонней деформации в молекулах различных щелочно-галоидных солей должна показывать, согласно неоднократно упомянутым положениям, такой же ход, какой наблюдается на рис. 8 для деформации орбит в решетке.

Это предположение оправдывается данными, приведенными на рис. 2. Сначала мы не касаемся солей лития и флуоридов: тогда можно в первом приближении ограничиться рассмотрением деформации анионов катионами; степень ее возрастает в рядах Cl, Br, I и Cs, Rb, K, Na. В связи с этим по сравнению с недеформируемыми ионами сильнее всего должны понижаться точки кипения солей Na и иодидов, слабее всего — солей Cs и хлоридов. В том, что это оправдывается, легче всего убедиться, сравнивая разности между температурами кипе-

ния аналогичных солей (см. рис. 2 и табл. III). Этим путем легко объясняется особенно бросавшаяся в глаза до сих пор отрицательная разность между температурами кипения  $\text{NaJ}$  и  $\text{KJ}$ . Хотя энергия решетки  $\text{NaJ}$  больше, чем у  $\text{KJ}$  (см. рис. 1), энергия деформации молекулы  $\text{NaJ}$  очевидно настолько превышает энергию деформации  $\text{KJ}$ , что для температуры кипения (теплоты сублимации) мы находим обратное отношение. Тем же путем можно объяснить определенное спадание разностей между солями  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  от хлорида к иодиду или у хлоридов, бромидов и иодидов — от  $\text{Na}$  к  $\text{Cs}$ .

Тогда как у хлоридов разность между точками кипения  $\text{Na}$ -и  $\text{Cs}$ -солей составляет  $128^\circ$ , а у иодидов  $20^\circ$ , у флуоридов она равна  $444^\circ$ . Это большое значение у флуоридов объясняется, во-первых, тем, что деформация иона фтора катионами относительно мала, а во-вторых, здесь, несомненно, играет роль деформация катионов ионом фтора, возрастающая в ряду  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ . Для последних трех катионов она проявляется уже на оптических свойствах решетки (см. рис. 8). Это особенно сильно понижает точку кипения  $\text{CsF}$ <sup>1)</sup>: она лежит на  $52^\circ$  ниже точки кипения  $\text{CsCl}$ <sup>2)</sup>.

Необъяснимая с точки зрения шарообразных ионов аномалия точек кипения солей лития может быть объяснена сильным деформирующим действием маленького  $\text{Li}$ -иона. Наконец, сравним снова

<sup>1)</sup> В первой работе о явлениях деформации [18a], где принималось во внимание только действие катионов на анионы, было высказано мнение, что „фтористый цезий можно рассматривать как наибольшее приближение к идеалу гетерополярности“. Однако явления деформации должны играть наименьшую роль у фтористого натрия. Это видно из того, что, с одной стороны,  $R$  своб. ионов —  $R$  тв. соли имеет на рис. 8 для  $\text{NaF}$  наименьшее значение ( $-0,02$ ), а с другой — теплота сублимации  $\text{NaF}$  составляет большую часть энергии решетки, чем у какой-либо другой щелочно-галоидной соли. Относительно мало также деформирующее действие катионов на сульфат, витрат и перхлорат-ионы. Это можно заключить из рассмотрения различных свойств соответствующих солей [18a], отчасти из обширных измерений рефракции Видмера [27], а также из малой деформируемости укрепленных электронных орбит  $\text{O}$ -атомов в этих комплексных ионах. Однако в этих солях строение аниона уже значительно отличается от идеала гетерополярности.

<sup>2)</sup> Следует указать, что ввиду малости рассматриваемых разностей температуры нельзя считать с уверенностью, что теплоты сублимации должны иметь во всех деталях такой же ход, как точки кипения. Действительно, последние зависят, кроме теплот сублимации, также от теплот плавления, теплоемкостей и химических констант. Однако вышеуказанное согласие хода точек кипения с представлением о деформации все же имеет в общих чертах реальное значение: в тех случаях, где различия между теплотами испарения настолько велики, что могут быть сравнены для различных щелочно-галоидных солей на основании измерений ф. Вартенберга, они показывают, как и точки кипения, отклонения от простейшей теории недеформируемых ионов, которых требует представление о деформации. Так, теплоты испарения всех четырех иодидов щелочных металлов почти равны (34 б. калории), хотя энергия решетки возрастает от  $\text{CsJ}$  к  $\text{NaJ}$  на 20 б. кал. (больше 100% абсолютного значения). Теплота испарения  $\text{CsF}$  на 3 б. кал. меньше, чем у  $\text{CsCl}$ , а не больше, как можно было бы ожидать из хода энергий решетки.

точку кипения  $MgO$  (около  $2800^{\circ}C = 3100^{\circ}$  абс.) с точкой кипения  $NaF$  ( $1695^{\circ}C = 1968^{\circ}$  абс.). Здесь имеется качественное совпадение опыта с теорией недеформируемых ионов. В количественном же отношении, с точки зрения этой теории, мы должны были бы ожидать, что энергия решетки  $MgO$  приблизительно в 4,4 раза больше, чем у  $NaF$ , так как в первом веществе ионы несут двойной заряд, и расстояния их в первой решетке на 10% меньше, чем во второй. Темпера-  
тура сублимации и абсолютная точка кипения  $MgO$  также должны были бы быть раза в четыре больше, чем у  $NaF$ . В действительности же отношение температур кипения равно лишь ( $3100 : 1968 =$ ) 1,5, что опять-  
таки можно отчасти объяснить тем, что энергия, освобождающаяся

## ТАБЛИЦА III.

Точки кипения галоидных солей щелочных металлов в гра-  
дусах  $C$  (при 760 м.и.).

	$F$	$\Delta$	$Cl$	$\Delta$	$Br$	$\Delta$	$J$
$Li . . . . .$	1676	294	1332	72	1310	140	1170
$\Delta . . . . .$	—19		—59		—83		—130
$Na . . . . .$	1695	254	1441	48	1393	93	1300
$\Delta . . . . .$	190		24		12		—31
$K . . . . .$	1505	88	1417	36	1381	50	1331
$\Delta . . . . .$	95		34		30		26
$Rb . . . . .$	1410	27	1383	22	1351	46	1305
$\Delta . . . . .$	149		80		51		25
$Cs . . . . .$	1251	—52	1303	3	1300	20	1280

при односторонней деформации ионов в возникающих при испарении молекулах у  $MgO$ , абсолютно и относительно гораздо больше, чем у  $NaF$ .

Таким образом представление о деформации делает гораздо более понятными отношения между характером связи ионов с одной стороны в кристаллах, а с другой стороны — в свободных молекулах солеобразных соединений. Только количественное исследование покажет, может ли быть достигнуто этим путем полное объяснение. В этом направлении важным шагом вперед явилась работа Борна и Гейзенберга, вычисливших энергию, освобождающуюся при соединении газообразных ионов в молекулы пара. При этом они применили те же принципы, которые Борн ввел для вычисления энергии решетки, с тем различием, что в молекуле односторонняя поляризация ионов принимается

во внимание в следующем виде, значительно упрощающем истинные отношения.

Подобно тому как в рис. 4, оболочка рассматривается как целое, и ее поляризуемость характеризуется неизменной константой поляризации  $\alpha$ , при чем поле деформирующих ионов принимается однородным. На основе этих допущений строение молекулы и кристалла можно изобразить следующей схемой: пусть рис. 10 а изображает взаимное расположение двух противоположно заряженных ионов в кристалле, тогда рис. 10 б явится изображением тех же ионов в свободной молекуле. Здесь оба иона поляризованы<sup>1)</sup>. Возникшие диполи обусловливают притягательные силы, прибавляющиеся к действию избыточных зарядов неполяризованных ионов. Благодаря этому, выделение энергии при сближении ионов до равновесия между силами притяжения и отталкивания становится больше, чем у недеформируемых ионов. Этим путем вышеупомянутая „энергия деформации“, уменьшающая теплоту сублимации, становится доступной вычислению.

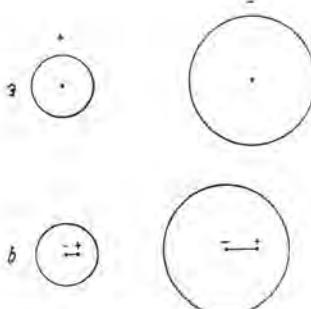


Рис. 10. Катион и анион в кристалле (а) и в свободной молекуле (б).

Для проведения расчета нужно сделать еще одно упрощающее допущение: что силы отталкивания, теория которых и для кристалла не может считаться выясненной<sup>[26]</sup>, могут для молекулы входить в рассмотрение в том же виде, как для кристалла, несмотря на искажение, которое в ней испытывают ионы. Вычисленная при этих допущениях теплота образования ( $V$ ) молекул из свободных ионов может быть сравнена с опытом, так как справедливо выражение:

$$V = U - S,$$

где  $U$  означает энергию образования кристалла из свободных ионов, т.-е. равна известной уже (см. рис. 1) энергии решетки, а  $S$  — также приблизительно известная теплота сублимации.

Борн и Гейзенберг получили хорошее совпадение с опытом, которое, однако, несколько ухудшается, если вместо ошибочно примененной ими полной теплоты испарения жидкких галоидных солей щелочных металлов, определенной ф. Вартенбергом при высоких температурах, воспользоваться внутренней теплотой сублимации твердых солей при  $T = 0^\circ$  абс., превосходящей первую приблизительно на 10 б. кал.

<sup>1)</sup> Аниону приписан больший радиус и в соответствии с этим большая константа  $\alpha$ . Поэтому он сильнее поляризуется. Размеры поляризации на рисунке для ясности сильно превысочены: они во много раз больше того, что можно предположить на основании вычислений Борна и Гейзенберга.

Однако, весьма вероятно, что при испарении молекул из решетки галоидно-щелочных солей вследствие наступающей односторонней деформации ионов освобождается количество энергии, равное 10—15 б. кал. Интересно также, что в молекуле ионы сближаются больше, чем в кристалле (как на рис. 10), что было показано уже Рейсом [7] на основании теории Борна-Ландэ при допущении недеформирующихся ионов. Однако этот эффект усиливается если принять во внимание деформацию.

## 8. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТ.

Как было показано выше на примере одного из простейших физико-химических процессов — испарения твердых галоидных соединений щелочных металлов, — эти соли ведут себя в общих чертах так<sup>1)</sup>, как если бы их молекулы и кристаллы состояли из недеформирующихся (starr) ионов.

С другой стороны, было указано на несомненные отклонения точек кипения этих солей (по новым измерениям Вартенберга [8]) от тех значений, которые можно было ожидать для солей такого строения. Эти отклонения были объяснены, по крайней мере, качественно, тем, что электронные оболочки или электронные орбиты составляющих эти соли ионов испытывают деформации в электрическом поле соседних ионов, в особенности в молекулах паров. Исходя из молярной рефракции кристаллических галоидных солей щелочных металлов, существование таких деформаций было несомненно доказано даже в случае этих последних, представляющих наибольшее приближение к идеальной ионной связи. Было установлено значительное влияние деформации на свойства этих соединений. Для подтверждения тех сведений о деформации, которые мы получаем из данных рефракции, были приведены примеры и для веществ другого состава.

Вышеприведенные и многие другие факты из области рефракции могут считаться в настоящее время наиболее прямым доказательством того, что для понимания свойств солеобразных соединений необходимо принимать во внимание деформацию электронных орбит составляющих соль ионов. Обратно, представление о деформации оказалось полезным при истолковании данных рефракции неорганических и органических соединений [18<sup>с, д</sup>]. Но, кроме рефракции, существует целый ряд других физических и химических свойств солеобразных соединений, которые впервые удалось связать и сделать более доступными пониманию именно с точки зрения теории деформации [18<sup>а</sup>]. Мы дадим здесь их краткий обзор.

<sup>1)</sup> На это было раньше указано Косселеем [3<sup>б</sup>] и Рейсом [7].

Деформация электронных орбит свободных ионов при их соединении в молекулы или в кристаллы должна особенно сильно проявляться, кроме явлений рефракции, также в поглощении света. К сожалению, экспериментальный материал, относящийся к поглощению света в простых соединениях, слишком недостаточен для того, чтобы можно было вывести простые закономерности количественного характера. Однако ряд качественных наблюдений над цветом солеобразных соединений, несомненно, может быть поставлен в связь с представлением о деформации.

Уже в § 3 на примере иодистого свинца было указано на данное впервые Мейзенгеймером толкование окраски некоторых соединений, как результата взаимного искажения ионов при соединении. Этот автор обратил внимание также на усиление окраски некоторых неорганических и органических соединений, наблюдаемое с ростом атомного веса галоида. Особенно поучительными примерами могут служить соли никеля и меди:

$\text{NiF}_2$	$\text{NiCl}_2$	$\text{NiBr}_2$	$\text{NiJ}_2$
желтоватый	желто-бурый	темно-коричневый	черный
$\text{CuF}_2$	$\text{CuCl}_2$	$\text{CuBr}_2$	$(\text{CuJ}_2)$
бесцветная	желто-бурая	буровато-черная	неустойчива

Тот факт, что  $\text{CuF}_2$ <sup>1)</sup> так же, как и  $\text{CuSO}_4$ , в безводном состоянии бесцветны, показывает, что свободный газообразный ион  $\text{Cu}^{++}$  должен быть бесцветным, и интенсивная синяя окраска водных растворов медных солей принадлежит гидратизированному  $\text{Cu}$ -иону, т.-е. комплексу  $\text{Cu}(4\text{H}_2\text{O})^{++}$ . Зеленая окраска растворов солей никеля также не может быть объяснена цветом свободного  $\text{Ni}$ -иона, так как безводные  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  окрашены в слабый желтоватый цвет [18f], так что свободный газообразный ион  $\text{Ni}$ , если и окрашен, то в желтоватый цвет. Если же хлорид, бромид и иодид никеля показывают окраску, сильно изменяющуюся по глубине и интенсивности в указанном порядке, то это можно считать указанием на деформацию электронных орбит галоидных ионов ионом никеля. Усиление окраски можно объяснить известным нам на основании данных о рефракции сильным увеличением деформируемости ионов от  $\text{F}^-$  к  $\text{J}^-$ .

С этой точки зрения можно также объяснить окраску других солей меди и никеля, напр., почему  $\text{CuSO}_4$  (также  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) или  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{NiClO}_4$  ведут себя, как соответствующие флуориды, тогда как окислы окрашены гораздо темнее:  $\text{CuO}$  — черного цвета,  $\text{NiO}$  — темно-зеленого. В окислах с ионами металла соприкасаются ионы  $\text{O}^{--}$ , в других солях — комплексные ионы.

<sup>1)</sup> Изготовленные Гольстаммом [18f] препараты безводной  $\text{CuF}_2$  были сероватого цвета, по всей вероятности, вследствие незначительного загрязнения  $\text{CuO}$ .

Мы не имеем права сравнивать рефракцию  $O^{4-}$  с рефракцией комплексного иона, как меру искажей деформируемости: и в ионе  $O^{4-}$  и в более сложном комплексном анионе появление окраски объясняется деформацией немногих наиболее близких к иону металла электронных орбит аниона. Таким образом дело сводится к деформируемости отдельных электронных орбит. Поэтому лучше всего сравнивать рефракцию для одинакового числа электронов, т.-е. рефракцию  $O^{4-}$  в случае окислов с рефракцией каждого отдельного кислородного октета в комплексных ионах.

В то время как рефракция свободного  $O^{4-}$ -иона равна 7,  $O^{4-}$ -ионы в комплексном ионе настолько сильно деформированы и укреплены<sup>1)</sup> центральным ионом (напр.,  $S^{6+}$  в  $SO_4^{4-}$ ), что их рефракция (ср. табл. II) равна всего лишь 3,65 в  $SO_4^{4-}$  и 3,32 в  $ClO_4^-$ <sup>2)</sup>. Электронные орбиты в этих комплексах таким образом гораздо меньше деформируются, чем в свободных  $O^{4-}$ -ионах, чем и объясняется гораздо более темная окраска окислов по сравнению с сульфатами и перхлоратами.

Проявляющуюся в названных случаях в появлении окраски деформацию ионов мы будем себе представлять, с точки зрения взглядов, высказанных в § 3b, как перетягивание электронных орбит аниона в направлении к катиону. В полном согласии с этим представлением стоит поведение галоидных соединений (окисной) меди: уже  $Br^-$  в  $CuBr_2$  очень сильно деформирован, что явствует из черного цвета соединения и из его ярко-выраженного стремления к комплексообразованию в концентрированных растворах [ср. § 13].

Электроны еще более легко деформирующегося иона  $J^-$  так сильно притягиваются в направлении к  $Cu^{2+}$ , что между  $Cu^{2+}$  и  $2J^-$  вообще не могут уже образоваться устойчивые общие электронные орбиты, и один электрон совершенно переходит к комплексу с образованием  $CuJ$  и  $J$ : как известно,  $CuJ_2$  при обычной температуре не способна к существованию.

Указанные изменения окраски (поглощения света) при соединении ионов, которые можно иллюстрировать целым рядом других примеров, являются настолько же однозначным признаком изменения электронных орбит, как и вышеупомянутые опытные данные из области рефракции. Однако, в то время как знак изменения рефракции (уменьшение рефракции анионов под влиянием катионов, и наоборот) допускает простое объяснение, — явления при абсорбции являются более

<sup>1)</sup> Ср. § 6.

<sup>2)</sup> Этот способ рассмотрения целых октетов является также лишь первым и самым грубым приближением, так как отдельные орбиты  $O$ -октетов в свободных  $O^{4-}$ -ионах и в особенности в комплексных анионах неодинаково крепко связаны [ср. 18a]; поэтому нужно было бы перейти к рассмотрению каждой электронной орбиты в отдельности.

запутанными. В некоторых из описанных случаев (напр., у  $PbJ_2$ , § 3), а также и во многих других, при деформации анионов под влиянием катионов происходит перемещение абсорбции из ультрафиолетовой области (вообще, из области более коротких колебаний) в видимую (область более длинных колебаний), т.е. в духе предложенной Штартком (J. Stark) [28] терминологии „ослабление связи“ (Lockung) электронных орбит, или „освобождение“ электронов, тогда как с точки зрения рефракции электронные орбиты анионов испытывают „укрепление“ (Verfestigung), и анионы крепче связываются в поле катионов. Это противоречие между показаниями рефракции и абсорбции, однако, лишь кажущееся. Действительно, согласно Боровской теории поглощения света, смещение абсорбции иона  $J^-$  в область более длинных волн под влиянием иона  $Pb^{++}$  означает, что для переведения электрона в ионе  $J^-$  на высшую квантовую орбиту требуется меньше энергии, когда  $J^-$  находится в поле  $Pb^{++}$ , чем когда он свободен. Другими словами, разница в энергии между двумя квантовыми орбитами уменьшается под действием поля  $Pb^{++}$ . Отсюда следует, что, по меньшей мере, одна из этих орбит, а может быть и обе, испытали деформацию<sup>1)</sup>. Однако перемещение абсорбции в область более длинных колебаний ничего не говорит о знаке изменения каждой отдельной орбиты. Изменение же рефракции относится именно к состоянию нормальной квантовой орбиты. Поэтому нужно строго отличать понятия „прочность (Festigkeit) орбиты в смысле абсорбции“ и „прочность орбиты в смысле рефракции“. К сожалению, лишь для немногих простых соединений имеются одновременно точные измерения рефракции и абсорбции [29], так что в настоящее время нельзя еще установить более общие отношения между изменениями этих двух оптических свойств при соединении ионов.

Можно сказать, что явления деформации, более подробно изученные до сих пор на основании данных о рефракции, относятся по большей части к действию катионов, построенных по типу благородных газов, сильные же изменения абсорбции, проявляющиеся в изменениях окраски, должны быть отнесены за счет влияния катионов, не обладающих строением благородных газов.

Как велико различие между катионами того и другого типа, в их способности деформировать анионы до появления окраски, видно из сравнения солей натрия и серебра. Тогда как все соли натрия с бесцветными анионами бесцветны (ср. табл. IV),  $AgBr$  и  $AgJ$  желтого,  $Ag_2O$  и  $Ag_2S$  — черного цвета. Отсюда следует, что анионы  $Br^-$ ,

<sup>1)</sup> Не исключена возможность того, чтобы под влиянием внешнего электрического поля разница энергий двух квантовых орбит изменялась, а форма этих орбит оставалась без изменений. Однако появление окраски указывает на действие особенно сильного поля, которое всегда вызывает соответствующую сильную геометрическую деформацию. Поэтому появление окраски можно считать признаком такой деформации.

$J^-$ ,  $O^{--}$  и  $S^{--}$  деформируются под действием  $Ag^+$  до появления окраски<sup>1)</sup>.

Очевидно, в этом сильном деформирующем влиянии ионов, не принадлежащих к типу благородных газов, лежит причина различия в свойствах соединений катионов различного типа (см. § 2b). Мы это покажем, сравнивая некоторые свойства солей обоих типов, главным образом, солей  $Na$  и  $Ag$ .

### 9. Расстояния между ионами и энергия решетки.

Очень показателен в этом смысле ход расстояний между ионами в кристаллической решетке галоидных солей серебра. Как видно на рис. 11, расстояния между центрами противоположно заряженных ионов в кристаллической решетке галоидных солей  $Na$  и  $K$ , если не вполне точно, то во всяком случае приближенно аддитивны. В первом приближении для этих солей можно принять, что соответствующие ионы представляют собою недеформируемые (starr) и непроницаемые шары определенного радиуса, сближенные в решетке до соприкосновения их поверхностей, при чем

$$r_{K^+} > r_{Na^+}$$

и

$$r_J^- > r_{Br^-} > r_{Cl^-} > r_{F^-}.$$

Если обратиться теперь к галоидным солям серебра, это представление оказывается неприложимым. Действительно, из сравнения флуоридов следовало бы заключить, что ион  $Ag^+$  больше, чем  $Na^+$ , при сравнении хлоридов отношение изменяется чуть заметно, у бромидов очень ясно, а у иодидов расстояния центров ионов для серебряной соли значительно меньше, чем для натриевой. Это можно объяснить, по крайней мере, качественно, с точки зрения представления о деформации. Ясно, что перетягивание электронных орбит аниона в направлении к катиону приблизит весь анион к кати-

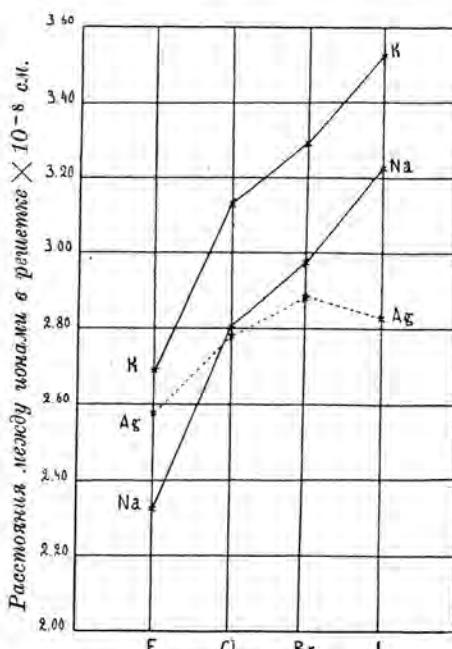


Рис. 11.

<sup>1)</sup> Тот факт, что  $Ag_2O$  интенсивнее окрашено, чем  $AgJ$ , т.е.  $O^{--}$  сильнее деформируется, чем  $J^-$ , хотя рефракция  $J^-$  (19,2) значительно больше, чем у  $O^{--}$  (7), не следует считать противоречащим высказанным воззрениям. Это объясняется тем, что  $O^-$ -ион с двумя зарядами, вследствие более сильного притяжения, подходит ближе к  $Ag^+$  и поэтому сильнее деформируется, чем  $J^-$  с одним зарядом.

ону больше, чем это было бы возможно в случае недеформируемых ионов. Если же принять во внимание, что деформация у солей серебра сильнее, чем у солей натрия, и что она гораздо больше у иодидов, чем у флуоридов, отношения, изображенные на рис. 11, становятся вполне понятными.

Различный ход энергий решетки для солей натрия и серебра, изображенный на рис. 1 и рассмотренный в § 2b, очевидно, также зависит от явлений деформации. Уже то обстоятельство, что энергия решетки  $\text{AgCl}$  значительно больше, чем у  $\text{NaCl}$ , хотя постоянные решетки, т.-е. расстояния между ионами, очень сходны у этих двух солей одинакового строения, показывает<sup>1)</sup>, что здесь нельзя обойтись различием отталкивательных сил между галоидными анионами, с одной стороны, и  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ag}^+$  — с другой стороны, как это предположил Гриппм (см. § 2b). Нужно принять, что в значение энергии решетки солей серебра, кроме положительной работы притягательных сил избыточных зарядов ионов и отрицательной работы, которую нужно затратить против отталкивательных сил электронных оболочек, входит еще один положительный член — „энергия деформации“, связанная с самопривольным процессом сближения деформированных электронных орбит аниона с катионом. В значения энергии решетки  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgJ}$  также входит „энергия деформации“. То обстоятельство, что энергия значительно меньше спадает от хлорида к иодиду у солей серебра (всего на 12 б. кал.), чем у солей натрия (24 б. кал.), зависит, главным образом, оттого, что расстояние между ионами у  $\text{NaJ}$  (см. рис. 11) гораздо больше (на  $0,42 \text{ \AA}$ ), чем у  $\text{NaCl}$ , и в связи с этим работа избыточных зарядов меньше. У соответствующих солей серебра различие между расстояниями в решетке чрезвычайно мало ( $0,05 \text{ \AA}$ ). Так как последнее обстоятельство мы поставили в связь с деформацией, различное спадание энергии решетки в обоих случаях должно также рассматриваться как следствие явлений деформации.

Изображенное на рис. 1 отношение энергий решетки галоидных солей  $\text{Na}$  и  $\text{Ag}$  можно выразить так: энергия решетки  $\text{Ag}$ -соли тем более превышает энергию решетки  $\text{Na}$ -соли, чем легче деформируется ион галоида. Как показал автор совместно со Скоттом (A. Scott) [18a], это положение может быть обобщено, так как в грубых чертах оправдывается следующее правило: энергия решетки соли тяжелого металла тем более превышает энергию решетки соли, катион которой (с тем же числом зарядов) принадлежит к типу благородных газов, чем сильнее деформируется анион. В качестве примера приведем здесь только сравнение ряда  $\text{Ag}$ - и  $\text{Na}$ -солей. В табл. IV для ряда анионов, приведенных в первой строке, во второй строке показано, на сколько б. кал. на 1 грамм эквивалент энергии решетки, соответствующей  $\text{Ag}$ -соли, превосходит энергию решетки  $\text{Na}$ -соли; в третьей строке приведена

<sup>1)</sup> Работа автора совместно с Штэллингом (O. Stelling) [30] еще не опубликована.

рефракция, как мера деформируемости аниона. Из соображений, указанных при рассмотрении окраски соединений (§ 8) для комплексных ионов, дана не полная их рефракция, а только та часть рефракции, которая приходится на заключающейся в комплексном ионе  $O$ -октет.

ТАБЛИЦА IV.

X	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	J <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}O^{2-}$	$\frac{1}{2}S^{2-}$	$\frac{1}{2}Se^{2-}$
$U_{AgX} - U_{NaX}$ в б. калориях	9,3	10,5	11,5	17,9	25,6	31,4	39,1	45,	49,8	63,6
R	2,5	3,66	3,65	4,03	9,0	12,7	19,2	7	20	25
Цвет Ag-соли	?		белый		желтый		черный			

Как видно из этой таблицы, в сравнимых случаях, т.-е., напр., у  $SO_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$  или у галоидов, а также у ионов группы кислорода, различие между энергиями решетки  $U_{AgX} - U_{NaX}$  действительно возрастает с рефракцией (деформируемостью) электронных орбит аниона. Так как строение решетки соответствующих соединений известно лишь отчасти, здесь нельзя определить точнее, как в случае галоидных солей, какую роль в этих закономерностях играет влияние деформации на постоянную решетки — с одной стороны, и появление энергии деформации — с другой стороны. Однако, если еще обратить внимание на параллелизм между ростом значений  $U_{AgX} - U_{NaX}$  и усилением окраски серебряных солей, суммарное влияние деформации на эти значения становится несомненным. То что окисел показывает более высокое значение  $U_{AgX} - U_{NaX}$ , чем иодид, несмотря на более низкую рефракцию  $O^{2-}$  по сравнению с  $J^-$ , можно объяснить так же, как и окраску — двойным зарядом  $O^{2-}$  и вследствие этого более сильным притяжением его к катиону. В табл. IV анионы расположены в порядке возрастающих значений  $U_{AgX} - U_{NaX}$ . Для роста разницы между энергиями решетки солей других тяжелых металлов по сравнению с солями катионов типа благородных газов получается тот же ряд анионов лишь с небольшими изменениями. Это нельзя объяснить случайностью. Более глубокую причину этого нужно искать в том, что в этом ряду нарастает влияние, которое деформация ионов оказывает на свойства соответствующих солей.

#### 10. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СОЛЕЙ.

Это представление получило интересное подтверждение, благодаря наблюдениям Гуддена и Поля (B. Gudden und R. Pohl) [31] в совершенно другой области, а именно — фотоэлектрической проводимости солей. Это свойство можно объяснить так: под действием света от составных частей соли отщепляются электроны и становятся

поэтому способными к переносу в электрическом поле. Не может подлежать никакому сомнению, что действие света на солеобразные соединения проявляется на электронах аниона. Это было впервые показано на примере фотохимического разложения галоидных солей серебра [7]. Следовательно, фотоэлектрическая проводимость у различных солей будет наблюдаться в тем большей степени, чем легче от их анионов могут быть отщеплены электроны. Можно принять, что наблюдавшееся во многих случаях усиление поглощения света или его смещение к более длинным волнам при деформации анионов катионами в солеобразных соединениях является общим. С другой стороны, можно сделать правдоподобное допущение, что способность электронов поглощать свет параллельна той легкости, с которой они отщепляются от аниона в соли. Тогда можно предвидеть, что фотоэлектрическая проводимость будет возрастать с увеличивающейся деформацией анионов в кристаллической решетке. С этой точки зрения можно ожидать, во-первых, что фотоэлектрическая проводимость будет значительно больше у солей тяжелых металлов, чем у солей легких металлов, а во-вторых, для солей с различными анионами будет увеличиваться в порядке, указанном в табл. IV. Как указали Гудден и Поль вскоре после опубликования этого ряда анионов, их исследования вполне подтверждают выведенные здесь следствия; в этом легко убедиться при рассмотрении табл. V, не требующей дальнейших пояснений.

ТАБЛИЦА V.

Фотоэлектрическая проводимость по Гуддену и Полью.  
Увеличивающаяся деформируемость.

		H <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
Катионы типа благородных газов.	K <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Na <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Ba <sup>++</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Sr <sup>++</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Ca <sup>++</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Катионы, несходные с благородными газами.	Tl <sup>+</sup>		-	-	+	+	+	+	+	+
	Ag <sup>+</sup>		-	-	+	+	+	+	+	+
	Pb <sup>++</sup>		-	-	+	+	+	+	+	+
	Cu <sup>++</sup>						+	+	+	+
	Hg <sup>++</sup>						+	+	+	+

<sup>+</sup> - фотоэлектрическая проводимость наблюдается.

<sup>-</sup> - " не наблюдается.

## 11. Растворимость солей и деформация.

Если таким образом (см. § 9) увеличение разницы в энергии решетки между солями серебра и натрия в приведенном ряду анионов зависит от деформации анионов ионом  $\text{Ag}$ , то к тем же явлениям деформации можно свести еще одно существенное отличие между солями серебра и натрия, а именно: различие их растворимостей. Процесс растворения соли в воде мы можем себе представить следующим образом [6]: сначала твердая решетка с затратой энергии решетки расщепляется на свободные газообразные ионы, которые затем растворяются в воде с выделением теплоты гидратации. Теплота растворения  $L$  представляет собой, таким образом, разность между суммой теплот гидратации аниона ( $W_A$ ) и катиона ( $W_K$ ) и энергией решетки  $U_{AK}$ :

$$L = W_A + W_K - U_{AK}.$$

Растворимость, особенно у малорастворимых солей, связана с теплотой растворения следующим образом: соль, вообще говоря, тем труднее растворима, чем более отрицательна ее теплота растворения. Так, теплота растворения хорошо растворимого  $\text{NaJ}$  или  $\text{AgF}$ —положительна, теплота растворения очень трудно растворимого  $\text{AgJ}$  равна — 26 б. кал.

При рассмотрении  $\text{Ag}$ - и  $\text{Na}$ -солей приведенного в табл. IV ряда анионов, можно вывести следующие заключения относительно разницы теплот растворения и, отсюда, об их относительной растворимости:

$$L_{\text{AgX}'} = W_{\text{Ag}^+} + W_{\text{X}'} - U_{\text{AgX}'},$$

$$L_{\text{NaX}'} = W_{\text{Na}^+} + W_{\text{X}'} - U_{\text{NaX}'},$$

$$L_{\text{AgX}'} - L_{\text{NaX}'} = (W_{\text{Ag}^+} - W_{\text{Na}^+}) - (U_{\text{AgX}'} - U_{\text{NaX}'}),$$

и соответственно для другого аниона  $\text{X}''$

$$L_{\text{AgX}''} - L_{\text{NaX}''} = (W_{\text{Ag}^+} - W_{\text{Na}^+}) - (U_{\text{AgX}''} - U_{\text{NaX}''}).$$

Таким образом разность теплот растворения между солями серебра и натрия определяется, независимо от аниона, разностью  $W_{\text{Ag}^+} - W_{\text{Na}^+} = \Delta W$  теплот гидратации свободных ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Na}^+$  и приведенной в табл. IV разностью в энергии решетки.  $\Delta W$  приблизительно равно 10 б. кал.; если поэтому рассматривать нитраты, у которых  $U_{\text{AgX}} - U_{\text{NaX}}$  также приближается к 10 б. кал., получаем  $L_{\text{AgNO}_3} - L_{\text{NaNO}_3}$  близкое к нулю, т.-е.  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  имеют приблизительно равные теплоты растворения (около 5 б. кал.). В соответствии с этим, находим весьма сходные растворимости (около 10 молей на литр)—они оба очень легко растворимы. Чем больше становится значение  $U_{\text{AgX}} - U_{\text{NaX}}$ , тем более отрицательной становится  $L_{\text{AgX}}$ .

по сравнению с  $L_{\text{NaX}}$  и тем менее растворимой должна становиться соль серебра по сравнению с солью натрия. Это и оправдывается для ряда анионов табл. IV, как это видно на рис. 12. Здесь на абсциссах нанесены значения  $U_{\text{AgX}} - U_{\text{NaX}}$ , т.е. анионы расположены в той же последовательности — по возрастающей деформируемости, как в таблице IV. На ординатах — логарифмы растворимости  $\text{Na}^-$  и  $\text{Ag}^-$ -солей. Как видно из чертежа, растворимость натриевых солей, которые все хорошо растворяются, изменяется в узких пределах, отличаясь в крайних случаях немногим больше, чем в 10 раз ( $\text{NaF}$  — 1 моль/литр,  $\text{NaJ}$  — 18 моль/литр). В соответствии с этим, параллельно сильному увеличению значений  $U_{\text{AgX}} - U_{\text{NaX}}$ , в нашем ряду наблюдается сильное падение растворимости солей серебра, вплоть до исчезающе малого значения  $10^{-16}$  моль/литр у  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Таким образом, можно сказать, что сернистое серебро потому так необыкновенно мало растворимо, что при соединении  $\text{Ag}^+$  с  $\text{S}^{2-}$ -ионом электронные орбиты иона серы очень глубоко втягиваются ионами серебра, а это определяет большую энергию деформации и большую энергию решетки. Сила гидратации оказывается недостаточной, чтобы произвести работу, которую нужно затратить, чтобы освободить ионы из решетки.

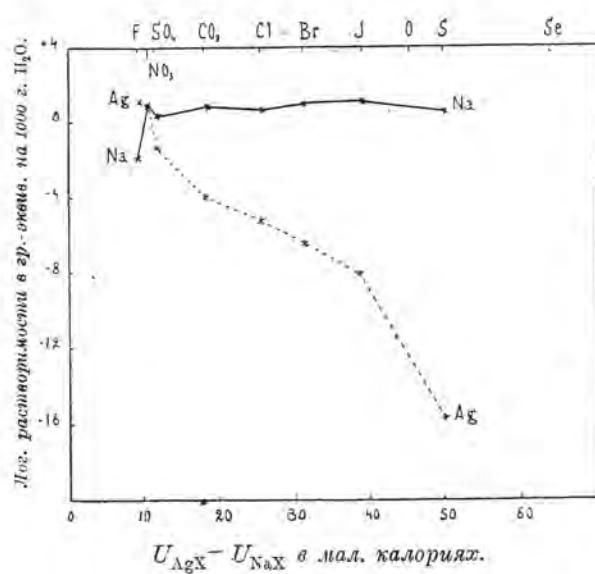


Рис. 12.

шую энергию деформации и большую энергию решетки. Сила гидратации оказывается недостаточной, чтобы произвести работу, которую нужно затратить, чтобы освободить ионы из решетки.

## 12. „Разрыхление“ кристаллической решетки.

В заключение рассмотрим еще одно свойство солеобразных соединений, которое можно также привести в близкое соответствие с изложенными в этой статье представлениями, а именно — электропроводность солей в твердом состоянии, связанную с переносом ионов. Она была изучена в последнее время Тубандтом (C. Tubandt и др.) [32] в ряде ценных исследований. В то время как различные распределенные соли имеют электропроводность одного порядка величины, у твердых солей наблюдаются в этом отношении весьма большие различия. Для того, чтобы в целях сравнения различных солей, по возможности, исключить влияние температуры, сильно отражающееся

на абсолютных значениях электропроводности, возьмем вместе с Хевеши (G. v. Hevesy) [32] отношения электропроводности в расплавленном и в твердом состоянии, вблизи точки плавления.

ТАБЛИЦА VI.

Электропроводность ( $\sigma$ ) вблизи точки плавления.

	$\frac{\sigma \text{ выше}}{\sigma \text{ ниже}} \text{ точки плавления.}$	Растворимость в мол./литр.
$\text{KNO}_3$	20000	Легко растворимы.
$\text{LiNO}_3$	10000	
$\text{KCl}$	9000	
$\text{NaCl}$	3000	
$\text{TiCl}$	160	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{TiBr}$	130	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiJ}$	100	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{AgCl}$	30	$0,9 \cdot 10^{-5}$
$\text{AgBr}$	5	$4,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{AgJ}$	0,9	$1 \cdot 10^{-8}$

Как видно из второго столбца табл. VI, отношение  $\frac{\sigma \text{ выше}}{\sigma \text{ ниже}}$  т. плавления изменяется для приведенных солей в огромном интервале от 20000 до 0,9. Тогда как, напр., у  $\text{KNO}_3$  электропроводность в твердом состоянии совершенно ничтожна по сравнению с расплавленной солью, у  $\text{AgJ}$  кристалл проводит на 100% лучше, чем расплавленная соль. Таким образом в твердом  $\text{AgJ}$  ионы необыкновенно подвижны, решетка как будто „разрыхлена“, по выражению Хевеши.

Можно ожидать, что наряду с другими факторами деформация электронных орбит будет сильно влиять на это „разрыхление“ решетки. При абсолютном нуле ион в решетке более или менее симметрично окружен противоположно заряженными ионами, производит на них электростатические воздействия (притяжение) и сам удерживается этими силами в своем положении равновесия. Когда при возрастании температуры ионы приходят в тепловое движение, в определенный момент некоторая часть ионов занимает положения, удаленные от положений равновесия, при чем, напр., катион подойдет к некоторому аниону ближе, чем к другим своим соседям. При таком сильном несимметричном приближении деформация аниона катионом значительно усиливается, электронные орбиты аниона перетягиваются к катиону, и полярная противоположность ионов более или менее стирается, в за-

висимости от деформируемости аниона и от силы поля катиона. Такое место в решетке, в котором анион и соседний с ним катион приблизились к состоянию нейтрального атома, производит на окружающие ионы более слабое электростатическое притяжение, чем нормальные части решетки. Поэтому ионы, окружающие такое место, становятся более подвижными, и кристалл в этом месте является „разрыхленным“<sup>1)</sup>. В пользу этого представления свидетельствует указанное Хевеши обстоятельство: различные соли проявляют тем большую склонность к „разрыхлению“ решетки, чем легче от аниона отщепляются электроны и чем больше сродство катиона к электрону, т.-е. чем легче может произойти переход электрона от аниона к катиону. Этот переход, однако, не должен быть совершенным, как это принимается, напр., при фотохимическом разложении соли; для ослабления поля и „разрыхления“ достаточно более или менее сильной деформации электронных орбит.

Для того, чтобы показать связь „разрыхления“ с явлениями деформации, в табл. VI приведена также растворимость солей, которая, как было указано выше, у мало растворимых солей зависит от степени деформации. Как видно из таблицы, у легко растворимых солей щелочных металлов, у которых по различным основаниям мы допускаем лишь слабые эффекты деформации, отношения во втором столбце очень велики, т.-е. разрыхление слабое. Наоборот, галоидные соли Tl и Ag-катионов, не принадлежащих к типу благородных газов, у которых явления деформации играют большую роль, сильно разрыхлены, и „разрыхление“ увеличивается в Tl- и в Ag-солях от хлорида к иодиду. Параллельно падению значений во втором столбце, идет для всех шести солей уменьшение растворимости. В группе растворимых солей значения растворимости не приведены, так как здесь ход растворимости не может стоять в простом отношении к деформации ионов. Однако, если бы падение коэффициента от  $\text{KNO}_3$  к  $\text{NaCl}$  было реально, то и у этих солей „разрыхление“ изменялось бы параллельно деформации, так как  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  деформируют сильнее, чем  $\text{K}^+$ , и  $\text{Cl}^-$  деформируется сильнее, чем  $\text{NO}_3^-$ .

Нужно еще упомянуть, что, приведенная в § 2а последовательность точек плавления галоидных солей серебра, сильно отличающаяся от наблюдаемой у галоидных солей щелочных металлов (рис. 3), указывает на „разрыхление“ этих солей и, по крайней мере отчасти, может быть объяснена явлениями деформации. Таким образом мы видим, что многие свойства солей серебра, которыми они так значительно отличаются от солей щелочных металлов, напр., поглощение света

<sup>1)</sup> Это представление остается в принципе справедливым и в том случае, если бы оказалось в согласии с новыми исследованиями, что движение ионов совершается не внутри цельных кристаллов, а лишь на их поверхности или по трещинам.

(цвет), и вместе с тем фотохимическая чувствительность и фотоэлектрическая проводимость, далее — ионная проводимость в твердой соли, энергия решетки и растворимость могут быть приведены в связь с сильной деформацией, которую ион серебра вызывает у анионов.

### 13. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ И ДЕФОРМАЦИЯ.

При рассмотрении ряда свойств солеобразных соединений с точки зрения строения атомов, или точнее, строения ионов, было принято во внимание влияние следующих особенностей строения ионов: заряда и размера ионов, устройства их наружной поверхности (особенно было подчеркнуто различие между ионами типа благородных газов и ионами, не принадлежащими к этому типу) и деформируемости ионов. Если на этой простой основе оказалось возможным объяснить с качественной стороны ряд свойств солей, то было бы ошибкой считать, что этих факторов достаточно для полного понимания всех физических и химических свойств солей. Для того, чтобы понять их глубже, нужно прежде всего обратить внимание на строение внешней электронной оболочки. Выше мы обходились различием катионов принадлежащих и не принадлежащих к типу благородных газов, при чем первым приписывалась относительно слабая способность деформировать анионы, а вторым — относительно большая. Однако это деление оказывается недостаточным, когда мы от рассмотренного иона серебра переходим к другим ионам, отличным по строению от благородных газов. Так, напр., соли ионов (окисных) меди и ртути, также не принадлежащие к типу благородных газов, ведут себя в отношении растворимости и цвета не так, как соли серебра. Правда,  $\text{CuO}$  и  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgO}$  и  $\text{HgS}$  мало растворимы, в соответствии с сильной деформацией их анионов, проявляющейся в интенсивной окраске. В галоидных солях мы встречаемся, однако, с существенными различиями. Белое  $\text{AgCl}$  и желтое  $\text{AgBr}$  очень мало растворимы, белые  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgBr}_2$  обладают умеренной растворимостью, интенсивно окрашенные  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuBr}_2$  очень легко растворяются.

Во всяком случае, концентрированные растворы, напр.,  $\text{CuBr}_2$ , в отличие от растворов галоидных солей щелочных металлов, не диссоциированы преимущественно на атом-ионы  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Br}^-$ , а, как показывает их темнобурый цвет и опыты с переносом ионов [33], содержат наряду с катионами  $\text{Cu}^{++}$  комплексные анионы (напр.,  $\text{CuBr}_3^-$  или  $\text{CuBr}_4^{--}$ ). Образование этих концентрированных растворов не является поэтому признаком того, что силы гидратации особенно легко преодолевают связь между ионами в твердой соли. Действительно, при образовании этих растворов только часть  $\text{Cu}^{++}$ -ионов отделяется от ионов брома, тогда как другая часть, принадлежащая комплексному аниону, притягивает к себе ионы брома еще ближе, чем в решетке,

вследствие односторонней связи с ними и соответственно более сильной деформации. Тем не менее, растворение  $\text{CuBr}_2$  с образованием отдельных атом-ионов идет несравненно легче, чем бромистого серебра: тогда как растворимость  $\text{AgBr}$  равна  $10^{-7}$  мол./литр, раствор  $\text{CuBr}_2$  в концентрации 0,1 мол./литр обладает уже нормальным голубым цветом иона окисной меди и, согласно данным, полученным из электролитического переноса, не обнаруживает присутствия комплексных ионов в значительном количестве. Во всяком случае, силы гидратации по сравнению с силами, действующими в решетке, в  $\text{CuBr}_2$  проявляются гораздо сильнее, чем в  $\text{AgBr}$ .

К аналогичному результату приводит сравнение солей серебра и меди с другими анионами. В этом нельзя еще видеть выражение различия в строении электронных оболочек  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{++}$ , так как очень часто при переходе от солей однозарядных катионов к солям многозарядных теплота растворения становится более положительной, т.-е. теплота гидратации ионов возрастает сильнее, чем энергия решетки. Однако галоидные соединения окисной ртути ведут себя в этом отношении особым образом. В этих солях нам также приходится считаться с определенными эффектами деформации. Выражается это в том, что, хотя  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgBr}_2$  бесцветны,  $\text{HgJ}_2$  интенсивно окрашена как в твердом состоянии, так и в органических растворителях, в которых она растворяется в виде недиссоциированных молекул. В смысле растворимости галоидные соединения окиси ртути располагаются между чрезвычайно трудно растворимыми галоидными солями серебра и очень легко растворимыми галоидными солями окиси меди. Однако состояние растворов, напр.,  $\text{HgBr}_2$  отличается от  $\text{CuBr}_2$ . Тогда как последняя при больших концентрациях дает, как было указано, комплексные анионы, а при концентрации 0,1 н. практически всецело распадается на ионы, 0,01 н. раствор  $\text{HgBr}_2$  диссоциирован всего лишь на 1% и заключает почти всю соль в форме молекул  $\text{HgBr}_2$ . Несомненно, и это обстоятельство стоит в связи с сильной деформацией  $\text{Br}^-$ -иона в  $\text{HgBr}_2$ , но эта деформация проявляется здесь иначе, чем в трудно растворимом  $\text{AgBr}$  или чем в образующей комплексные ионы  $\text{CuBr}_2$ . Это различие указывает, что у галоидных соединений ртути при переходе от решетки к молекуле особенную роль играет указанное в § 7 усиление деформации и освобождение энергии деформации вследствие одностороннего притяжения ионов. Этим непосредственно объясняется и относительно легкая летучесть, т.-е. малая теплота испарения соли и ее гомологов, а также хорошая растворимость этих солей в органических растворителях.

Однако эти тонкие отличия размера деформации в решетке и в молекуле связаны с вопросом об устойчивости электронных орбит, о которой в настоящее время нам очень мало известно. Непосредственно связано с этим вопросом также и то обстоятельство, что  $\text{AgJ}$

и  $HgJ_2$  являются очень устойчивыми соединениями, в то время как сильная деформация  $J^-$ -иона  $Cu^{++}$ -ионом ведет к неустойчивости  $CuJ_2$ . В этом особом случае объяснения нужно искать в том, что, по Бору и др.,  $Ag^+$ ,  $Hg^{++}$  и  $Cu^+$  образуют симметричные замкнутые электронные оболочки с 18 наружными электронами, тогда как  $Cu^{++}$  обладает незаконченной оболочкой, которая стремится к дополнению до  $Cu^+$  путем отнятия одного электрона от  $J^-$ . Во многих других отдельных случаях следует предполагать связь с тонким строением электронной оболочки.

Так, Ладенбург (R. Ladenburg) [34] и Бор связали цвет и парамагнитные свойства солей элементов VIII-ой группы и их соседей с незаконченностью их электронных групп, которая, согласно Боровской теории периодической системы, характеризует ионы этих „переходных элементов“. Для объяснения окраски нужно, однако, подходить к этому представлению с известной осторожностью. Действительно, мы знаем, что ион  $Cu^{++}$ , несмотря на свою незаконченную электронную оболочку в свободном состоянии и в солях с трудно деформируемым анионом не дает никакой окраски, и что, с другой стороны, симметричные ионы  $Ag^+$  или  $Hg^{++}$  в соединении с легко деформируемыми анионами дают окрашенные соли.

Таким образом в этих случаях цвет не является специфическим свойством катиона, а зависит от аниона. Все же нельзя отрицать, что в общем у солей и в особенности у гидратов и других комплексов, образуемых катионами с незаконченными электронными группами, окраска появляется чаще, чем у соединений, заключающих только ионы с устойчивыми электронными группами. Грубо можно представить дело таким образом, что электроны анионов и нейтральных молекул, окружающих катион и деформированных им, особенно легко (под действием видимого света), совершают квантовые скачки в „дырках“ катионов с незаконченными электронными группами.

#### 14. НЕПРЕРЫВНАЯ И ПРЕРЫВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ.

Для дальнейшего изучения деформации, которую при образовании сложных систем испытывают электронные орбиты их компонентов, кроме ближайшего рассмотрения строения соответствующих электронных систем, особую важность приобретает следующий вопрос.

Согласно теории Бора, изменение электронной орбиты под влиянием внешних факторов может происходить двумя путями. С одной стороны, может происходить непрерывное изменение формы орбиты, без изменения характеризующих орбиту квантовых чисел. Такой род деформации орбиты испытывают в обыкновенном электрическом поле, напр., при эффекте Штарка. С другой стороны, под действием света электроны производят квантовые скачки (перескоки), при чем числа,

характеризующие квантовое состояние, изменяются скачками<sup>1)</sup>). Спрашивается, к какому из этих двух видов нужно отнести деформации электронных орбит, происходящие при соединении атомных систем. Хотя дело здесь идет о влиянии электрических полей, нужно принять во внимание, что электронная орбита одного из соединяющихся атомов (или атомных групп) входит в ближайшую связь с ядрами другого, и поэтому нужно считаться с возможностью внезапного прерывного (sprunghaft) изменения квантового состояния орбиты. В предыдущем изложении мы не касались вопроса о том, к какой категории относятся соответствующие деформации, и неявно рассматривали деформации как более или менее непрерывные, так как в большинстве разобранных случаев интересующий нас здесь вопрос не поддавался однозначному решению, и решение его не много изменило бы в наших предыдущих рассуждениях.

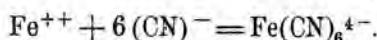
Однако имеются случаи, в которых можно установить изменение квантового состояния компонентов при образовании сложных систем. Так, на основании спектроскопических данных, послуживших основою новой схемы распределения электронов в атомах различных элементов, данной Мэйн Смитом (J. D. Main Smith) и Стонером (E. C. Stoner) [35], четыре валентные электрона свободного углеродного атома не равнозначны: два электрона находятся в квантовом состоянии 2, 1, 1, два другие—в квантовом состоянии 2, 2, 1.

Так как, с другой стороны, нужно считать несомненным, что в симметрических соединениях углерода, как, напр., алмаз,  $\text{CH}_4$  или  $\text{CCl}_4$  все четыре электрона углерода находятся в одинаковом состоянии, приходится предположить, что при соединении С-атома с ему подобными или с атомами Н или Cl, квантовое состояние, по крайней мере, двух электронов испытывает изменение. При соединении ионов также можно установить изменение квантового состояния электронов. Признаком этого можно считать то обстоятельство, что многие сульфиды, как, напр.,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$  или  $\text{CuS}$  уже при обычной температуре и без всякого освещения обладают электронной проводимостью, т.-е. часть электронов в них „свободна“. В смысле вышеприведенных рассуждений это нужно считать признаком чрезвычайно сильной деформации электронных орбит под влиянием катиона, ведущей к окончательному отделению электрона от иона серы. На то же указывает и черный цвет этих сульфидов. При освобождении этого электрона, естественно, происходит изменение его квантового состояния.

Гораздо более важным критерием прерывного изменения квантового состояния является парамагнетизм. Согласно современным взглядам, магнитный момент парамагнитных веществ изменяется скач-

<sup>1)</sup> В настоящее время нужно различать по крайней мере три рода квантовых чисел, так наз. главное квантовое число, азимутальное и внутренние квантовые числа.

ками, целыми квантами, Боровскими магнетонами. Число этих магнетонов связано с внутренним квантовым числом [36]. Сильное изменение магнитного момента должно поэтому рассматриваться как следствие изменения квантового состояния. Такое изменение можно установить, как показали Фаянс и Иоос [18°], при процессе



Уже наступающее изменение окраски показывает, что в этом случае соединения катиона с анионами, ведущем к образованию комплекса, принимают участие явления деформации. Магнитные свойства компонентов, однако, более поучительны. Ион закисного железа в водном растворе, во многих солях и, следовательно, в свободном состоянии сильно парамагнитен, циан-ион слабо диамагнитен, так что комплексный ион должен был бы быть по правилу аддитивности парамагнитным. Так как в действительности он диамагнитен, — нужно допустить квантовое изменение электронных орбит при соединении иона закисного железа с ионами циана.

Пока больше ничего нельзя сказать с уверенностью о характере этого изменения. Укажем, однако, на один взгляд, часто играющий роль при обсуждении химических явлений с точки зрения строения атома. Подобно тому как тенденция многих элементов к образованию ионов была сведена Косселеем и Льюисом к стремлению образовать определенные устойчивые конфигурации электронов, напр., из 8 наружных электронов, как у благородных газов, или из 18 наружных электронов, подобно этому Льюисом, Лангмюром [9] и др. был высказан взгляд, согласно которому, при образовании сложных молекул также проявляется стремление к образованию некоторых предпочтительных электронных конфигураций. Так, напр., при образовании молекул хлора 14 внешних электронов двух атомов хлора распределяются между двумя ядрами хлора таким образом, что каждое из них получает устойчивую группу из 8-ми электронов, образующую оболочку благородного газа, тогда как 2 электрона в молекуле принадлежат одновременно обоим ядрам. Идея, что химическая связь между двумя атомами осуществляется двумя общими электронами, играет большую роль при многих других исследованиях структуры молекул, обладающих не ярко выраженной полярностью. С этой точки зрения можно было бы объяснить вместе с Сиджвиком (N. V. Sidgwick) [37] 1) происхождение комплексного иона  $\text{F}(\text{CN})_6^{4-}$  так, что по 2 электронные орбиты каждой из шести  $\text{CN}$ -групп настолько сильно перетягиваются к железу деформирующим действием  $\text{Fe}^{++}$ -иона, что их можно считать принадлежащими также к электронной системе железа. Последнее обладает в таком

1) Автор советует, однако, отнестись к этому объяснению с некоторой осторожностью.

случае, кроме 24 электронов  $Fe^{++1}$ ), еще 12-ю электронами, общими с группами CN, т.-е. всего 36-ю электронами. Это число электронов свойственно благородному газу криптону, т.-е. образует особо устойчивую и симметричную систему; в этом находит себе объяснение и тенденция к образованию такого комплекса, и исчезновение paramagnитного момента  $Fe^{++1}$ -иона.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. Ср., напр., N. Bohr, *Zeitschr. f. Physik* 9, 1 (1922) и тетрадь *Die Naturwissenschaften, посвященную теории Бора*, т. 11, июль 1923. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, IV. Aufl. (1924).
2. J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 7, 237 (1904). *Die Korpuskulartheorie der Materie*, гл. 6, *Sammlung Wissenschaft* (1908). Ср. также P. Drude, *Ann. d. Physik*, 14, 715 (1904).
3. W. Kossel, a) *Ann. d. Phys.* 49, 229 (1916), b) *Zeitschr. f. Physik* 1, 395 (1920). Ср. также *Naturwissenschaften* 7, 339, 360 (1919), *Zeitschr. f. Elektrochem.* 26, 314 (1920).
4. a) M. Born, *Verh. d. D. phys. Ges.* 21, 13 (1919), b) M. Born und A. Landé, там же, 20, 210 (1918). Ср. также M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig, 1923.
5. H. G. Grimm, a) *Zeitschr. f. phys. Chem.* 102, 113, 141, 504 (1922), b) там же, 98, 358 (1921).
6. K. Fajans, *Verh. d. D. phys. Ges.* 21, 549, 709, 714 (1919); *Naturwissenschaften* 9, 729 (1921). M. Born, *Zeitschr. f. Physik* 1, 45 (1920).
7. A. Reis, *Zeitschr. f. Physik*, 1, 294 (1920).
8. H. v. Wartenberg mit Ph. Albrecht, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 27, 162 (1921); mit H. Schulz, там же, 568. Ср. также O. Ruff, там же, 30, 356 (1924).
9. G. N. Lewis, *Journ. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1916); *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Amer. Chem. Soc. Monograph Series (1923). Ср. также: *General Discussion of the Faraday Soc.*, *The Electronic Theory of Valency* (July 1923) и *Trans. Faraday Soc.* 19, 452 (1923) с работами различных английских и американских исследователей. Далее I. Langmuir, *Journ. Am. Chem. Soc.* 41, 868 (1919).
10. P. Niggli, *Zeitschr. f. Kristall.* 56, 12, 167 (1921), 60, 249 (1924). *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl. I. B 571 (1924).
11. F. Haber, *Verh. d. D. phys. Ges.* 21, 750 (1919).
12. A. Reis, *Zeitschr. f. Physik*, 1, 308 (1920); *Zeitschr. f. Elektrochem.* 26, 408, 507 (1920).
13. M. Born, *Phys. Zeitschr.* 19, 539 (1918). M. Born und E. Bormann, *Ann. d. Physik*, 62, 218 (1920).
14. J. Meisenheimer, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 97, 304 (1921).
15. F. Weigert, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 23, 357 (1917); *Zeitschr. f. phys. Chem.* 101, 414 (1922); *Zeitschr. f. Phys.* 14, 408 (1923).
16. P. Debye, *Phys. Zeitschr.* 21, 178 (1920); ср. также M. Polanyi, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 26, 374 (1920).
17. K. Fajans, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 28, 499 (1922); W. Frankenburger, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 105, 273 (1923).
18. a) K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 11, 165 (1923); b) mit O. Hassel, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 29, 495 (1923); c) mit G. Joos, *Zeitschr. f. Phys.* 23, 1 (1924); d) mit C. A. Knorr, *Ber. d. D. Chem. Ges.* 1926, ср. *Chem. Ztg.* 48, 403 (1924); e) K. Fajans, *Zeitschr. f. Kristall.* 61, 18 (1925); f) A. Holstam, *Dissertation München* (1924), *Chemiker Ztg.* (1925).

<sup>1)</sup> Заряд ядра (нейтрально:о) Fe равен 26.

19. a) M. Born und W. Heisenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **23**, 388 (1924).  
 b) M. Born, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **30**, 382 (1924). c) W. Heisenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **26**, 196 (1924); H. Kornfeld, там же, 205. d) F. Hund, там же **34**, 81, 32, 1 (1925).
20. J. A. Wasastjerna, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **101**, 193 (1922); *Soc. Scient. Fennica Commentationes Physico-Mathemat.* I, 37, 38 (1923). Cp. также K. Spangenberg, *Zeitschr. f. Kristall.*, **57**, 494 (1923).
21. Cp. обзор у A. Heydweiller, *Physik. Zeitschr.* **26**, 526 (1925).
22. D. R. Hartree, *Proc. Roy. Soc. A.* **106**, 552 (1924). E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **77**, 43 (1925).
23. W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. London, A.* **105**, 370; **106**, 346, 369 (1921).
24. W. Gerlach und O. Pauli, *Zeitschr. f. Physik* **7**, 116 (1921).
25. D. Coster, *Zeitschr. f. Phys.* **25**, 83 (1924); O. Stelling, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **117**, 175 (1925).
26. Cp. проверку теории отталкивательных сил Борна-Ланда у J. C. Slater *Phys. Rev.* **23**, 488 (1924).
27. E. Widmer, *Zeitschr. f. Kristall.* **60**, 181 (1924).
28. J. Stark, *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* **5**, 124 (1909); *Phys. Zeitschr.* **9**, 85 (1918). W. Biltz, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **127**, 169 (1923).
29. Cp. напр. H. v. Halban, *Zeitschr. f. Elektroch.* **29**, 434 (1923); H. v. Halban und L. Ebert, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **112**, 321 (1924); G. F. Hüttig und M. Keller, *Zeitschr. f. Elektroch.* **31**, 390 (1925).
30. Будет вскоре опубликовано в *Zeitschr. f. Physik*.
31. B. Gudden und R. Pohl, *Zeitschr. f. Phys.* **16**, 42 (1923).
32. C. T. Ubant und S. Eggert, *Zeitschr. anorg. Chem.* **110**, 196 (1920). C. T. Ubant und H. Reinhold, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **31**, 84 (1925). G. v. Hevesy, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **101**, 337 (1922).
33. Denham, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **65**, 641 (1909).
34. R. Ladenburg, *Naturwissenschaften* **8**, 5 (1920).
35. J. D. Main Smith, *Chemistry and Industry* (1924); *Chemistry and Atomic Structure*, London, 1924. E. C. Stoner, *Phil. Mag.* **48**, 719 (1924). A. Sommerfeld, *Phys. Zeitschr.*, **26**, 70 (1925).
36. Cp. напр. A. Sommerfeld, *Zeitschr. f. Phys.* **19**, 221 (1923); W. Gerlach, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, B. II (1923).
37. N. V. Sidgwick, *Journ. Chem. Soc.* **123**, 725 (1923).
38. G. Aminoff, *Zeitschr. f. Kristall.* **62**, 113 (1925). Cp. также имеющую вскоре появиться в печати статью: A. Sommerfeld und H. Grimm, *Zeitschr. f. Physik* (1926).