

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МЕТАЛЛАХ **)

В основу этой работы положена точка зрения, уже ранее предлагавшаяся автором, согласно которой металлическую связь можно рассматривать как резонирующую ковалентную связь. Это значит, что каждый атом связывается парой электронов «по очереди» со всеми своими соседями. Характер металлической связи определяется, согласно этой концепции, порядком связи n , равным частному от деления числа валентных электронов на число связанных с данным атомом соседей:

$$n = \frac{v}{N}.$$

Для переходных элементов валентное число v может быть дробным. Так для железа принимается, что 6,78 его электронов участвуют в образовании парной связи. Это число получается вычитанием из числа всеобщих 2,22 непарных электронов (магнитный момент железа равен 2,22 магнетона Бора). Из подобных же соображений получаются и другие дробные цифры валентностей фигурирующие в приводимой ниже таблице элементов.

В реферируемой работе предлагается полумпирическое уравнение, связывающее порядок связи с атомным радиусом. В рассуждении, приводящем к этому уравнению, учитывается известный для таких атомов, как углерод, азот и т. п., ход атомного ковалентного радиуса с порядком связи. Принимается также во внимание укорочение связи благодаря стабилизирующему

*) Ср. также работы Дж. А. Уилера и замечания Паули в ряде его последних работ.

**) Л. Паулинг, J. Am. Chem. Soc., 69, 542, 1947.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ ЭЛЕМЕНТОВ

R^v (к. ч. 12) $R(1)$	Li 1 1,549 1,225	Be 2 1,128 0,889	B 3 0,98 0,80																
R^v (к. ч. 12) $R(1)$	Na 1 1,896 1,572	Mg 2 1,598 1,364	Al 3 1,429 1,248																
R^v (к. ч. 12) $R(1)$	K 1 2,349 2,025	Ca 2 1,970 1,736	Sc 3 1,670 1,439	Ti 4 1,467 1,324	V 5 1,338 1,224	Cr 2,90 5,78 1,357 1,267 1,172	Mn 4,16 5,78 1,306 1,261 1,168	Fe 5,78 1,260 1,165	Co 5,78 1,252 1,157	Ni 5,78 1,244 1,149	Cu 5,44 1,276 1,173	Zn 4,44 1,379 1,24	Ca 3,44 1,408 1,245	Cl 4 1,366 1,23	As 3 1,39 1,21	Se 2 1,40 1,17	Br 1 1,142		
R^v (к. ч. 12) $R(1)$	Rb 1 2,48 2,16	Sr 2 2,148 1,914	V 3 1,797 1,616	Zr 4 1,597 1,454	Cb 5 1,456 1,342	Mo 5,78 1,386 1,291	Te 5,78	Ru 5,78 1,336 1,241	Rh 5,78 1,342 1,247	Pd 5,78 1,373 1,278	Ag 5,44 1,442 1,339	Cd 4,44 1,543 1,418	In 3,44 1,660 1,497	Sn 2,44 1,620 1,412	Sb 4 1,542 1,39	Te 2 1,59 1,41	S 1 1,60 1,334		
R (к. ч. 12) $R(1)$	Cs 1 2,67 2,35	Ba 2 2,215 1,981	La 3 1,871 1,690	Hf 4 1,585 1,442	Ta 5 1,457 1,343	W 5,78 1,394 1,299	Re 5,78 1,373 1,278	Os 5,78 1,350 1,255	Ir 5,78 1,355 1,260	Pt 5,78 1,385 1,290	Au 5,44 1,439 1,336	Hg 4,44 1,570 1,440	Tl 3,44 1,712 1,549	Pb 2,44 1,746 1,538	Bi 3 1,70 1,52	Po 2 1,76 1,53	At 1		
R^v (к. ч. 12) $R(1)$	Fa 1	Ra 2	Ac 3	Th 4 1,795 1,652	Pa 5	U 5,78 1,516 1,421	Np	Pu	Am	Cm									
R^v (к. ч. 12) $R(1)$				Ce 3,2 1,818 1,646	Pr 3,1 1,824 1,648	Nd 3,1 1,818 1,642		Sm 2,8 1,85 1,66	Eu 2 2,084 1,850	Cd 3 1,795 1,614	Tb 3 1,773 1,592	Pu 3 1,770 1,589	Ho 3 1,761 1,580	Er 3 1,748 1,567	Tm 3 1,743 1,562	Vb 2 1,933 1,699	Lu 3 1,738 1,557		

эффекту резонанса (по аналогии с резонансом в молекулах). Уравнение имеет вид

$$R(1) - \bar{R}(n) = 0,300 \cdot \log n,$$

где $R(1)$ — „металлический одновалентный“ радиус, а $\bar{R}(n)$ — радиус для связи, порядок которой равен n . Приведённая формула даёт, таким образом, укорачивание связи при изменении её порядка. Следует подчеркнуть, что эта формула базируется на фактах, касающихся расстояний между атомами, связанными различным числом пар электронов. Паулинг, несмотря на это, считает возможным применить это равенство для металлической связи, где число n меняется благодаря изменению числа соседей данного атома (координационного числа) при том же числе валентных электронов.

Так как значительное число элементов обладает структурой с координационным числом 8 (объёмно-центрированный куб), то Паулинг прежде всего разрабатывает эмпирический способ перехода от межатомных расстояний в этой структуре к радиусу для координационного числа 12 [R (к. ч. 12)].

В таблице автор приводит для каждого элемента его валентное число v , радиус для координационного числа 12 и „металлический одновалентный радиус“, рассчитанный по приведённому выше уравнению. Что касается радиуса для координационного числа 12, то эта величина берётся либо непосредственно из опыта (если нормальная координация элемента равна или близка к этому числу) или пересчитывается разработанным автором способом. Все элементы, кристаллические структуры которых уникальны, рассматриваются в тексте детально каждый в отдельности.

Интересны рассуждения автора, относящиеся к марганцу, кристаллизующемуся, как известно, в трёх модификациях. Ни одна из этих модификаций не даёт валентности 5,78. Интерполированием между значениями

для хрома и железа мы приходим к величине 1,168 Å для металлического одновалентного радиуса. Наиболее простая структура марганца — это плотнейшая кубическая упаковка (с небольшим тетрагональным искажением). Из межатомных расстояний для этой структуры получаем радиус для коор-

динационного числа 12, равный 1,306 Å. Из значений этих двух радиусов находим, что валентность v равна 4,16. Рассматривая теперь структуру β -марганца (20 атомов в элементарной ячейке), у которого существует два сорта кристаллографически различных атомов, находим по эмпирическим расстояниям для атомов одного сорта валентность 5,88 и для атомов другого сорта валентность 4,00. Таким образом, заключает автор, в ячейке β -марганца находятся 8 атомов малого размера и большой валентности и 12 атомов большого размера и малой валентности. Геометрические подробности структуры становятся ясными, если исходить из развитой точки зрения. Аналогичным образом рассматривается структура α -марганца и других „ненормальных“ в смысле кристаллической структуры элементов.

Автор показывает на примерах цементита и соединения AuSn , как, пользуясь значениями металлических одновалентных радиусов, можно предсказать расположение атомов в этих соединениях.

Приведённые таблица и уравнение Паулинга могут быть использованы либо для нахождения порядков связей, сумма которых может быть сравнена с ожидаемой валентностью (для этого расчёта используют знание одновалентного радиуса и экспериментальные межатомные расстояния), либо для сравнения опытных значений межатомных расстояний с суммой радиусов для соответствующих координационных чисел. Полагая в формуле Паулинга валентность одинаковой, мы можем без труда вычислить радиус для любого координационного числа, если известен радиус для координационного числа 12.

Далее автор рассматривает зависимость введённого им нового понятия „металлического одновалентного радиуса“ от атомного номера. Цель этого

рассмотрения показать, что значения радиусов $R(1)$ тесно связаны со значениями нормальных ковалентных радиусов, тетраэдрических и октаэдрических радиусов элементов. В нахождении этой связи Паулинг видит подтверждение своей точки зрения о возможности рассмотрения металлической связи как резонирующей ковалентной. Рассмотрение показывает, что, например, кривая металлических одновалентных радиусов элементов двух коротких периодов непрерывно переходит в кривую нормальных ковалентных радиусов. Оказывается далее, что прямая линия, проведённая через значения тетраэдрических радиусов элементов первого длинного периода, проходит через металлический радиус кальция. Это можно рассматривать как подтверждение sp -характера связи в металлическом кальции.

Эта работа рассматривается автором как продолжение его работы 1938 г. — „Природа межатомных сил в металлах“ (Phys. Rev., 54, 899, 1938). Автор надеется вести это исследование далее, полагая, что ему удастся разъяснить относительные атомные размеры, напряжённые связи между атомами, соотношение Юма-Розери и пр.

А. И. Китайгородский
