

В. С. УРУСОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
геохимических и химических специальностей
высших учебных заведений

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

1987

Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.

В учебнике, подготовленном в соответствии с программой, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР, на современном уровне систематически изложены основы теоретической кристаллохимии. Впервые дается исторический очерк развития химической кристаллографии и кристаллохимии. После описания важнейших для кристаллохимии свойств атомов и их связей в кристаллической структуре излагаются приемы описания атомного строения кристалла. Отдельные главы посвящены основным категориям кристаллохимии: морфотропии и структурной гомологии, полиморфизму и политипизму, изоморфизму.

Рецензенты: кафедра кристаллографии Ленинградского университета;
доктор геол.-мин. наук Ю. А. Пятенко

Настоящий курс теоретической кристаллохимии существенно отличается, особенно построением, от известных учебников, например от популярной «Кристаллохимии» Г. Б. Бокия, по которой учились многие поколения студентов и последнее, третье, издание которой вышло в 1971 г. В отличие от прежних учебников, он содержит только краткие сведения о геометрических основах кристаллохимии (гл. V). Такое сокращение сделано сознательно, поскольку, как показывает практика преподавания курса кристаллохимии на геологическом факультете МГУ, этот материал лучше усваивается студентами на семинарских занятиях и требует самостоятельной работы по решению задач и упражнений. Большое число последних читателей найдет в «Руководстве к практическим занятиям по кристаллохимии» Ю. Г. Загальской, Г. П. Литвинской, Ю. К. Егорова-Тисменко (1983).

В учебнике отсутствуют также главы описательной кристаллохимии, которые традиционно отводились для структурно-химической систематики отдельных классов соединений. Здесь эти сведения используются только для иллюстрации кристаллохимических законов и правил (главы III, V—VIII). В то же время в новом варианте курса впервые достаточно полно и последовательно излагается история кристаллохимии (гл. I). Внимание, которое здесь уделяется историческим сведениям, вполне соответствует убеждению В. И. Вернадского (1903), что «сознание исторической эволюции знания... особенно необходимо при изложении современного состояния какой-нибудь науки, так как только этим путем возможно сохранить для будущего исследователя указания на взгляды и факты, которые кажутся автору ложными и неважными,— но которые ход времен как раз выдвинет вперед, как правильные или научно полезные...»

Раздельное рассмотрение имеющих кристаллохимическое значение свойств свободного атома (гл. II) и атома в кристалле (гл. IV), по мнению автора, совершенно необходимо, чтобы показать со всей отчетливостью, что свойства атома (или иона) в кристалле не являются константами, а носят характер эффективных величин, физический смысл и численные значения которых меняются в зависимости от уровня наших знаний. Например, представления о размерах и форме атомов в кристаллах сейчас в нарастающем количестве получают как прямой результат прецизионных рентгеноструктурных исследований распределения электронной плотности (гл. IV), раньше технически недоступных для экспериментатора. Такое разделение подчеркивается и тем,

что между указанными описаниями двух наборов атомных свойств помещается изложение теории межатомного взаимодействия в кристаллах (гл. III).

В последних трех главах (VI—VIII) содержится последовательный анализ основных категорий кристаллохимии, крупнейших обобщений этой науки. Автор при написании этих глав стремился показать тесную взаимосвязь между отдельными понятиями и доказать, что современная кристаллохимия вплотную подступила к созданию количественных моделей выработанных ею в течение предыдущих десятилетий представлений об устойчивости структурного типа (морфотропия, полиморфизм — гл. VI, VII и особенно изоморфизм — гл. VIII).

Автор отдает себе отчет в том, что опыт создания по существу первого учебника собственно теоретической кристаллохимии не лишен многочисленных недостатков, и поэтому будет благодарен тем лицам, которые в любой форме внесут свои замечания и пожелания.

Автор приносит свою благодарность рецензентам книги — В. А. Франк-Каменецкому и Ю. А. Пятенко, чьи критические замечания и поправки во многом способствовали ее улучшению. Автор признателен также Ю. Г. Загальской, Г. П. Литвинской и Н. Л. Смирновой за внимательное прочтение главы V и И. П. Дейнеко за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

ОЧЕРК ИСТОРИИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

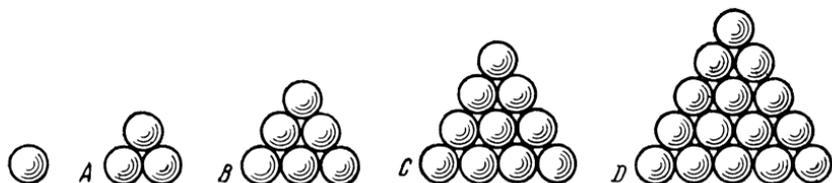
1. ИСТОКИ ОСНОВНЫХ ИДЕЙ (XVI—XVIII вв.)

Хотя представления об атомах как о невидимых глазом мельчайших частицах, из которых состоят все материальные тела, зародилось задолго до нашей эры в трудах древнегреческих мыслителей (Левкипп, Демокрит, Эпикур), люди долго не могли с ясностью поставить перед собой вопроса о причинах удивительно правильной огранки найденных или добытых ими кристаллов.

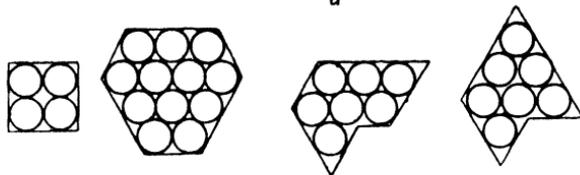
Лишь во времена эпохи Возрождения (XVI в.) появляются первые догадки о возможных способах внутреннего устройства кристаллов. По-видимому, впервые итальянский математик, философ и врач Джироламо Кардано (1501—1576) попытался объяснить часто встречающиеся в природе шестигранные призматические формы кристаллов горного хрусталя тем, что они построены плотнейшими упаковками шарообразных частиц, каждая из которых имеет двенадцать ближайших соседей, в том числе шесть из них в той же плоскости. Более смело и ярко высказал подобную мысль великий немецкий математик и астроном Иоганн Кеплер (1571—1630) в трактате «О шестиугольных снежинках» (1611), где, стараясь понять причины постоянства форм снежинок в виде шестиугольных звездочек, он закладывает основы геометрии плотнейших шаровых упаковок (рис. 1, а).

Впоследствии великие ученые разных стран — в Англии Р. Гук (1665), в Голландии Хр. Гюйгенс (1690), в России М. В. Ломоносов (1749) — многократно воскрешали гипотезы о строении кристаллов из плотно упакованных шаровых или эллипсоидальных частиц (рис. 1, б, в, г). К сожалению, сочинение М. В. Ломоносова «О рождении и природе селитры» (1749), в котором он изложил свои взгляды на строение кристаллов, было опубликовано почти через 200 лет и не смогло оказать влияния на ход науки. М. В. Ломоносов считал, что шестиугольная форма кристаллов калиевой селитры вызвана плотнейшим расположением шаровых корпускул, из которых они состоят. Можно лишь поражаться теперь глубине этих предвидений, особенно если учесть, что еще долгое время не существовало доказательств верности атомистической гипотезы и только в нашем веке принцип плотнейших шаровых упаковок стал краеугольным камнем современной кристаллохимии.

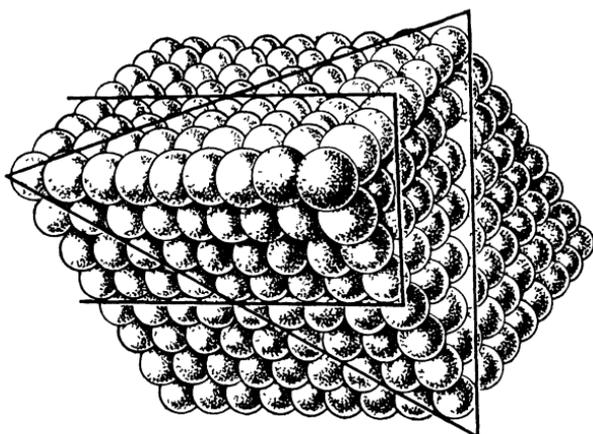
Интересны краткие высказывания Исаака Ньютона (1643—1727) о строении кристаллов в его «Оптике» (1704): «...нельзя ли предположить, что при образовании... кристалла частицы не толь-



a

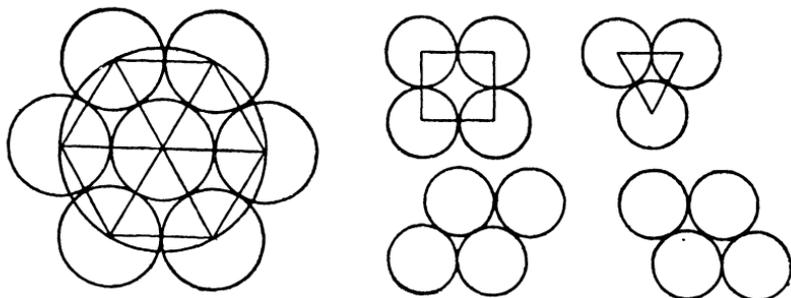


б



в

Рис. 1. Плоские укладки шаров, по И. Кеплеру, 1611 (а). При наложении группы А на В, В на С и т. д. таким образом, чтобы верхний шар оказался между тремя нижними, получается плотнейшая кубическая упаковка. Сложение кристаллов разной формы из элементарных шариков, по Р. Гуку, 1665 (б). Структура кальцита, составленная из сплюснутых сфероидов, по Х. Гюйгенсу, 1690 (в). Шаровые укладки, по М. В. Ломоносову, 1749 (г).



г

ко установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении». А следующие слова свидетельствуют о том, что Ньютон с удивительной прозорливостью предугадал современные представления о силах химического сродства: «Я бы... заключил из сцепления частиц кристалла о том, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении и производит на малых расстояниях... химические действия, но не простирается со значительным действием на большие расстояния».

Прежде чем перейти к изложению идей признанного создателя структурной теории в кристаллографии Р. Ж. Гаюи, нужно хотя бы упомянуть о некоторых его предшественниках. Среди них наиболее ранним был французский философ и физик, сторонник атомистического мировоззрения, Пьер Гассенди (1592—1655), который впервые предположил, что в кристаллах отражается форма атомов твердого вещества и они растут послойным наложением этих атомов. Шотландский врач и химик В. Дависсон в 1630 г. ясно выразил мысль о «зависимости наружной формы выделяющихся многогранников от химического состава и постоянстве определенной формы кристаллов для одного и того же соединения». Итальянец Доменико Гуглиельмини (1655—1710) позже также приходит к мысли, что кристаллы должны слагаться из невидимых маленьких частиц, по форме повторяющих огранку крупного кристалла. По его мнению, кристаллы квасцов, часто образующие октаэдрические формы, состоят из маленьких октаэдров, расположенных параллельно друг другу и образующих жесткий каркас с пустыми промежутками между ними. Следует вспомнить и о взглядах шведского химика и минералога Торберна Боргмана (1735—1784) на строение кристаллов. Он считал, что все кристаллы построены из одинаковых исходных форм, геометрически подобных спайному ромбоэдру кальцига, которые, однако, не связывал с формами элементарных частиц.

Накапливающиеся в течение двух столетий представления о внутренней структуре кристаллов подводят к созданию в конце XVIII в. развитых теоретических основ химической кристаллографии.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (XIX в.)

Рождение научной кристаллографии произошло в конце XVIII в., когда в 1783—1784 гг. французские ученые Жан Ромэ-де-Лиль (1736—1790) и Рене Жюст Гаюи (1743—1822) сформулировали первые законы кристаллографии. Ромэ-де-Лиль вновь открыл забытый более чем на сто лет закон постоянства гранных углов Н. Стенона (1669). Его современнику Гаюи принадлежат открытие закона рациональных отношений параметров и введение

в науку о кристаллах идей симметрии, которые составляют основу современной кристаллографии.

Но в нашем очерке истории кристаллохимии большее внимание следует уделить другим идеям Гаюи, а именно его представлениям о внутреннем строении кристалла. Вывод Гаюи, сделанный им из систематических наблюдений над спайностью (о сложении каждого кристалла, как из кирпичиков, из совокупности мельчайших параллелепипедов, равных между собой и смежных по граням), предшествовал более поздней теории решетчатого строения кристаллов. Такие параллелепипеды Гаюи считал «ядрами», или «интегрирующими молекулами» кристалла (рис. 2).

Впоследствии Гаюи пришел к заключению о том, что каждое вещество характеризуется своей, свойственной только ему, формой интегрирующей молекулы, т. е. своим строением. По словам

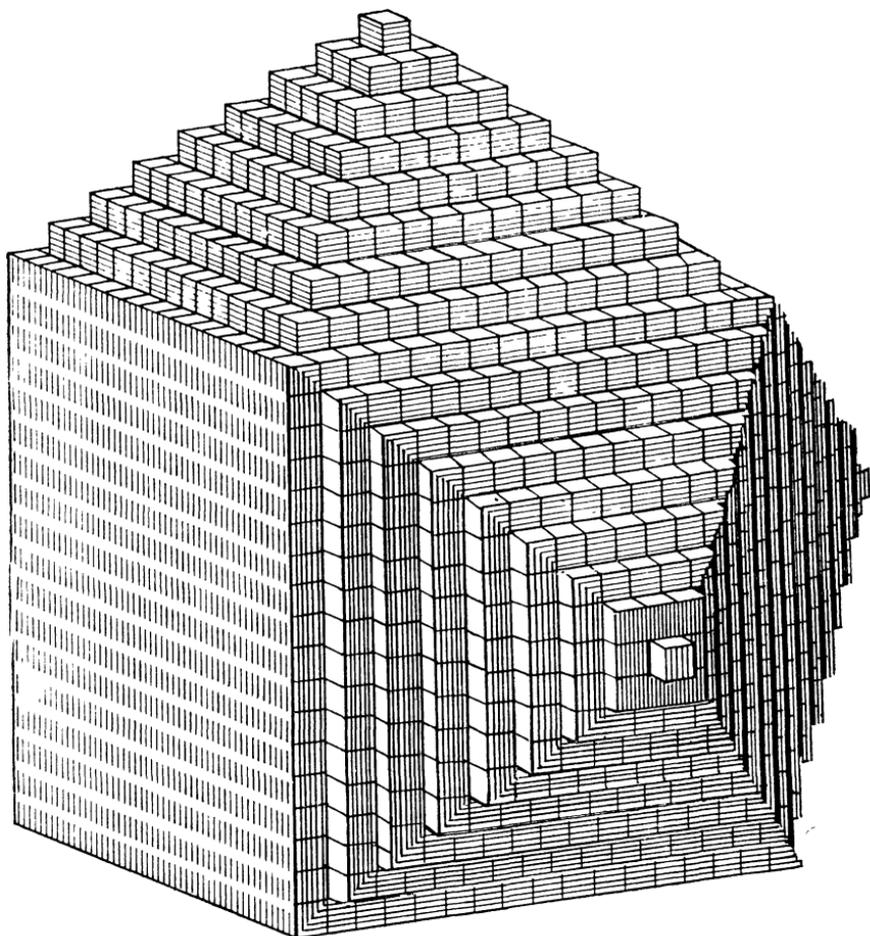


Рис. 2 Построение ромбододекаэдра из кубических интегрирующих молекул, по Р. Ж. Гаюи, 1783

одного из основоположников современной кристаллохимии В. М. Гольдшмидта: «Первое важное положение кристаллохимии выражается законом Гаюи, согласно которому каждому химически однородному веществу соответствует группа кристаллических форм, характерная именно для данного вещества, так что одинаковость и неодинаковость двух веществ можно установить уже по форме кристаллов... Закон этот до сих пор является основой кристаллохимии, ибо он содержит в себе положение, что кристаллическое строение вещества зависит от химического состава и что изменение химического состава влечет за собой изменение строения кристалла».

Законы Гаюи (о рациональных отношениях параметров и постоянстве форм кристалла для данного вещества) соответствовали закону простых целочисленных отношений Джона Дальтона (1766—1844)¹ и положению Жозефа Пруста (1754—1826) о постоянстве состава каждого химического соединения (1801—1802), с которых начинается научная атомистика в химии. В знаменитом споре между Ж. Прустом и Клодом Луи Бертолле (1748—1822), длившемся семь лет (1801—1808 гг.), Р. Ж. Гаюи решительно стоял на стороне первого.

Бертолле раньше других правильно указал на существование фактов непостоянного состава некоторых соединений, с одной стороны, и на одинаковые формы разных соединений, с другой. Так, было известно, что кальцит, железный шпат (карбонат железа — сидерит) и жемчужный шпат (карбонат марганца — родохрозит) имеют одинаковые кристаллические формы, а очень близкие по составу кальцит и арагонит — разные. В ответ на подобные возражения Гаюи (1811) приводил следующие аргументы: он полагал, что сидерит приобретает чужую форму (форму кальцита), образуя псевдоморфозы, т. е. замещая последний, а арагонит кристаллизуется в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция.

Однако время показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Через несколько лет в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794—1863). В 1819 г. он открыл изоморфизм, а в 1821 г. — полиморфизм. Кристаллизуя из водного раствора кислые соли фосфорной и мышьяковой кислот (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), он обнаружил, что различные по составу вещества, построенные, правда, из одинакового числа атомов, дают кристаллы почти одинаковой формы. Он назвал это свойство «изоморфизмом» (равноформенностью). Однако еще более важным оказалось открытие им вслед за Ф. С. Беданом (1818) образования смешанных кристаллов такими изоморфными веществами. Например, при сокристаллизации из водного раствора сульфатов цинка и железа в осадке образуются гомогенные кристаллические фазы промежу-

¹ Неоспоримо влияние Гаюи на Дальтона, открывшего закон целых чисел в химии (1808 г.) и бывавшего прежде на лекциях Гаюи в Париже.

точного (между чистыми компонентами) состава. Как Бедан, так и его предшественники (Гей-Люссак, Бернгарди, Гаусман) думали, что осаждение из смешанного солевого раствора не двух, а одной кристаллической формы связано с большей силой кристаллизации одного из компонентов, который «навязывает» свою форму другому. Поэтому эти ученые, как и Гаюи, полагали, что одинаковые кристаллические формы карбонатов (кальцита CaCO_3 , сидерита FeCO_3 , смитсонита ZnCO_3 и родохрозита MnCO_3) обусловлены тем, что в них имеется некоторое количество карбоната кальция, сообщающего свою форму другим минералам. И только Э. Митчерлих сумел правильно оценить значение этих фактов. Он же впервые ввел понятие о группах изоморфных элементов, предвосхитив обнаружение в будущем изоморфных рядов. Его учитель Якоб Берцелиус (1779—1848) назвал открытие изоморфизма важнейшим достижением со времени создания учения о количественных отношениях элементов в соединениях.

Будет, однако, справедливым упомянуть о предшественнике Митчерлиха, минералоге И. Н. Фуксе (1774—1856), который в 1815 г. ввел представление о «замещающем элементе», считая, например, железо заместителем кальция в составе геленита. Он же обратил внимание на совпадение кристаллических форм ряда ромбических карбонатов — арагонита CaCO_3 , стронцианита SrCO_3 , виверита BaCO_3 и церуссита PbCO_3 , а также большое сходство кристаллов сульфатных минералов — барита BaSO_4 , целестина SrSO_4 и англезита PbSO_4 .

В 1821 г. Э. Митчерлих открыл и доказал экспериментальным путем (на примере фосфорнокислого натрия) явление полиморфизма — существование различных кристаллических форм одного и того же вещества, а в 1823 г. он получил моноклинную серу кристаллизацией из расплава, а затем и ромбическую серу путем ее перекристаллизации в органических растворителях. Подобным образом он установил несколько кристаллических разновидностей фосфора. Связав эти наблюдения с известными минералогам фактами существования в природе двух форм серного колчедана (пирита и марказита), углекислой извести (кальцита и арагонита), Митчерлих приходит к твердому убеждению, что перед ним новое явление, которое было вначале названо диморфизмом (Гайдингер). После того как были обнаружены примеры «триморфизма», «тетраморфизма», Я. Берцелиус ввел термин «полиморфизм» (многоформенность). Он же предложил называть полиморфизм химических элементов аллотропией (1841).

После открытий Э. Митчерлиха начинается бурное развитие новых направлений в химической кристаллографии. Согласно закону, сформулированному им, образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) двумя соединениями возможно лишь тогда, когда они имеют аналогичный состав, и, наоборот, из существования изоморфизма можно заключить, что сокристаллизовавшиеся вещества аналогичны по составу. Но в 1826 г. немецкий кристаллограф И. Гессель обнаруживает гетеровалентный

изоморфизм в группе плагиоклазов (альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Однако эта находка, как и вывод им 32 видов симметрии кристаллов (1830)¹, была надолго забыта и обнаружена только через несколько десятилетий историками кристаллографии. В 1849 г. Т. Шерер вводит понятие сложного «полимерного» изоморфизма, имея в виду случаи замещения одного атома в кристаллической структуре несколькими другими, что много позже будет объяснено необходимостью электростатической компенсации валентности. Окончательно же представления о гетеровалентном изоморфизме оформились в трудах австрийского минералога Г. Чермака, посвященных химическому составу плагиоклазов, пироксенов и амфиболов (1865, 1871).

Значительный вклад в историю изучения изоморфизма внесла кандидатская (студенческая) диссертация великого русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907) «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1855—1856). В ней даются критическая сводка всей предыдущей литературы по изоморфизму и оценка значения открытий изоморфизма и полиморфизма: «Труды Митчерлиха привели в одно стройное целое всю общность сведений о согласии кристаллической формы и химического состава».

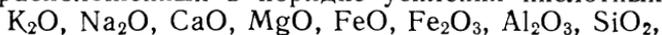
Эта работа Д. И. Менделеева была подготовительной перед открытием им Периодического закона. Действительно, таблица 1 диссертации, показывающая соотношение между изоморфизмом и удельными объемами, содержит следующие группы элементов, изоморфных друг другу: Mo, W; S, Se; Ir, Pd, Pt; Bi, As, Sb, P; Ti, Sn; (в рутиле TiO_2 и касситерите SnO_2); Ca, Sr, Ba, Pb (в арагоните CaCO_3 ; стронцианите SrCO_3 , витерите BaCO_3 и церуссите PbCO_3) и т. п. Большая часть этих групп, намеченных ранее Т. Грэмом (1847), в дальнейшем вошла в группы Периодической системы элементов. Интересно также наблюдение Д. И. Менделеева, что удельные объемы² простых веществ и соединений, объединенных в эти группы, близки друг другу. По Д. И. Менделееву, «изоморфизм стал сходством форм по причине одинаковости объема атомных сфер». И наоборот, «многие изоморфные тела имеют близкие удельные объемы только потому, что они сходственны между собой (по составу и свойствам)» (положение 18 магистерской диссертации «Об удельных объемах»), а также «при изоморфном, или ему подобном, замещении удельный объем изменяется очень мало» (положение 29).

Д. И. Менделеев и позже рассматривал изоморфизм как одну из важнейших и объективных мер сходства химических элементов (см. гл. 15 восьмого издания «Основ химии», 1905 г.). В этой работе Д. И. Менделеев вводит понятие о «химическом попарном

¹ За четыре года до него вывод видов симметрии кристаллов был осуществлен М. Л. Франкенгеймом (1826), но был также забыт и вошел в науку только после работ А. В. Гадолина (1869).

² Удельный объем — отношение эквивалентного веса к удельному весу

замещения» (например, Al+Ca вместо Si+K). Рассматривая ряд окислов, расположенных в порядке усиления кислотных свойств:



он заключает: «...при замещении группами сумма тел, стоящих по краям, замещается суммой тел, заключающихся между ними», т. е. в своих наблюдениях Менделеев очень близко подошел к пониманию природы гетеровалентного изоморфизма.

Открытие Митчерлихом полиморфизма получило широкое обобщение в падодро забытых, к сожалению, трудах немецкого кристаллографа Морица Людвига Франкенгейма (1801—1869). В 1835 г. вышла его монография «Учение о сцеплении», в которой он особое внимание уделяет явлениям полиморфизма и изоморфизма¹. По оценке В. И. Вернадского, «уже Франкенгейм заметил, что полиморфизм есть чрезвычайно распространенное свойство тел. Он вновь придал силу идее Гаюи, утверждавшего, что для каждого химического соединения возможно только одно определенное кристаллическое строение, введя в это воззрение поправку: при данных температуре и давлении. В развитии этих идей Франкенгейма заключается будущее нашей науки».

Нельзя не упомянуть также, что в самом начале своей научной деятельности Луи Пастер (1822—1893) провел ряд исследований в области полиморфизма (диморфизма) и изоморфизма. В частности, в 1847 г. он экспериментально получил полиморфные разновидности окислов мышьяка и сурьмы и доказал их изоморфизм. В 1848 г. Пастер опубликовал свою работу «Об отношении, которое может существовать между кристаллической формой и химическим составом, а также о причине вращения плоскости поляризации». В них излагалась суть одного из крупнейших открытий Пастера — открытия молекулярной дисимметрии, которое он сделал, изучая правые и левые кристаллы винной кислоты. Он объяснил структурную природу изомерии молекул, а также обнаружил принципиальное различие в дисимметрии кристаллов неорганического и органического происхождения: первые всегда имеют равное количество правых и левых форм, вторые — преимущественно одну из форм (обычно — левую).

Признавая основополагающую роль законов, предложенных Гаюи, нельзя не заметить, что содержание этих законов сильно изменилось и развитие науки шло по пути отказа от первоначальных формулировок этих законов. Выше мы видели это на судьбе положения Гаюи о том, что каждому химическому веществу соответствует характерная только него кристаллическая форма. Оно претерпело радикальные изменения и приобрело современное содержание под влиянием открытий изоморфизма и полиморфизма, а также проявления изомерии молекул в кристаллах.

Столь же существенно были переработаны последователями Гаюи его представления о сложении кристалла из «интегрирую-

¹ В 1836 г. Франкенгейм впервые обнаружил явление эпитаксии — нарастание кубических кристаллов йодистого калия на плоскости спайности {100} слюды.

щих молекул». Впервые английский естествоиспытатель Уильям Волластон (1766—1828) в 1813 г. указал на определенную связь между упаковками шаров и элементарными спайными осколками, образовав из центров четырех шаров тетраэдр, из шести — октаэдр, из восьми — острый ромбоэдр. Он считал, что каждый отдельный шар описывает сферу действия сил притяжения и отталкивания вокруг некоторых материальных первичных частиц неизвестного размера, помещенных в центре шара. Французский физик Андре Ампер (1755—1836) утверждал, что «молекулы» Гаюи указывают на расположение в пространстве атомов. Статья Л. Зеебера (ученика К. Гаусса) «Опыт объяснения внутреннего строения твердых тел», опубликованная в 1824 г., в которой он вместо соприкасающихся друг с другом полиэдрических молекул в их центрах поместил шарообразные атомы, прошла незамеченной современниками. Недостаточно внимания привлекла к себе и упоминавшаяся уже ранее монография М. Л. Франкенгейма (1835), автор которой четко сформулировал два основных положения: 1) твердое тело состоит из частиц, отделенных друг от друга промежутками; 2) в кристаллических телах частицы расположены полностью симметрично друг относительно друга. Несколько позже французский минералог и кристаллограф Габриэль Делафос (1796—1878) вводит представление о кристаллических решетках. Как и его предшественники Л. Зеебер и М. Л. Франкенгейм, Г. Делафос отходит от концепции Гаюи о кристаллической постройке, сплошь заполненной материей, и рассматривает раздельно атомы и молекулы и их геометрическое расположение в кристаллах.

В 1850 г. французский кристаллограф Огюст Браве (1811—1863) издает «Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве», содержащий классический вывод 14 пространственных решеток. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел. Он ввел представление о ретикулярной плотности грани как о числе узлов, содержащихся в единице ее поверхности, а также сформулировал закон, носящий его имя: грани, наиболее часто образующиеся на кристалле в процессе кристаллизации, обладают наиболее значительными ретикулярными плотностями.

В 1879 г. Леонард Зонке (1842—1897) вводит представление о правильных системах точек, совмещающихся друг с другом не только путем трансляций, как в решетках Браве, но и с помощью поворотов вокруг простых и винтовых осей (последние введены им в теоретическую кристаллографию). Симметрические преобразования, связанные с операциями отражения, им еще не были приняты во внимание.

В 1890 г. великий русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919) и почти одновременно и независимо от него немецкий математик Артур Шенфлис (1853—1928) вывели 230 пространственных групп — 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических

структурах. Передовые ученые разных стран (П. Грот, В. И. Вернадский и др.) сразу оценили выдающееся значение этих работ. В. И. Вернадский писал о теории пространственных групп Федорова за 10 лет до открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами, принесшего триумф этой теории: «Победа теории строения кристаллов, ее развитие принадлежат нашему времени; она проникает и перерабатывает все открываемые явления». Е. С. Федоров думал, что применение пространственных групп начнется не ранее, чем через 100 лет после их открытия. Однако уже через два десятилетия с появлением рентгеноструктурного анализа были подтверждены основные положения федоровской теории структуры кристаллов, и она сделалась основным орудием в расшифровке реальных структур.

Через четыре года (1894) английский ученый В. Барлоу опубликовал свой вывод пространственных групп. Однако основной вклад в теорию кристаллической структуры заключается в развитии им концепции плотнейших упаковок шаров. Еще в 1883 г. он впервые продемонстрировал гексагональную плотнейшую шаровую упаковку наряду с кубической, которая была известна и раньше. В следующем году он переходит к задаче построения структуры из шаров двух размеров. В этой работе ему удалось предсказать структуры хлоридов натрия, цезия и сульфида цинка (сфалерита). Хотя с критикой этой гипотезы выступили такие видные ученые, как Л. Зонке и лорд Кельвин, она выдержала испытание временем.

Итак, к началу XX в. теоретическая кристаллография достигла высокого уровня развития в понимании законов строения кристаллического вещества. Параллельно шло накопление эмпирического материала, относящегося к связям между химическим составом и кристаллической структурой. Назовем ряд крупных исследователей, работавших в этом направлении в конце прошлого и начале нынешнего века.

В 1889—1890 гг. голландец И. В. Ретгерс устанавливает правило, носящее его имя, согласно которому удельный вес, или удельный объем, изоморфной смеси является аддитивной функцией ее состава (объем смешанного кристалла линейно зависит от его состава). С помощью этого правила он сумел обнаружить случаи изоморфизма — образования двух ограниченных рядов смешанных кристаллов между кристаллами с разной структурой.

В 1893 г. выходит «Физическая химия кристаллов» Андрея Еремеевича Арцруни (1847—1898), армянского ученого, работавшего в Германии. Книга состоит из трех частей: I. Полиморфизм; II. Изоморфизм; III. Морфотропия. Арцруни на основе сопоставления огромного фактического материала установил изоморфные ряды химических элементов, следуя по пути, намеченному ранее Э. Митчерлихом и Д. И. Менделеевым. По мнению В. И. Вернадского, «эта работа является монументальным памятником совершенно исключительного владения печатным материалом». Еще более грандиозен фундаментальный труд знаменитого немецкого

кристаллографа Пауля Грота (1843—1927) — его пятитомная «Химическая кристаллография» (1906—1919). Это настоящая энциклопедия кристаллографических знаний, накопленных к началу нашего века. П. Гроту принадлежит определение понятия морфотропии как закономерного изменения структуры при изменении состава в некотором гомологическом ряду соединений. Он сформулировал также эмпирическое правило о соотношении между составом и симметрией кристаллов: высокая степень симметрии кристаллического строения связана с простотой химического состава. Так, большинство твердых простых веществ принадлежит к кубической, гексагональной или тригональной системам.

К выводу о том, что «с упрощением состава вообще связано повышение симметрии», пришел и Е. С. Федоров. В 1901 г. он обосновал так называемый закон кристаллографических пределов, согласно которому «мир кристаллов распадается на два царства», ведущих начало от кубического или гексагонального прототипов. Обоснование этого положения может быть сделано сейчас исходя из принципа плотнейших шаровых упаковок, среди которых наиболее важны кубическая и гексагональная.

Сам Федоров подошел к делению кристаллов на два типа от своей теории параллелоэдров (1885) — многогранников, которые без промежутков выполняют пространство, будучи равными, параллельно расположенными и смежными по целым граням. Действительно, три идеальных параллелоэдра Федорова характеризуются кубической симметрией, а четвертый — гексагональной. Все низкосимметричные кристаллы, согласно федоровской теории однородных деформаций, выводятся из этих идеальных многогранников и, следовательно, имеют их в качестве родоначальников.

В период своей работы в Московском университете, с 1890 по 1911 г., великий русский натуралист Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) читал курсы минералогии и кристаллографии. При вступлении в 1890 г. в должность приват-доцента он произнес речь «О полиморфизме как всеобщем свойстве материи», в которой подчеркнул и расширил понимание полиморфизма, заложенное М. Л. Франкенгеймом. Ему принадлежат «Основы кристаллографии» (1903), в которых особое внимание современного исследователя может привлечь очерк истории кристаллографии вообще и химической кристаллографии в частности. В работах 1908—1910 гг. он вслед за П. Кюри обращает внимание на роль поверхностной энергии кристалла. В 1910 г. В. И. Вернадский выступает со знаменитой речью «О парагенезисе химических элементов», в которой дает свои ряды изоморфных элементов, обращая особое внимание на их зависимость от температуры и давления. Изучая структурную химию алюмосиликатов в 90-х годах прошлого века, В. И. Вернадский выдвинул гипотезу так называемого «каолинового ядра», основной идеей которой было представление об одинаковой кислотной роли и одинаковой координации кремния и алюминия в структурах породообразующих минералов. Эта гипотеза была подтверждена в дальнейшем рентгено-

структурными определениями атомного строения алюмосиликатов.

Заканчивая обзор основных достижений химической кристаллографии, уместно напомнить о завершающем труде Е. С. Федорова (1910), посвященном разработке кристаллохимического анализа. Согласно его замыслу, тщательное измерение углов между гранями при правильной установке кристалла дает возможность определить тип параллелоэдра и химический состав вещества, пользуясь справочными данными. Последние были сведены в труде «Царство кристаллов», вышедшем в 1920 г., после переворота в кристаллографии, совершенного открытием дифракции рентгеновских лучей. Но по своему духу кристаллохимический анализ еще целиком принадлежит прошлому — периоду химической кристаллографии.

Ученики Е. С. Федорова под руководством А. К. Болдырева сделали попытку упростить кристаллохимический анализ, превратив его в гониометрический метод определения вещества¹. Поиски в этом направлении привели в 1938—1939 гг. А. К. Болдырева и его ученика В. И. Михеева к созданию рентгенометрической диагностики веществ, которая была радикальным решением проблемы. Такое решение могло появиться только на новом кристаллохимическом этапе развития науки о строении кристаллического вещества.

3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ В XX в.

В 1903 г. в «Основах кристаллографии» В. И. Вернадский отметил, что, хотя большинство крупных кристаллографов были убежденными сторонниками атомистического мировоззрения, представление об атомной структуре кристаллов оставалось еще в начале нашего века лишь гипотезой. Однако в это время уже был открыт электрон, началось изучение атомного ядра, возникла квантовая модель атома.

Новую эпоху в изучении строения кристаллического вещества открыло обнаружение в 1912 г. немецким физиком Максом Лауэ (1879—1960) и учениками А. Зоммерфельда П. Книппингом и В. Фридрихом дифракции рентгеновских лучей кристаллической «решеткой». Лауэ, на простом опыте (в постановке которого принципиальную роль сыграли идеи кристаллографов о пространственных решетках кристаллов) показал, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами и кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки»².

¹ Эту работу завершил другой ученик Е. С. Федорова — англичанин Т. Баркер, который выпустил гониометрический определитель кристаллов.

² Известно, что П. Грот, работавший там же, в Мюнхене, и имевший тесные многолетние контакты с Е. С. Федоровым, был одним из инициаторов постановки этого опыта. По словам Г. В. Вульфа (1926), наблюдения Брэггов лишь подтвердили «гениальное предположение» П. Грота, сделанное им еще в 90-х годах прошлого века: «Кристалл состоит из нескольких атомных решеток (по числу атомов в частице вещества), вдвинутых друг в друга». Однако «роль П. Грота в этом открытии часто забывается» (Вернадский, 1937).

Свое впечатление от этого открытия Е. С. Федоров выразил в письме революционеру и ученому Н. А. Морозову, написанном 2 октября 1912 г.: «Для нас, кристаллографов, это открытие первостепенной важности, потому что теперь впервые с полной наглядностью воспроизведено то, что нами лишь теоретически клалось в основу представления о структуре кристаллов». Поистине это было «одно из величайших открытий нашего времени» (Вернадский, 1937).

Лауэ выбрал для опытов кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ триклинной сингонии, обладающие только центром симметрии. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла. В том же 1912 г. Вильям Лоуренс Брэгг (1890—1972) в Англии повторил опыт Лауэ, взяв кристаллы высокой симметрии, сначала сфалерит ZnS , а затем поваренную соль NaCl . На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла. Более того, в том же году был найден и на следующий год опубликован простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как формула Брэгга — Вульфа. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Георгий Викторович Вульф (1863—1925). Так, всего через несколько месяцев после открытия Лауэ был найден способ расшифровки рентгеновских снимков. А уже через два года создатель первого рентгеновского спектрометра, отец и соавтор В. Л. Брэгга, Вильям Генри Брэгг (1862—1942), смог сказать, что теперь «стала доступной рассмотрению архитектура кристаллов. Кристаллография больше уже не обязана опираться только на внешнюю форму кристаллов, а может основываться на точных сведениях о расположении атомов внутри кристалла».

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок. Это позволило В. Л. Брэггу предложить первую систему эффективных радиусов атомов для половины элементов. Почти сразу же стало ясно, что она едва ли может быть универсальной, так как размеры электроположительных атомов в этой системе были больше, чем электроотрицательных. Это вступало в противоречие с электростатической теорией химической связи, созданной в 1915 г. немецким физико-химиком Вальтером Косселем (1888—1956). Он возродил через 100 лет электрохимическую теорию Я. Берцелиуса (1818), предложив модель, согласно которой электронные оболочки атомов приобретают в кристаллах конфигурацию соседнего инертного газа и при этом электроположительные атомы отдают свои валентные электроны, заряжаясь положительно, а электроотрицательные атомы принимают их, заряжаясь отрицательно. Поэтому можно было ожидать, что анионы должны быть крупнее катионов.

В том же 1920 г. А. Ланде удалось найти геометрический способ определения радиусов ионов, основанный на предположении, что размеры анионов значительно превышают размеры катионов.

и в некоторых ионных кристаллах первые непосредственно контактируют друг с другом. К этому времени ионная модель получила поддержку в работах немецкого физика Макса Борна (1882—1970), который вместе с Ланде в 1918 г. нашел способ расчета энергий сцепления ионов в кристаллах щелочных галогенидов типа NaCl или CsCl.

Успехи теоретической мысли привели к дальнейшей разработке ионной модели кристаллохимиками. Сначала норвежский геохимик и кристаллохимик Виктор Мориц Гольдшмидт (1888—1947) определил наряду с атомными радиусы большинства ионов эмпирическим путем (1926), а через год независимо от него американский химик и кристаллохимик Лайнус Полинг (род. 1901) вывел систему радиусов ионов теоретически на основе квантовой механики атома и рентгеноструктурных данных. Обе системы хорошо совпали между собой и с более ранними определениями ионных радиусов Ланде. Это согласование независимых подходов было сильным аргументом в пользу объективного характера эффективных ионных радиусов, которые надолго вошли в качестве основного элемента в аппарат теоретической кристаллохимии.

Эффективные ионные радиусы описывают ионы как жесткие недеформируемые сферы, силовое поле вокруг которых имеет центральную симметрию. Если ион находится в позиции, не обладающей центром симметрии, или подвергается односторонним внешним воздействиям, то должна происходить деформация электронных оболочек иона. Представления о таких деформациях или поляризуемости ионов были введены в 20-х годах физиками М. Борном и В. Гейзенбергом и вошли в кристаллохимию после серии работ К. Фаянса (1924), Ф. Гунда (1925) и Л. Полинга (1927). Фаянс, в частности, указал на укорочение межатомных расстояний при сильной поляризуемости ионов; Гунд объяснил образование молекулярных и слоистых структур у соединений с сильно поляризующимся анионом понижением энергии решетки за счет энергии поляризации аниона, находящегося в таких структурах в низкосимметричном окружении.

В. М. Гольдшмидт в своих работах (1925—1932) на основе концепции ионных радиусов проследил закономерности морфотропии, полиморфизма и изоморфизма. Он дал геометрические правила устойчивости структурного типа, указал на важную роль поляризуемости ионов и выяснил критерии изоморфизма на базе большого эмпирического материала. Ему принадлежат первые правила распределения химических элементов в процессах кристаллизации, а также формулировка основного закона кристаллохимии: структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами.

Не меньшую роль в те же годы сыграли в становлении кристаллохимии замечательные идеи Л. Полинга. В 1928 г. он вводит принцип максимального перекрывания валентных орбиталей, представление о валентном состоянии атома и гибридизации его ва-

лентных орбиталей. Это позволило объяснить конфигурации ближайших окружений атома в кристалле, в частности тетраэдрическую конфигурацию углерода. Так, через 150 лет после идеи Р. Ж. Гаюи о полиэдрической форме первичных частиц научная мысль снова вернулась к ней на совершенно новом уровне¹.

В 1929 г. Полинг формулирует свои знаменитые пять принципов строения ионных кристаллов. В 1932 г. он предложил удобную характеристику свойств атома в молекуле или кристалле — электроотрицательность атома, с помощью которой удалось найти способ описать промежуточные между предельно ионными и предельно ковалентными химические связи и кристаллические постройки. Тем самым он связал между собой электростатическую модель Косселя и одновременно высказанную американским физико-химиком Гербертом Льюисом (1875—1946) идею об образовании ковалентной связи парой электронов с противоположными направлениями спинов. Развивая далее теорию плотнейших упаковок Барлоу, Полинг придумал широко распространенный сейчас метод построения структурных моделей, который, по словам Н. В. Белова, «как раз фиксирует внимание зрителя на двух сортах пустот плотнейшей упаковки и узорах заселения их». Центры анионов, окружающих катион, соединяют прямыми линиями и получают многогранные (обычно тетраэдрические и октаэдрические) модели пустот между шарами. Затем модель структуры строится из сочетаний таких тетраэдров и октаэдров (или более сложных фигур).

Теоретические построения В. М. Гольдшмидта и Л. Полинга базировались на энергетическом фундаменте, на принципе минимума потенциальной энергии сцепления частиц в кристалле. Для иллюстрации этого положения достаточно привести следующие слова Полинга: «Едва ли следует удивляться тому, что кристаллическое вещество вообще является довольно плотно упакованным агрегатом из атомов и ионов, так как благодаря ван-дер-ваальсовым, кулоновским и другим взаимодействиям наиболее стабильными являются структуры, в которых межатомные расстояния имеют минимально возможные значения».

Энергетический подход к структуре и свойствам кристалла получил особое развитие в кристаллохимических трудах геохимика и минералога Александра Евгеньевича Ферсмана (1883—1945). Пользуясь приближенным уравнением энергии ионного кристалла, выведенным в 1933 г. кристаллохимиком и термохимиком А. Ф. Капустинским (1906—1960 гг.), он разделил энергию решетки на аддитивные характеристики ионов — энергетические коэффициенты. С помощью энергетических коэффициентов, которые обнаруживают отчетливые периодические зависимости в Системе Менделеева, он надеялся провести детальный анализ энер-

¹ В 70-х годах прошлого века о тетраэдрической форме атома углерода в органических соединениях догадывались создатели стереохимии Я. Вант-Гофф и Ж. Ле-Бель.

гетики природных процессов минералообразования. Ферсман большое внимание уделял вопросам изоморфизма химических элементов, в частности, вслед за Гольдшмидтом он указал на особое значение диагональных направлений в таблице Менделеева, вдоль которых относительно мало изменяются эффективные размеры атомов и ионов. Это положение известно сейчас под названием «закона диагоналей Гольдшмидта — Ферсмана». Впервые столь широко Ферсман применил представления об энергии решетки для анализа свойств кристалла, таких как механическая, термическая прочность, растворимость и т. п. С достаточным основанием этого выдающегося ученого можно назвать родоначальником новой ветви кристаллохимии — энергетической кристаллохимии.

Следует подчеркнуть, что и Гольдшмидт, и Ферсман, являясь также основателями другой науки XX в. — геохимии, придавали особое значение роли кристаллохимических принципов в познании геохимических законов распределения химических элементов в Земле и Космосе. Так, А. Е. Ферсман писал: «...именно законы кристаллохимии и геохимии, как части космической химии, являются теми синтезирующими началами, которые сливают науки в одно общее русло...»

Введенное Альфредом Вернером (1866—1919) в начале нашего века в химию комплексных соединений представление о координации было применено к кристаллическим соединениям в трудах швейцарского ученого Пауля Ниггли и его учеников (1915—1945). С тех пор стереохимия, которой посвящен обобщающий труд Ниггли (1945 г.) и которую он определил как науку об атомных объединениях, прочно связана с кристаллохимией. Анализируя выводы Ниггли, Ферсман сделал, в частности, вывод о том, что «представление о сферических полях действия атомов и ионов есть лишь первое приближение к истине; по всей вероятности, эти поля частично полярны и анизотропны, подобно самой кристаллической постройке, и, вероятно, в будущем придется говорить о стереохимии не только соединений, но и самих атомов. Наиболее близки к сферической форме, очевидно, только ионы типа благородных газов». Справедливость этого предвидения можно оценить только сейчас, когда рентгеноструктурный анализ позволяет не только указать расположение атомов в пространстве, но и установить основные черты распределения электронной плотности в кристаллах.

Благодаря применению рентгеноструктурного анализа кристаллохимия достигла замечательных результатов в выяснении строения отдельных классов соединений. Примером может служить расшифровка структур и классификация силикатов — большого класса минералов и искусственных соединений. Первые определения структур силикатов принадлежали В. Л. Брэггу и его сотрудникам, а первая структурная классификация — Ф. Махачки (1928). Л. Полинг подтвердил свои принципы строения ионных кристаллов расшифровкой структур сложных слоистых силикатов

(1930), а Э. Шибольд, В. Тэйлор и другие исследователи определили структурные мотивы каркасных силикатов — полевых шпатов, самых распространенных в земной коре минералов (1931—1933). С 40-х годов к этой работе подключилась большая группа советских исследователей во главе с Николаем Васильевичем Беловым (1891—1982). Ему принадлежит существенное дополнение к структурной химии силикатов с крупными катионами, так называемая «вторая глава кристаллохимии силикатов». Кроме того, Н. В. Белов привел к состоянию полной законченности представления о плотнейших упаковках атомов, зародившиеся почти 400 лет назад (см. разд. 1).

Вособщее развитие кристаллохимии привело к существенному изменению содержания многих понятий, возникших на заре химической кристаллографии. Примером является эволюция понятия «изоморфизм». Как мы помним, Э. Митчерлих связывал образование смешанных кристаллов (изоморфных смесей) с равномерностью (собственно изоморфизмом) чистых компонентов. Позже стало ясно, что, во-первых, равномерность не обязательна для возникновения смесимости (изоморфизма) и, во-вторых, иногда кристаллы, обладающие одинаковыми кристаллическими формами, не образуют изоморфных смесей. Последнее явление стали называть гомеоморфизмом. Так, Ш. Мариньяк установил полное сходство форм CaCO_3 и K_2ZrF_6 при несмесимости между ними. Д. И. Менделеев указывал на много случаев гомеоморфизма, в частности на следующие примеры: CdS и AgI , CaCO_3 (арагонит) и KNO_3 и т. п. Ф. Ринне назвал это явление изотипией и привел в качестве примера гексагональные кристаллы Mg и ZnO .

Рентгеноструктурный анализ подтвердил то, что и вещества различной химической природы могут кристаллизоваться в сходных структурах. Сейчас подобные случаи объединяются понятием изоструктурности (типичный пример: галит NaCl , периклаз MgO и галенит PbS со структурой типа NaCl). В этом смысле и антиизоморфизм В. М. Гольдшмидта (например, ThO_2 со структурой флюорита и Li_2O со структурой антифлюорита¹) лучше называть антиизоструктурностью. Таким образом, под изоморфизмом сейчас понимают только образование смешанных кристаллов (твердых растворов замещения).

Отдельными путями развивалась кристаллохимия интерметаллических соединений и сплавов. Сложность ее развития заключалась в неприменимости в большинстве случаев простых правил валентности. Ряд важных обобщений в этой области связан с именами английского ученого В. Юм-Розери (1926—1930) и шведских исследователей А. Вестгрена и Г. Фрагмена (1926—1929). Юм-Розери выдвинул правило, согласно которому число ближайших соседей в структуре простого вещества должно быть равно разности между числом электронов во внешней оболочке инерт-

¹ Анионы в первом соединении занимают те же позиции, что катионы во втором, и наоборот.

ного газа (8) и номером группы Периодической системы. Хотя это правило не имеет общего значения, оно объясняет существование структуры алмаза для элементов IV группы (координационное число в этой структуре 4), а также особенности структур элементов V (As, Sb, Bi) и VI (Se, Te) групп. Кроме того, эти исследователи указали, что в интерметаллических соединениях со сходными структурами при различном стехиометрическом составе отношение числа валентных электронов к числу атомов постоянно: для β -фаз $3/2$, для γ -фаз $21/13$, для ϵ -фаз $7/4$. Эти соединения иногда называют «электронными соединениями» Юм-Розери.

Самостоятельную область представляет органическая кристаллохимия. Первые шаги в этой области были сделаны еще в 30-е годы В. Г. и В. Л. Брэггами, Л. Полингом, Р. Вайкоффом и другими исследователями. Первая кристаллохимическая классификация органических кристаллов принадлежит английскому кристаллографу и философу Джону Берналу (1901—1971).

В 40—50-е годы в работах Александра Исааковича Китайгородского (1914—1985) окончательно оформляется теоретическая органическая кристаллохимия. В 1946 г. он выдвинул принцип плотной упаковки молекул, согласно которому молекулы, ограниченные ван-дер-ваальсовыми радиусами, располагаются в кристалле по способу «выступ к впадине». Коэффициент плотности упаковки, выражающий отношение объема молекул к общему объему кристалла, в каждом конкретном случае приобретает максимальное значение. В 1955 г. Китайгородский сделал наблюдение, что молекулы чаще всего теряют в кристаллах собственные элементы симметрии (за исключением центра инверсии). В соответствии с принципом П. Кюри (элементы симметрии причин должны обнаруживаться в следствиях) потеря собственной симметрии практически всегда означает, что такой симметрии лишено окружение, в котором находится молекула. В 1961 г. А. И. Китайгородский разработал метод атом-атомных потенциалов для расчета энергии молекулярных кристаллов, который положил начало успешному развитию энергетической органической кристаллохимии.

Если до 40-х годов рентгеноструктурные исследования в основном подтверждали строение, которое приписывала молекулам органическая химия, то затем они стали ведущим способом определения пространственной структуры сложнейших органических молекул. Начало этому этапу было положено разгадкой строения стрихнина (Бийво, 1948). Яркими примерами могут служить расшифровки строения пенициллина и витамина В-12 под руководством Дороти Ходжкин. Последнее исследование, на которое ушло восемь лет, было названо В. Л. Брэггом «сагой рентгеноструктурного анализа».

В 1955 г. первой среди белковых кристаллов была расшифрована структура миоглобина, молекула которого состоит из 2500 атомов (Д. Кендрю), затем — энзима лизоцима (Д. Филлипс) и гемоглобина (М. Перутц), содержащего 10 000 атомов.

Решающими моментами в расшифровке структур белков были отказ Л. Полинга (1951) от целочисленной симметрии винтовых осей и предсказание им спиральной структуры полипептидных цепей. На этой основе с помощью рентгенографических данных Д. Д. Уотсон и Ф. Х. Крик (1954) предложили свою известную модель строения молекулы ДНК. По поводу этих впечатляющих достижений кристаллохимии веществ биологического происхождения В. Л. Брэгг сказал: «...когда я рассматриваю одну из таких моделей, мне очень трудно представить себе, что именно с помощью оптических принципов, лежащих в основе рентгеноструктурного анализа, удалось вскрыть все ее детали. Ведь первым успехом в применении этого метода полвека назад была расшифровка структуры поваренной соли».

Структуры открытых еще в 1888 г. О. Леманом жидких кристаллов некоторых органических веществ, молекулы в которых расположены не хаотично, а частично упорядочены, интенсивно изучаются в последние десятилетия. Так, существенный вклад в понимание законов строения этих очень важных для современной технологии веществ был сделан советскими исследователями под руководством Бориса Константиновича Вайнштейна в 1967—1971 гг.

4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СРЕДИ ДРУГИХ НАУК О ВЕЩЕСТВЕ. ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия — одна из тех пограничных наук, которые возникли в начале нашего века на пересечениях больших областей классического естествознания. Она связала между собой кристаллографию, науку по существу физическую, и химию. Как и другие пограничные науки (биохимия, геохимия, биофизика и т. п.), она обязана своим рождением той научной революции, которая последовала за открытиями строения атома, дифракции рентгеновских лучей кристаллами и созданием квантовой механики.

Кристаллохимия завершает исторический ряд естественнонаучных дисциплин: минералогия → кристаллография → химическая кристаллография → кристаллохимия. Наиболее близкие и тесные связи современной кристаллохимии с другими науками можно выразить следующей схемой:



Кристаллохимия оформилась в самостоятельную ветвь знаний очень быстро, за одно — два десятилетия после своего рождения. Тогда же определились и ее задачи, которые можно разделить на задачи двух этапов. Задачей первого этапа является установление в основном эмпирических законов и правил образования кристаллических тел из атомных частиц и их групп, задачей второго этапа — изучение закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов. Первый этап развития кристаллохимии назовем условно «геометрическим», а второй — «физическим».

Сейчас можно с известными оговорками утверждать, что задачи «геометрической» кристаллохимии, которая стоит на прочном фундаменте теории пространственных групп симметрии Е. С. Федорова, в основном выполнены: разработаны эффективные методы рентгеноструктурного анализа, с их помощью определены структуры огромного количества кристаллических веществ, проведена систематизация структурных типов, установлены эмпирические законы и правила, связывающие структуру кристалла с его химическим составом и свойствами (размерами, зарядами и т. п.) составляющих его атомных частиц. Однако это не означает, что работа над уточнением формулировок этих закономерностей и их детализацией окончена, она продолжается и сейчас в различных областях химии, особенно в кристаллохимии комплексных, элементоорганических соединений и др.

Важной задачей по-прежнему остается рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, однако оно играет разную роль в различных направлениях кристаллохимии. Так, атомные структуры громадного большинства минералов уже определены, создана их структурно-кристаллохимическая систематика. То сравнительно небольшое число новых минералов, которые открываются в мире ежегодно, довольно быстро поступает в рентгеноструктурные лаборатории, где их структуры определяются с высокой точностью. С другой стороны, все большее значение в структурной минералогии приобретает уточнение деталей строения ранее уже изученных минералов с целью найти признаки условий их происхождения, роста и посткристаллизационного изменения (структурный типоморфизм).

Напротив, в химии искусственных соединений, органических и неорганических, а также веществ биологического происхождения структурные определения остаются не менее, а более актуальными, чем некоторое время назад. Это особенно относится к атомным структурам белков, нуклеиновых кислот, вирусов и витаминов — основных строительных единиц живой природы. Знание их позволяет расшифровать механизм функционирования этих молекул в организмах.

Чрезвычайная сложность объектов современной структурной кристаллохимии стимулировала совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчетов. Это привело к реаль-

ной возможности перейти к решению задачи гораздо более сложной, чем определение координат атомов: установлению характера распределения электронной плотности в кристаллах. На этой базе возникает экспериментальная квантовая химия твердого тела. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в десятках кристаллов разной степени сложности и разной природы.

Все более глубокое проникновение в законы внутреннего строения кристаллов позволяет осуществить направленный синтез веществ, в том числе в форме монокристаллов, с заранее заданными полезными для практики свойствами. Широкое внедрение основанной на кристаллохимических знаниях новой технологии позволяет с полным правом называть наш век «веком монокристаллов».

Особое значение приобретает в последнее время кристаллохимическое изучение поведения твердых веществ в экстремальных условиях — при высоких или, наоборот, низких температурах и давлениях. Так в наши дни возникает кристаллохимия высоких температур и давлений, которая обобщает специфический характер реакции кристаллического вещества на внешние воздействия.

Наконец, развитие аппарата энергетической кристаллохимии позволяет перейти к решению задачи количественного описания и объяснения в терминах межатомных взаимодействий таких классических проблем кристаллохимии, как проблемы изоморфизма и полиморфизма. Первые успехи в подобных поисках уже достигнуты, главным образом усилиями советских исследователей. В свою очередь, прогресс в этих направлениях обеспечивает необходимый фундамент для выяснения законов распределения вещества между фазами в процессах кристаллизации, сначала в условиях достижения равновесия, а затем и в ходе зарождения и роста кристаллического индивидуума.

Очевидно, создание таких количественных моделей является основной целью кристаллохимии, призванной познать природу связей между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

- Шафрановский И. И. История кристаллографии, с древнейших времен до начала XIX столетия. — Л., 1978. — 292 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии, XIX век. — Л., 1980 — 320 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. — М.; Л.; 1962 — 416 с.
- Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. — Л., 1937. — 60 с.
- Шубников А. В. У истоков кристаллографии. — М., 1973. — 51 с.
- Вернадский В. И. Основы кристаллографии — М., 1903. — 345 с.
- Урусов В. С. Современный взгляд на значение ранних работ В. И. Вернадского по кристаллографии и кристаллохимии // Геохимия. — 1983. — № 3. — С. 323—332.

СВОЙСТВА АТОМОВ

В историческом обзоре (см. гл. I) было подчеркнuto, что кристаллохимия, в отличие от предшествующей ей химической кристаллографии, с самого начала рассматривает атом в кристалле как безусловную реальность. Напомним, что рождение кристаллохимии, которое связывается с открытием Лауэ, совпадает по времени с формулировкой квантовых постулатов Н. Бором (1912), а основные ее положения были выдвинуты сразу после создания волновой механики атома (Л. де Бройль, Э. Шредингер, В. Гайзенберг, П. Дирак; 1924—1929). Кристаллохимию поэтому можно назвать теорией атомной структуры кристаллов.

Если в физике или квантовой химии твердого тела кристалл представляется как коллектив ядер и электронов, то для кристаллохимии он прежде всего коллектив атомов. На всех этапах изучения структуры кристалла и его свойств кристаллохимия старается сохранить за атомами химических элементов их индивидуальность. Она связывает все особенности кристаллической структуры с характером заселяющих ее атомов и их взаимодействий друг с другом.

Поэтому уместно начать изложение теоретических основ кристаллохимии с анализа тех свойств «строительных единиц» кристалла — атомов, которые наиболее важны для понимания принципов образования его атомной структуры.

1. ФОРМА И ПРОТЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Как известно из курса физики, электроны в атоме находятся в сферически симметричном кулоновском поле положительно заряженного ядра и отталкиваются друг от друга за счет электростатических сил. Решение задачи об устойчивости такой системы дается волновой механикой, согласно которой стационарные состояния электронов в атоме описываются волновыми функциями ψ (решениями уравнения Шредингера). Каждое из таких решений характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел: главного квантового числа n , орбитального квантового числа l и магнитного квантового числа m . При данном квантовом числе n возможны n^2 комбинаций в соответствии со следующей схемой:

$$n=1,2,\dots; l=0,1,\dots,(n-1), m=0,\pm 1;\pm 2,\dots,\pm l.$$

Состояния с $l=0, 1, 2, 3$ и т. д. обозначаются соответственно буквами s, p, d, f и т. д. Кроме того, состояние электрона описыва-

ется одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Согласно принципу запрета Паули, в одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одним и тем же набором квантовых чисел n , l и m , или, иначе говоря, находящихся на одной атомной орбитали и обладающих противоположными спинами.

Волновая функция ψ состоит из радиальной R и угловой Y

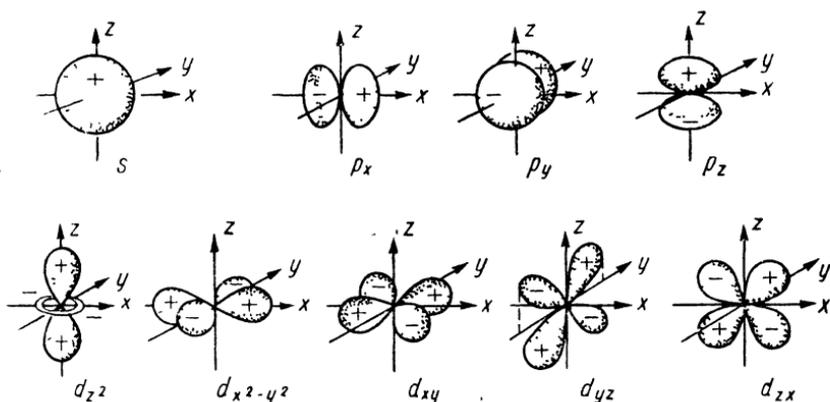


Рис. 3. Угловая конфигурация s -, p - и d -орбиталей

частей $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где r — расстояние от ядра, θ и φ — сферические координаты.

В зависимости от набора квантовых чисел ψ может иметь различную симметрию. Последняя определяется видом угловой составляющей Y_{lm} и описывается одной из точечных групп симметрии или антисимметрии. На рис. 3 показано пространственное строение угловых функций с разными l и m . Можно видеть, что s -состояния сферически симметричны. При $l \geq 1$ атомные орбитали уже не являются сферически симметричными. При $l=1$ возможны три орбитали, электронные облака которых имеют цилиндрическую симметрию и вытянуты либо вдоль оси x (p_x), либо вдоль оси y (p_y), либо вдоль оси z (p_z). На рис. 3 они напоминают гантели, расположенные вдоль декартовых осей координат, т. е. под прямыми углами друг к другу.

Угловые части волновых функций пяти d -состояний ($l=2$) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), либо вдоль осей координат в плоскости xy ($d_{x^2-y^2}$) и в плоскости xz (d_z^2). Еще более сложные угловые конфигурации имеют семь f -орбиталей ($l=3$).

Обратимся к радиальному распределению электронного облака. Для наших целей удобно сразу перейти от радиальной составляющей волновой функции к плотности вероятности нахождения

электрона, которая определяется квадратом модуля волновой функции $|\psi|^2$. Радиальная функция распределения получается интегрированием $|\psi|^2$ по углам, в результате чего угловая зависимость исчезает, а зависимость от радиус-вектора r (расстояния электрона от ядра) дается $R^2_{nl}(r)$. Таким образом, радиальное распределение электрона в состоянии nl описывается функцией

$$D_{nl}(r) = e4\pi r^2 R^2_{nl}(r),$$

где e — заряд электрона. Доля электронного заряда в шаровом слое радиуса r и толщины dr составляет $D_{nl}(r)dr$ (рис. 4).

На рис. 5 показаны графики радиальных функций электрона в атоме водорода для разных наборов n и l . Можно видеть, что функция $D(r)$ исчезает, строго говоря, только при бесконечном r ,

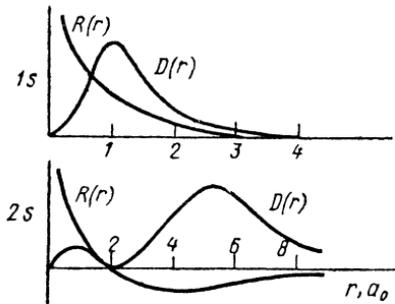


Рис. 4. Соотношение между радиальной функцией $R(r)$ и радиальным распределением $D(r)$ для 1s- и 2s-состояний

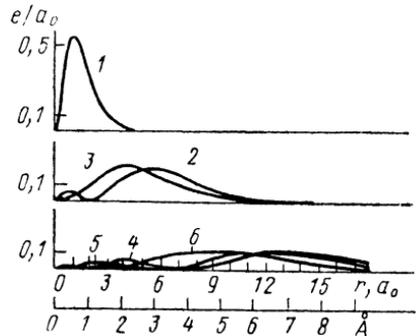


Рис. 5. Распределение электронной плотности для разных состояний атома водорода: 1 — 1s, 2 — 2s, 3 — 2p, 4 — 3s, 5 — 3p, 6 — 3d

однако она имеет обычно хорошо выраженные максимумы. Для основного состояния атома водорода ($n=1, l=0$) максимум 1s-орбитали находится на расстоянии $r_0=a_0=0,529177 \text{ \AA}$, которое называется боровским радиусом и является атомной единицей длины.

Другие состояния электрона в атоме водорода гораздо более диффузны, их максимумы находятся на значительных удалениях от ядра. Обратим внимание также на то, что распределение электронной плотности имеет, вообще говоря, несколько максимумов и минимумов, число последних составляет $n-l-1$. Таким образом, например, 1s-состояние характеризуется одним максимумом, 2s-состояние одним минимумом и двумя максимумами, распределение 2p-электрона опять не имеет минимумов и т. д. Заметим, кроме того, что при увеличении l в оболочке с одним и тем же квантовым числом n последний максимум функции распределения как бы приближается к ядру. Так, максимум 2p-состояния электрона несколько ближе к ядру, чем последний 2s-максимум, а 3d-максимум гораздо ближе к ядру, чем последние максимумы 3s- и

Зр-состояний. Эта особенность распределения электронной плотности играет большую роль в многоэлектронных атомах и в порядке заполнения электронных оболочек элементов в Периодической системе (см. ниже).

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

Описанные выше характеристики атомных орбиталей (угловая конфигурация и пространственная протяженность) строго находятся из решения уравнения Шредингера только для атома водорода. Задача атома с многими и даже с двумя электронами, аналитически не решается. Однако разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи, основанные на тсм предположении, что движение электрона в многоэлектронном атоме рассматривается как движение в поле, созданном внутренними электронами вместе с ядром (остовом атома). Другими словами, фиксируя один из электронов атома, считают, что влияние остальных электронов на данный проявляется приближенно в экранировании заряда ядра, т. е. фактически сводится к уменьшению этого заряда.

К настоящему времени на электронно-вычислительных машинах проведены расчеты волновых функций, распределений электронной плотности и уровней энергии для всех элементов Периодической системы. На рис. 6 показаны радиальные функции распределения отдельных электронных уровней в атомах углерода, натрия и хлора. На рис. 7 изображены функции распределения $D(r)$ суммарной электронной плотности в атомах магния и рубидия, а также радиальная функция распределения $\rho(r) = D(r)/4\pi r^2$. Оболочечное строение атома ясно можно видеть только на радиальной функции $D(r)$, а на графике $\rho(r)$ оно в значительной мере сглаживается.

Современное объяснение заполнения электронных оболочек элементов Периодической системы основывается на двух правилах: требовании *минимума энергии и принципе Паули*. Согласно этим правилам, в стационарном состоянии атома с N -электронами оказываются занятыми N одноэлектронных наиболее глубоких энергетических состояний.

При переходе от водорода к гелию заряд ядра и число электронов увеличиваются на единицу. Вторым электроном гелия также должен находиться в состоянии $1s$, отличаясь от первого только ориентацией спина, т. е. спиновым квантовым числом m_s . Электронная конфигурация основного состояния атома гелия обозначается $1s^2$, где цифра 2 означает, что в состоянии $1s$ находятся два электрона. Так как при $l=0$ магнитное квантовое число m_l также равно нулю и никакие другие значения l , отличные от нуля, при $n=1$ невозможны, то двумя состояниями, отличающимися ориентацией спина, исчерпываются все состояния, возможные при $n=1$. Следовательно, по принципу Паули в атоме только

два электрона могут обладать главным числом $n=1$. Эти два электрона образуют так называемый K -слой электронной оболочки атома. Замкнутость K -слоя у гелия обуславливает его хими-

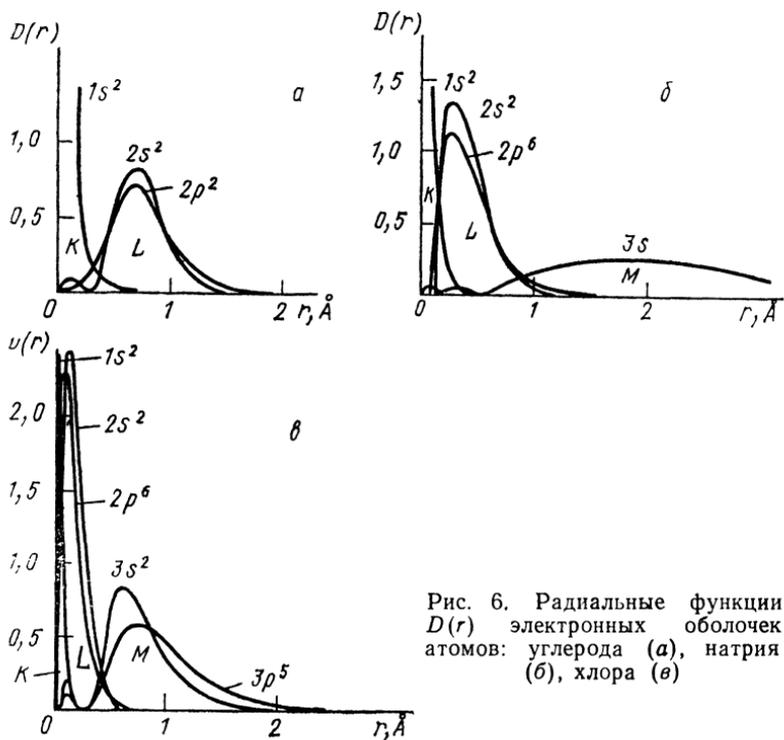


Рис. 6. Радиальные функции $D(r)$ электронных оболочек атомов: углерода (а), натрия (б), хлора (в)

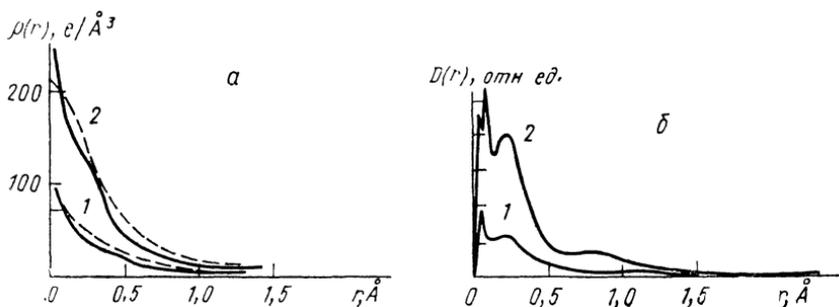


Рис. 7. Суммарная электронная плотность $\rho(r)$ (а) и радиальные функции $D(r)$ (б) атомов магния (1) и рубидия (2). Штриховая линия — экспериментальные данные

ческую инертность. По этой причине гелий попадает в Периодической системе в нулевую группу, заканчивающую периоды.

Добавляя еще один электрон и увеличивая на единицу заряд

ядра, т. е. переходя к атому лития, следует поместить третий электрон в состояние, соответствующее значению главного квантового числа $n=2$. Совокупность всех состояний, обладающих этим квантовым числом, образует второй, так называемый L -слой, атома. При $n=2$ возможны два значения l , а именно $l=0$ и $l=1$, и так как состояние с меньшим l обычно (но не всегда, см. ниже) лежит глубже состояний с большим l при заданном n , то третий электрон лития попадает в состояние $2s$. Различие энергий между состояниями $1s$ и $2s$, отличающимися значениями главного квантового числа, весьма велико и $2s$ -электрон лития связан в атоме намного слабее, чем электроны K -слоя (об этом подробнее см. в следующем разделе). Поэтому спектроскопические и химические свойства атома лития обусловлены именно этим внешним электроном.

В состоянии $2s$ можно поместить, по принципу Паули, еще один электрон, и поэтому конфигурация следующего за литием четырехэлектронного атома бериллия будет $1s^2 2s^2$. Это электронное строение можно обозначить $(K) 2s^2$, где (K) или (He) обозначают заполненный внутренний K -слой (гелиеподобный остов атома). При добавлении пятого электрона и переходе от бериллия к бору начинается заполнение состояний $2p$. Так как в p -состояниях возможны три различных значения магнитного квантового числа $m=1,0,-1$, то с учетом двух возможных ориентаций спина получается всего шесть различных $2p$ -состояний, которые и заполняются последовательно у бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона. Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения, которая описывается *правилом Гунда*. Согласно этому правилу, для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания электроны стремятся занимать разные орбитали и более низкие энергетические уровни возникают при максимально возможном числе нескомпенсированных спинов. Так, заполнение $2p$ -оболочки может быть представлено следующей схемой:

	p_x	p_y	p_z
B	↑		
C	↑	↑	
N	↑	↑	↑
O	↑ ↓	↑	↑
F	↑ ↓	↑ ↓	↑
Ne	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓

Таким образом $2p$ -оболочка атомов бора, углерода и азота обладает неспаренными электронами, занимающими по очереди все три $2p$ -орбитали. С кислорода начинается спаривание электронов на одних и тех же орбиталях, которое заканчивается у неона.

Здесь завершается построение L -слоя, включающего в себя восемь электронов: электронная конфигурация неона запишется как $1s^2 2s^2 2p^6$ или $(K) (L)$. Неон представляет собой, подобно гелию, химически инертный элемент, все его электроны прочно связаны с ядром и остовом атома.

Добавлением одиннадцатого электрона у атома натрия начинается построение M -слоя. Этот одиннадцатый электрон обладает новым значением главного квантового числа $n=3$ и попадает в s -состояние. Поэтому он сравнительно слабо связан, подобно третьему электрону лития. Этим объясняется химическое сходство этих элементов, занимающих место в первой группе Периодической системы. От натрия до аргона происходит заполнение восьми состояний $3s$ и $3p$, образующих третий период.

Однако этими состояниями не исчерпывается слой M , так как при $n=3$ наряду со значениями $l=0$ и $l=1$ возможно еще значение $l=2$. Учтя две ориентации спина и пять возможных значений магнитного квантового числа $m=-2, -1, 0, +1, +2$, получаем десять различных d -состояний. Итак, в M -слое должно быть $2+6+10=18$ электронов. Но у следующих за аргоном элементов калия и кальция происходит заполнение $4s$ -состояний (с этих элементов начинается четвертый период), и только у двадцать первого элемента, скандия, появляется первый $3d$ -электрон. Здесь сказывается та особенность распределения электронной плотности d - и f -состояний, на которую мы уже обращали внимание в предыдущем разделе.

Функции распределения $D(r)$ для s - и p -состояний с одним главным квантовым числом сближаются (см. рис. 5, кривые 4, 5). Значит, в этих состояниях электрон находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Главные максимумы функций $D(r)$ для d - и в особенности для f -состояний оказываются значительно левее (см. рис. 5, кривая 6); другими словами, в d - и f -состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Для атома с одним электроном (водород) это обстоятельство скорее действовало бы стабилизирующе на d - и f -состояния. Однако в многоэлектронном атоме оно приводит к дестабилизации: d - и особенно f -состояния слишком сильно проникают в те близкие к ядру области атома, которые уже плотно заняты внутренними оболочками. Это вызывает усиленное межэлектронное отталкивание и эффективное экранирование d - и f -состояний. Именно поэтому $4s$ -состояния калия и кальция оказываются энергетически более глубокими, чем $3d$ -состояния, и заселяются раньше.

Подобным образом на один период происходит запаздывание с заселением электронами $4d$ -состояний: они появляются впервые у иттрия после $5s$ -состояний (Rb, Sr), т. е. только в пятом периоде. А f -состояния по той же причине, но более отчетливо выраженной, запаздывают уже на целых два периода: $4f$ -состояния заполняются у семейства редких земель, помещающихся в шестом периоде, а $5f$ -состояния — у актиноидов, т. е.

Электронные конфигурации нейтральных атомов

№	Элемент	Электронная конфигурация	№	Элемент	Электронная конфигурация
1	2	3	1	2	3
1	H	1s ¹	46	Pd	(Kr)4d ¹⁰
2	He	1s ²	47	Ag	(Kr)4d ¹⁰ 5s ¹
			48	Cd	(Ag ⁺)5s ²
			49	In	(Ag ⁺)5s ² 5p ¹
			50	Sn	(Ag ⁺)5s ² 5p ²
			51	Sb	(Ag ⁺)5s ² 5p ³
			52	Te	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁴
			53	I	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁵
			54	Xe	(Ag ⁺)5s ² 5p ⁶
			55	Cs	(Xe)6s ¹
			56	Ba	(Xe)6s ²
			57	La	(Xe)5d ¹ 6s ²
			58	Ce	(Xe)4f ² 6s ²
			59	Pr	(Xe)4f ³ 6s ²
			60	Nd	(Xe)4f ⁴ 6s ²
			61	Pm	(Xe)4f ⁵ 6s ²
			62	Sm	(Xe)4f ⁶ 6s ²
			63	Eu	(Xe)4f ⁷ 6s ²
			64	Gd	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
			65	Tb	(Xe)4f ⁹ 6s ²
			66	Dy	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²
			67	Ho	(Xe)4f ¹¹ 6s ²
			68	Er	(Xe)4f ¹² 6s ²
			69	Tm	(Xe)4f ¹³ 6s ²
			70	Yb	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²
			71	Lu	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
			72	Hf	(Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
			73	Ta	(Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
			74	W	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
			75	Re	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
			76	Os	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
			77	Ir	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
			78	Pt	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
			79	Au	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
			80	Hg	(Au ⁺)6s ²
			81	Tl	(Au ⁺)6s ² 6p ¹
			82	Pb	(Au ⁺)6s ² 6p ²
			83	Bi	(Au ⁺)6s ² 6p ³
			84	Po	(Au ⁺)6s ² 6p ⁴
			85	At	(Au ⁺)6s ² 6p ⁵
			86	Rn	(Au ⁺)6s ² 6p ⁶
37	Rb	(Kr)5s ¹	87	Fr	(Rn)7s ¹
38	Sr	(Kr)5s ²	88	Ra	(Rn)7s ²
39	Y	(Kr)4d ¹ 5s ¹	89	Ac	(Rn)6d ¹ 7s ²
40	Zr	(Kr)4d ² 5s ²	90	Th	(Rn)6d ² 7s ²
41	Nb	(Kr)4d ⁴ 5s ¹	91	Pa	(Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²
42	Mo	(Kr)4d ⁵ 5s ¹	92	U	(Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²
43	Te	(Kr)4d ⁵ 5s ²	93	Np	(Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
44	Ru	(Kr)4d ⁷ 5s ¹			
45	Rh	(Kr)4d ⁸ 5s ¹			

1	2	3	1	2	3
94	Pu	(Rn)5f ⁸ 7s ²	99	Es	(Rn)5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²
95	Am	(Rn)5f ⁷ 7s ²	100	Fm	(Rn)5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²
96	Cm	(Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	101	Md	(Rn)5f ¹² 6d ¹ 7s ²
97	Bk	(Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	102	No	(Rn)5f ¹³ 6d ¹ 7s ²
98	Cf	(Rn)5f ⁹ 6d ¹ 7s ²			

только в седьмом периоде, где они конкурируют за место во внешней оболочке с близко расположенными *6d*-состояниями.

В табл. 1 приведены электронные конфигурации нейтральных атомов. Выделены в скобках остовы атомов, построенные по типу инертных газов или ионов типа «купро» с 18-электронными внешними оболочками (Cu⁺, Ag⁺, Au⁺). По тому признаку, какой из внешних уровней заполняется, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*- (*3d*-, *4d*- и *5d*-элементы в IV, V и VI периодах соответственно) и *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды в VI и VII периодах соответственно). Среди *s*-, *p*-элементов обычно различают те, которые содержат остовы, построенные по типу благородных газов, и те, остовы которых имеют строение типа «купро». Первые относятся к подгруппам «а», вторые — к «б»-подгруппам Периодической системы Менделеева.

По рассмотренным выше причинам число химических элементов в периодах не отвечает строго закономерности, следующей из правила $2n^2$ ¹: 2, 8, 18, 32, 50... В действительности последовательность другая: 2, 8, 8, 18, 18, 32... Периоды разделены в табл. 1 горизонтальными линиями.

3. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются *орбитальными радиусами*. Как видно из рис. 5, орбитальный радиус не является границей распространения электронной плотности в данном состоянии, а указывает только на наибольшую вероятность встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра. Тем не менее вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра.

Радиус внешней орбитали атома или иона определяет атомный или ионный орбитальный радиусы, которые указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. до образования им химической связи. Эти размеры приведены в табл. 2 и на рис. 8. Как и следовало ожидать, орбитальные радиусы находятся в отчетливой периодической зависимости от положения элемента в Периодической системе Менделеева. Наиболее характерной чер-

¹ Множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами *n*, *l*, *m*.

Свойства атомов химических элементов

Элемент	$r_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$\Gamma, \text{эВ}$	$\alpha, \text{Å}^2$	Элемент	$r_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$\Gamma, \text{эВ}$	$\alpha, \text{Å}^2$
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
H	0,529	13,60	0,754	0,667	Te	1,111	9,01	2	3,9
He	0,291	24,59	-0,22	0,205	I	1,044	10,44	3,08	3,9
Li	1,586	5,39	0,59	24,3	Xe	0,986	12,13	-0,4	4,04
Be	1,040	9,32	0,38	5,60	Cs	2,518	3,89	0,6	59,6
B	0,776	8,29	0,30	3,03	Ba	2,060	5,21	-0,5	39,7
C	0,620	11,26	1,27	1,76	La	1,915	5,58	0,5	37
N	0,521	14,53	-0,21	1,10	Ce	1,978	5,47		36
O	0,450	13,62	1,47	0,80	Pr	1,942	5,42		34
F	0,396	17,42	3,45	0,56	Nd	1,912	5,49		32
Ne	0,354	21,56	-0,2	0,39	Pm	1,882	5,55		30
Na	1,713	5,14	0,3	23,6	Sm	1,854	5,63		29
Mg	1,279	7,64	-0,2	10,6	Eu	1,826	5,66		27
Al	1,312	5,99	0,2	8,34	Gd	1,713	6,16		26
Si	1,068	8,15	1,8	5,38	Tb	1,775	5,85		25
P	0,919	10,49	0,8	3,63	Dy	1,750	5,93		25
S	0,810	10,36	2,08	2,90	Ho	1,727	6,02		23
Cl	0,725	12,97	3,61	2,18	Er	1,703	6,10		23
Ar	0,659	15,76	-0,37	1,64	Tu	1,689	6,18		22
K	2,162	4,34	0,3	43,4	Yb	1,658	6,25		22
Ca	1,690	6,11	-1,9	25,0	Lu	1,553	5,42		20
Sc	1,570	6,56	-0,7	16,9	Hf	1,476	7,5	-0,6	15
Ti	1,477	6,82	0,6	13,6	Ta	1,413	7,89	0,2	13
V	1,401	6,74	1,0	11,4	W	1,360	7,98	0,5	10
Cr	1,453	6,77	-1,0	6,8	Re	1,310	7,88	0,2	9
Mn	1,278	7,44	0,6	8,6	Os	1,266	8,5	1,4	8
Fe	1,227	7,89	7,5	7,5	Ir	1,227	9,1	2,0	7
Co	1,181	7,87	1,0	6,8	Pt	1,221	8,9	2,13	6,3
Ni	1,139	7,63	1,3	6,5	Au	1,187	9,23	2,31	5,7
Cu	1,191	7,72	1,23	6,1	Hg	1,126	10,44	-0,20	5,1
Zn	1,065	9,39	0,1	7,08	Tl	1,319	6,11	0,5	3,5
Ga	1,254	5,99	0,4	8,12	Pb	1,215	7,42	1,0	3,7
Ge	1,090	7,9	1,7	6,04	Bi	1,130	13,25	1,0	4,0
As	0,982	9,82	1,04	4,31	Po	1,212	8,43	1,3	4,6
Se	0,918	9,75	1,02	3,77	At	1,146	9,2	2,8	5,1
Br	0,851	11,84	3,37	3,05	Rn	1,090	10,75		6,3
Kr	0,795	13,99	-0,4	2,48	Fr	2,447	3,98		67
Rb	2,287	4,18	0,6	47,3	Ra	2,042	5,28		46
Sr	1,836	5,69	-1,5	27,6	Ac	1,895	5,12		53
Y	1,693	6,22	-0,4	22	Th	1,788	6,08		50
Zr	1,593	6,84	0,4	18	Pa	1,804	5,89		48
Nb	1,589	6,98	1,1	14	U	1,775	6,12		46
Mo	1,520	7,10	1,2	13	Np	1,741	6,20		45
Tc	1,391	7,28	1,0	10,0	Pu	1,784	6,06		43
Ru	1,410	7,37	1,4	8,3	Am	1,757	5,99		41
Rh	1,364	7,46	1,6	7,6	Cm	1,657	6,09		40
Pd	0,567	8,34	1,0	6,9	Bk	1,625	6,30		39
Ag	1,286	7,58	1,3	6,3	Cf	1,598	6,41		38
Cd	1,184	8,99	-0,3	6,0	Es	1,578	6,52		36
In	1,382	5,70	0,2	4,5	Fm	1,557	6,64		35
Sn	2,240	7,34	1,0	4,4	Md	1,527	6,74		34
Sb	1,140	8,64	0,9	4,0	No	1,581	6,84		33

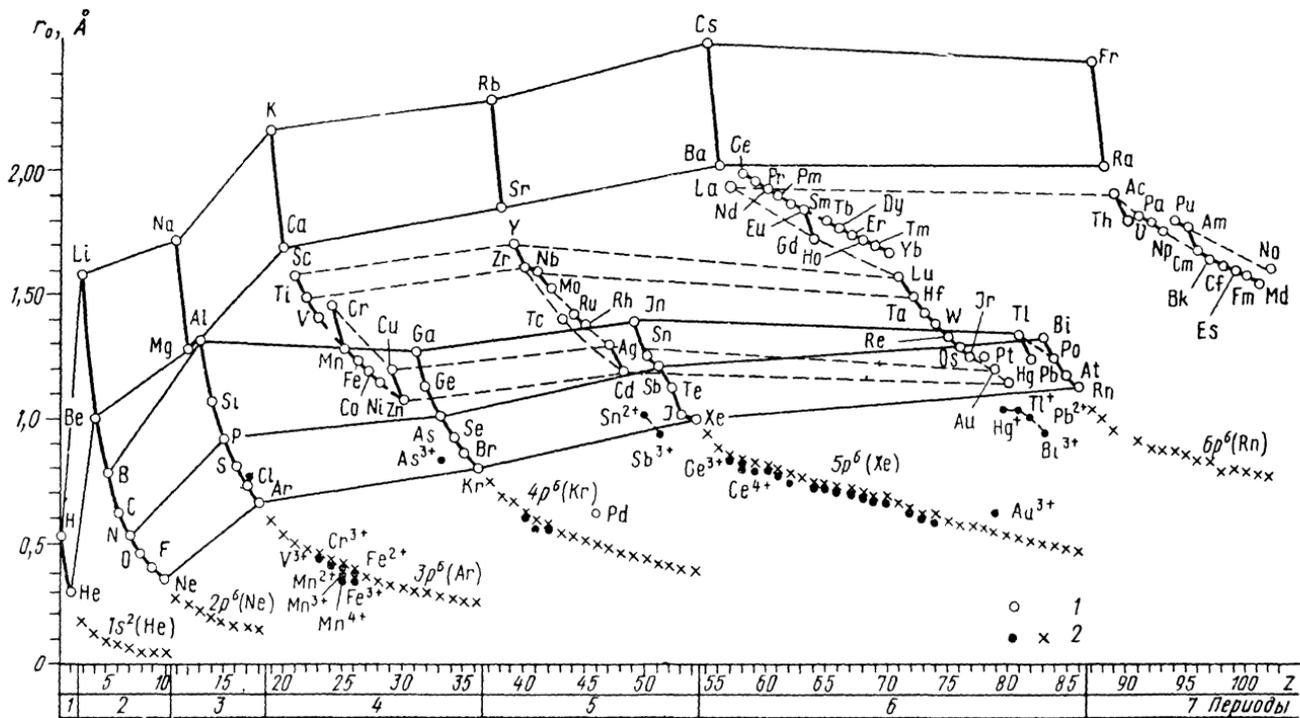


Рис. 8 Орбитальные радиусы атомов (1) и ионов (2)

той этой зависимости является резкое уменьшение орбитального радиуса нейтрального атома от начала к концу каждого периода: в начале периода находится щелочной элемент с максимальным орбитальным радиусом, в конце периода — инертный газ с минимальным орбитальным радиусом. Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением орбитального радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду.

На графиках зависимости r_0 от Z можно заметить и некоторые особенности изменения радиусов внутри периода, которые обычно связывают со вторичной периодичностью. К ним относятся небольшие скачки в величинах r_0 после заселения наполовину электронной оболочки с одним значением квантового числа l . Так, в семействе редких земель заметный минимум орбитальных радиусов появляется у гадолиния, имеющего семь $4f$ -электронов с параллельной ориентацией спинов по правилу Гунда. Появление восьмого f -электрона (у тербия) с противоположной ориентацией спина вызывает в результате усиления отталкивания между ними некоторый рост орбитального радиуса. Это оказывается причиной деления семейства редких земель на две подгруппы (легкие и тяжелые лантаноиды).

Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической системы характерно быстрое увеличение при переходе от второго периода к третьему ($\text{Li} \rightarrow \text{Na}$, $\text{Be} \rightarrow \text{Mg}$ и т. д.), от третьего к четвертому ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ и т. д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения орбитальных радиусов наиболее тяжелых элементов ($\text{Cs} \rightarrow \text{Fr}$, $\text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$ и т. д.). Это явление связано со значительным (на $0,25 \text{ \AA}$) уменьшением орбитальных радиусов при длительном заполнении $4f$ -оболочек в группе редких земель (так называемое *лантаноидное сжатие*)¹. Из-за лантаноидного сжатия орбитальные радиусы $5d$ -элементов ($\text{Lu} - \text{Pt}$) не больше, а несколько меньше орбитальных радиусов $4d$ -элементов ($\text{Y} - \text{Pd}$).

Что касается катионов (табл. 3, рис. 8), то для тех из них, которые обладают благородногазовыми оболочками, орбитальные радиусы лежат на плавных кривых, продолжающих ход r_0 в периодах после инертного газа с той же электронной конфигурацией. Немного отстоят от этих кривых радиусы катионов переходных металлов (V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и т. п.) и несколько больше — орбитальные радиусы неполновалентных катионов p -элементов (As^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и т. п.).

На первый взгляд неожиданным кажется то, что орбитальные радиусы анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- очень близки к орбитальным радиусам атомов, причем радиус F^- даже чуть меньше радиуса

¹ Уменьшение орбитального радиуса Ga по сравнению с Al можно объяснить предшествующим $3d$ -сжатием.

F⁰. В этой связи следует обратить также внимание и на тот факт, что ионизация катионов в пределах одной электронной оболочки вообще мало меняет значение орбитальных радиусов. Так, орби-

Таблица 3

Орбитальные радиусы (Å) внешних оболочек катионов и анионов

Ион	r ₀						
1	2	1	2	1	2	1	2
Li ⁺	0,189	Cu ⁺	0,308	Sb ³⁺	0,931	W ⁶⁺	0,570
Be ⁺	0,139	Zn ⁺	0,293	Sb ⁵⁺	0,438	Os ⁴⁺	0,655
F ⁻	0,369						
Na ⁺	0,278	Ga ³⁺	0,276	I ⁻	1,065	Ir ⁴⁺	0,649
Mg ²⁺	0,246	Br ⁻	0,869	Cs ⁺	0,921	Pt ⁴⁺	0,628
Al ³⁺	0,221	Rb ⁺	0,734	Ba ²⁺	0,866	Au ⁺	0,633
Cl ⁻	0,742						
K ⁺	0,592	Sr ²⁺	0,683	La ³⁺	0,819	Au ³⁺	0,600
Ca ²⁺	0,538	Y ³⁺	0,640	Ce ³⁺	0,800*	Hg ⁺	1,099
		Zr ⁴⁺	0,603	Ce ⁴⁺	0,778	Hg ²⁺	0,605
Sc ³⁺	0,493	Nb ³⁺	0,703	Pr ³⁺	0,783	Tl ⁺	1,049
Ti ³⁺	0,464	Nb ⁵⁺	0,550	Pr ⁴⁺	0,763	Tl ³⁺	0,580
Ti ⁴⁺	0,456	Mo ³⁺	0,661	Nd ³⁺	0,767	Pb ²⁺	0,986
V ²⁺	0,447	Mo ⁵⁺	0,630	Pm ³⁺	0,751	Pb ⁴⁺	0,558
V ³⁺	0,430	Mo ⁶⁺	0,542	Sm ³⁺	0,737	Bi ³⁺	0,933
V ⁵⁺	0,424	Ru ³⁺	0,598	Eu ²⁺	0,741	Th ⁴⁺	0,880
Cr ²⁺	0,414	Ru ⁴⁺	0,582	Eu ³⁺	0,723	U ³⁺	0,858
Cr ³⁺	0,401	Rh ³⁺	0,570	Gd ³⁺	0,710	U ⁴⁺	0,843
Mn ²⁺	0,388	Rh ⁴⁺	0,560	Tb ³⁺	0,698	U ⁵⁺	0,827
Mn ³⁺	0,376	Pd ²⁺	0,553	Dy ³⁺	0,686	U ⁶⁺	0,811
Mn ⁴⁺	0,365	Pd ⁴⁺	0,556	Ho ³⁺	0,674	Np ³⁺	0,842
Fe ²⁺	0,364	Ag ⁺	0,536	Er ³⁺	0,664	Np ⁴⁺	0,826
Fe ³⁺	0,355	Ag ²⁺	0,529	Tu ³⁺	0,652	Np ⁶⁺	0,796
Co ²⁺	0,343	Cd ²⁺	0,507	Yb ²⁺	0,656	Pu ³⁺	0,825
Co ³⁺	0,336	In ³⁺	0,481	Yb ³⁺	0,642	Pu ⁴⁺	0,810
Ni ²⁺	0,325	Sn ²⁺	0,997	Lu ³⁺	0,632		
Ni ³⁺	0,319	Sn ⁴⁺	0,458	Hf ⁴⁺	0,610		
				Ta ⁵⁺	0,589		

* Для лантанондов дан радиус 5p-оболочки, орбитальный радиус 4f-оболочки примерно вдвое меньше.

тальные радиусы V²⁺ и V³⁺, Mn²⁺ и Mn⁴⁺, Eu²⁺ и Eu³⁺ очень близки друг к другу.

Наоборот, различие орбитальных радиусов нейтральных атомов и катионов весьма велико (ср.: r₀ Li и Li⁺, Ca и Ca²⁺, Ag и Ag⁺ и т. д.), когда ионизация связана с изменением главного квантового числа электронов, образующих внешнюю оболочку.

4. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Потенциал ионизации атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен, очевидно, потенциальной энергии отры-

ваемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом.

При отрыве от атома первого, второго..., i -электрона говорят о первом (I_1), втором (I_2)..., i -потенциалах ионизации (I_i). Неравенства $I_1 < I_2 \dots < I_i$ очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом $+i$, чем с зарядом $+(i-1)$ ¹. Особенно характерными являются первые потенциалы ионизации, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят его химические и кристаллохимические свойства.

На рис. 9 показана зависимость величин первых потенциалов ионизации от порядкового номера (заряда ядра) Z в Периодической системе. Отмечается отчетливая периодичность: в каждом периоде I_1 изменяется от некоторого минимального значения, свойственного элементам первой группы (щелочным металлам), до некоторого максимального значения, которое присуще атомам инертных газов. На этом же рисунке можно наблюдать и вторичную периодичность, связанную с заполнением внешних электронных оболочек в соответствии с правилом Гунда: наиболее устойчива электронная конфигурация с максимально возможным значением суммарного спинового числа S , которое достигается при параллельности спинов всех одиночных (неспаренных) электронов, размещенных на различных орбиталях. По этой причине зависимость I_1 от Z для p -элементов во всех периодах распадается на две прямые. Первая из них отвечает атомам с внешней оболочкой np^{1-3} (В—N и их аналоги в других периодах), вторая — атомам с внешней оболочкой np^{4-6} (О—Ne и их аналоги в других периодах), причем относительный максимум приходится на конфигурацию p^3 . Другими словами, заселение электронной оболочки наполовину соответствует некоторому относительному увеличению стабильности такой конфигурации. Более сложный характер носит вторичная периодичность внутри серии переходных d - и f -элементов.

Во всех периодах относительно высокую устойчивость проявляют конфигурации с заполненными ns^2 -оболочками (He, Be, Mg, Zn, Cd, Hg). Если для инертного газа He такая устойчивость легко объясняется завершением электронного K -уровня, то для элементов второй группы она является относительной и связана с эффективным экранированием s -электронами следующих за

¹ Вообще говоря, квант с достаточно большой энергией способен вырвать из атома любой его электрон, в том числе и один из наиболее прочно связанных, например из самого глубокого K -уровня. Энергия, которую потребует затратить на такую ионизацию, будет меньше I_i , измеряемого в процессе последовательной ионизации, на величину энергии взаимодействия K -электрона со всеми остальными электронами. Так, I_7 атома азота (переход $N^{6+} \rightarrow N^{7+}$) составляет 667 эВ, тогда как для отрыва K -электрона от нейтрального атома N^0 требуется только 399 эВ. Разность этих энергий появляется из-за межэлектронного отталкивания, которое уменьшает прочность связи электрона с ядром.

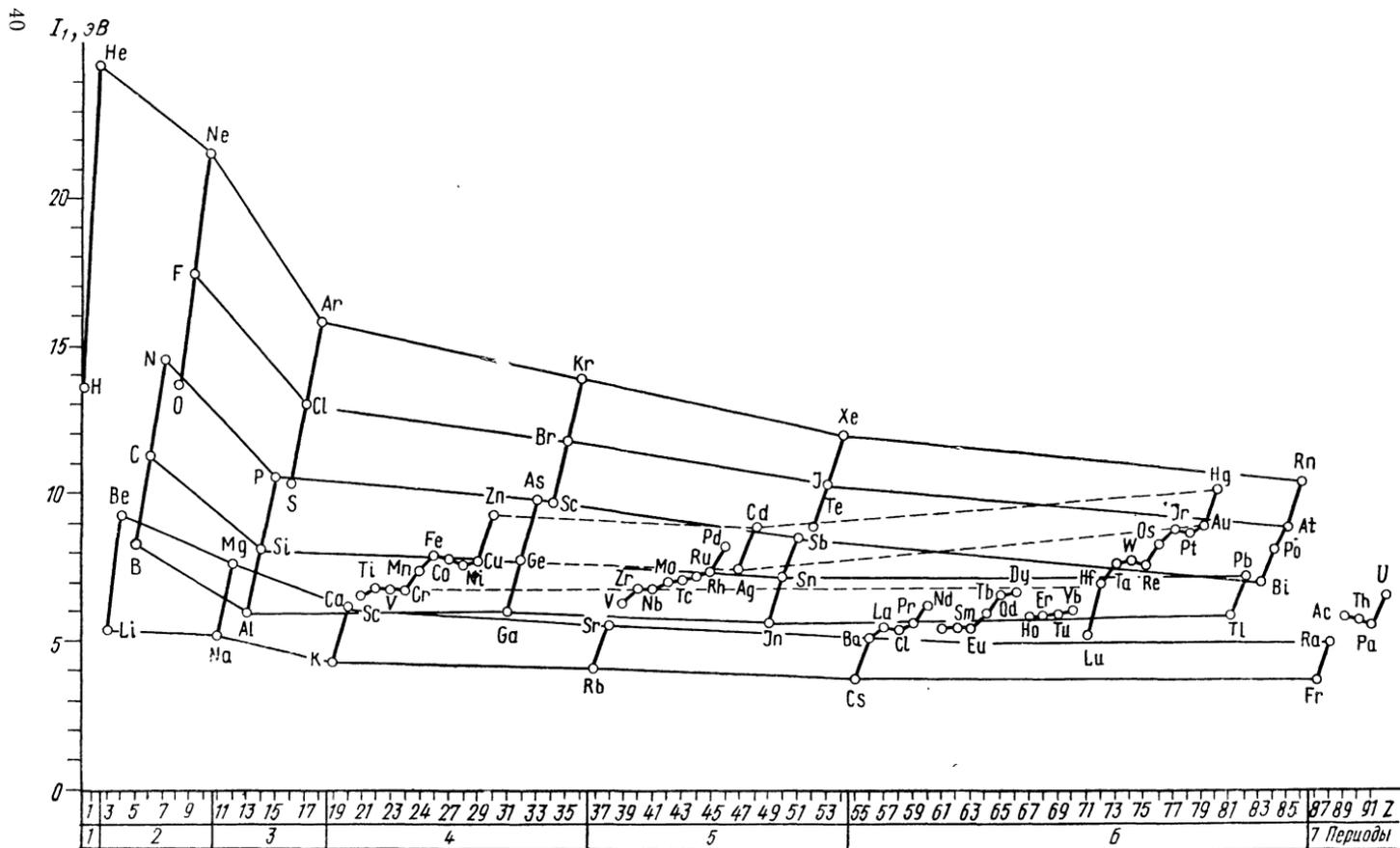


Рис. 9. Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от Z

ними p -электронов. По этой причине первые потенциалы ионизации В и Al меньше, чем первые потенциалы ионизации Be и Mg, а первые потенциалы ионизации Zn, Cd и Hg существенно выше, чем I_1 атомов Ga, In и Tl соответственно.

В рядах переходных элементов (Sc—Cu, Y—Ag, лантаноиды, актиноиды) потенциалы ионизации увеличиваются очень слабо ($I_1 \simeq 6—9$ эВ) в результате конкуренции двух факторов: в то время как размер атома остается относительно постоянным, притяжение внешнего s -электрона со стороны увеличивающегося заряда ядра компенсируется экранирующим действием электронов, добавляемых в d - или f -подоболочки.

Если проследить вертикальные направления Периодической системы, то можно заметить некоторое систематическое уменьшение I_1 с ростом Z в пределах a -подгрупп, связанное с ростом размеров атомов сверху вниз (например, от Li к Cs). Однако для b -подгрупп скорее характерно некоторое увеличение I_1 с ростом Z . Почти постоянна величина I_1 для элементов IV a -подгруппы (Ti, Zr, Hf). Увеличение I_1 с ростом Z в b -подгруппах от Ag к Au и от Cd к Hg объясняется эффектом лантаноидного сжатия, в результате которого вместе с ростом Z происходит не увеличение, а уменьшение размера более тяжелых атомов.

Обратим также внимание на особое положение водорода по величине его потенциала ионизации, который не попадает на правильные зависимости I_1 от Z ни для первой, ни для седьмой группы Периодической системы. Это оправдывает те варианты системы, в которых H помещается условно и в первую, и в седьмую группы в соответствии с тем, что он проявляет в химическом отношении сходство и с щелочными металлами, и особенно с галогенами.

Сравнение рис. 8 и 9 показывает, что первые потенциалы ионизации и орбитальные радиусы внешних оболочек обнаруживают прямо противоположные зависимости от Z : максимальным значением I_1 соответствуют минимальные значения r_0 и наоборот. Вообще первые потенциалы ионизации приблизительно обратно пропорциональны орбитальным радиусам нейтральных атомов: $I_1 \simeq e^2/2r_0$. Это соотношение является точным только для атома водорода, в котором отсутствует межэлектронное отталкивание и экранирование ядра. Его ошибки постепенно возрастают в среднем от 10% для легких атомов и до 50% для более тяжелых, причем в результате неполного экранирования внешнего электрона внутренними от ядра атома почти всегда справедливо неравенство: $I_1 > e^2/2r_0$. Произведение $I_1 r_0$ в среднем составляет $0,7(\pm 0,1) e^2$ (или $10 \pm 1,5$ эВ·Å) и мало зависит от положения элемента в Периодической системе (ср.: $r_0 (e^2/2r_0) = 0,5 e^2 = 7,2$ эВ·Å).

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы. Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *средством к электрону*

(F). Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

По величине F значительно меньше I_1 (см табл. 2). Даже самые большие из них — значения сродства к электрону галогенов — сравнимы, но все же меньше первых потенциалов ионизации щелочных металлов. Для целого ряда элементов, среди которых все инертные газы и s -элементы второй группы, значения F отрицательны по теоретическим оценкам, поскольку измерить их экспериментально невозможно. Отсюда следует сделать вывод, что все законченные электронные оболочки, а также «закрытая» внешняя конфигурация ns^2 и ряд заполненных наполовину подоболочек (N ($2p^3$), Mn ($3d^5 4s^2$) и др.) нейтральных атомов не только не способны присоединить дополнительный электрон, но скорее даже отталкивают его от себя.

Наоборот, все недостроенные электронные оболочки, особенно те, у которых до завершенности не хватает всего одного электрона, обладают значительным положительным сродством к электрону. Так, галогены, которым нужен один электрон для создания замкнутой электронной оболочки $s^2 p^6$, подобной оболочке инертного газа, имеют F от 3,0 до 3,5 эВ. Относительно велики также F тех элементов, у которых одним электроном достраивается s -подоболочка (Cu, Ag, Au, $F \approx 1-2$ эВ; Cr, Mo, $F \approx 1$ эВ) или d -подоболочка (Ni, Pd, Pt, $F \approx 1-2$ эВ).

Следует также обратить внимание на то, что многозарядные одноатомные анионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , P^{3-} и т. д.) в свободном состоянии не существуют, ибо ионы O^- , S^- , N^- , ... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения F для них отрицательны. Этот факт нужно иметь в виду, встречая (и довольно часто) в учебной и научной литературе символы многозарядных отрицательных ионов.

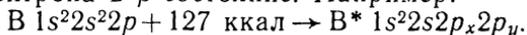
5. ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА

До сих пор мы ограничивались рассмотрением свойств атомов только в *основном состоянии*, обладающем наименьшей энергией. Однако в целом ряде случаев основное состояние атома не обеспечивает для него той валентности, с которой он вступает в химическое соединение. В таких случаях необходимо обратиться к анализу некоторых возбужденных состояний атомов, называемых их *валентными состояниями*.

Так, все атомы второй группы Периодической системы в основном состоянии не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке ns^2 на одной орбитали спарены два s -электрона. Чтобы эти атомы стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних s -электронов должен с затратой значительной энергии перейти в p -состояние. Например: $Be\ 1s^2 2s^2 + 77\ \text{ккал} \rightarrow Be^* 1s^2 2s 2p^1$. Переход В или Al в трехвалентное состояние также происходит путем перевода одного s -

¹ Звездочкой здесь обозначено валентное состояние Be; затрата энергии приводится в расчете на 1 г-ат.

электрона в p -состояние. Например:



Наиболее подробно изучено образование валентного состояния в случае атома углерода. В низшем энергетическом состоянии атом С может быть двухвалентным, так как во внешней оболочке имеются только два неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Единственный способ объяснить валентность, равную четырем, с которой атом С вступает в большинство своих соединений, состоит в возбуждении его путем перемещения одного из $2s$ -электронов в незанятое $2p_z$ -состояние и создании тем самым конфигурации $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Этот переход требует затраты энергии около 96 ккал. Однако валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны: один из них описывается орбиталью типа s со сферической симметрией, а три других — орбиталями типа p с отчетливой угловой направленностью (см. разд. 1). Поэтому три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, согласно которым в таких соединениях, как метан CH_4 или алмаз, углерод образует четыре эквивалентные тетраэдрические связи. Получить четыре эквивалентные связи можно, лишь отказавшись от четкого разделения атомных орбиталей на s - и p -орбитали и смешав их между собой со случайным направлением спинов¹. Так возникло понятие смешанных, или *гибридных, орбиталей* (Полинг, 1931). В случае углерода и других элементов IV группы образование смеси из одной s - и трех p -орбиталей называется sp^3 -гибридизацией; она приводит к четырем орбиталям, направленным к вершинам тетраэдра под углом $109,5^\circ$ друг к другу (рис. 10, а). Для углерода этот процесс требует затраты еще около 100 ккал.

Вообще говоря, возможно возникновение нескольких различных типов гибридизации. Так, для того же углерода возможна тригональная, или sp^2 -гибридизация, которая получается смешиванием трех орбиталей: s , p_x и p_y . При этом p_z -орбиталь остается неизменной. Гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 10, б). Такая гибридизация помогает понять геометрию связей углерода в графите или этилене C_2H_4 . Другой важный тип гибридизации называется диагональным, или sp ; он образуется путем смешивания s - и одной из p -орбиталей при неизменности двух других p -орбиталей. Возникающие таким образом две sp -орбитали располагаются под углом 180° друг к другу, т. е. находятся на одной прямой. Такой тип гибридизации объясняет линейную конфигурацию молекулы ацетилена C_2H_2 .

Гибридизация типа sp^3 характерна и для других элементов IV группы, особенно для кремния и германия. Переходные металлы образуют валентные состояния более сложным путем —

¹ По этой причине валентное состояние атома не является спектроскопически наблюдаемым.

смешиванием s -, p - и d -орбиталей. Такая гибридизация осуществляется благодаря тому, что энергии уровней $3d$, $4s$ и $4p$ для никеля, например, различаются не более чем на 4 эВ. Это обеспе-

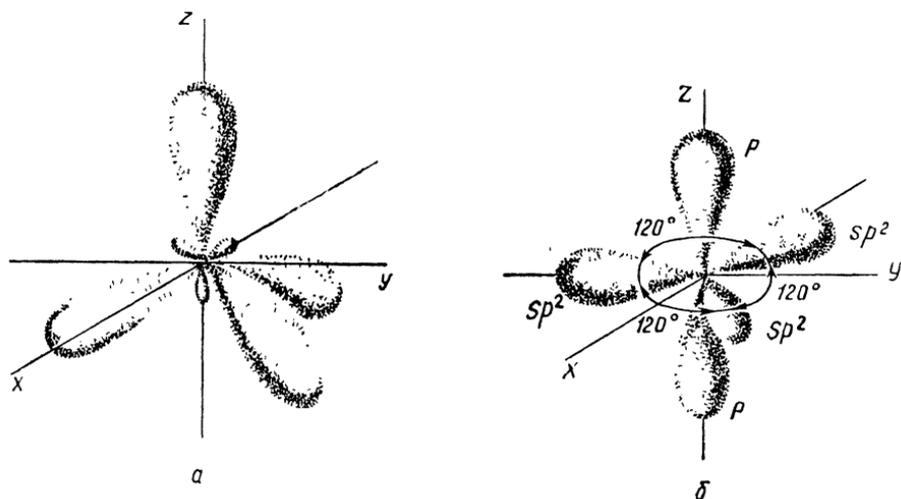


Рис. 10 sp^3 (а) и sp^2 (б) — гибридные атомные орбитали

чивает возможность эффективного смешивания. При определенной комбинации этих орбиталей получаются очень четко направленные гибридные атомные орбитали (АО). Например, комбина-

Таблица 4

Основные типы гибридизации

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	число	конфигурация
sp	2	линейные
dp	2	то же
sp^2	3	тригональные плоские
dp^2	3	то же
d^2s	3	»
d^2p	3	тригональные пирамидальные
sp^3	4	тетраэдрические
d^3s	4	то же
dsp^2	4	тетрагональные плоские
dsp^3	5	бипирамидальные
d^4sp	5	то же
d^4s	5	тетрагональные пирамидальные
d^2sp^3	6	октаэдрические
d^4sp	6	тригональные призматические

ция sp^3d^2 дает шесть октаэдрических орбиталей. В табл. 4 приведены важнейшие типы гибридизации s , p , d — АО.

Не следует, однако, думать, что вопрос о подходящем в каж-

дом данным случае валентном состоянии решается однозначно и просто. Например, для таких элементов II группы, как Be, Mg, Zn, Cd и Hg, среди возможных возбужденных конфигураций наиболее выгодна *sp*. Энергия возбуждения конфигурации *sd* приблизительно вдвое больше, и поэтому она не участвует в обра-

Таблица 5

Потенциалы ионизации, сродство и энергии возбуждения (эВ) валентных состояний некоторых элементов

Элемент	Валентная конфигурация	I^v	F^v	E^v	Элемент	Валентная конфигурация	I^v	F^v	E^v
Be	<i>sp</i>	8,58	0,99	2,7	Al	<i>sp²</i>	8,83	2,11	3,6
B	<i>sp²</i>	11,29	1,38	3,6	Si	<i>sp³</i>	11,82	2,78	4,1
C	<i>sp</i>	17,42	3,34(σ)	—	P	<i>sp³</i>	14,57	3,24	7,4
		11,19	0,16(π)	—	S	<i>sp³</i>	15,50	4,77	9,0
Mg	<i>sp²</i>	15,62	1,95(σ)	—	Ga	<i>sp³</i>	9,22	4,02	4,7
		11,16	0,03(π)	—	Ge	<i>sp³</i>	11,48	4,66	5,2
	<i>sp³</i>	14,61	1,34	4,2	As	<i>sp³</i>	12,80	3,81	6,9
	<i>sp</i>	7,10	1,08	2,7	In	<i>sp³</i>	8,68	1,89	4,3
					Sn	<i>sp³</i>	10,40	5,39	4,9

зовании валентного состояния этих элементов. Но для других элементов этой группы — Ca, Sr, Ba и Ra — энергии возбуждения валентных конфигураций *sp* и *sd* очень близки друг к другу (для Ba и Ra валентное состояние *sd* даже легче возбудить, чем *sp*)¹. Это означает, что валентное состояние четырех последних элементов является сложной смесью *s*-, *p*- и *d*-состояний. Такая ситуация затрудняет использование понятия валентного состояния атома в химии и кристаллохимии.

В табл. 5 приводятся потенциалы ионизации I^v , сродство к электрону F^v и энергии возбуждения E^v валентных состояний для тех случаев, когда выбор валентного состояния атома может быть сделан достаточно определенно.

6. ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОПЛОТНОСТИ

Если нанести на график (рис. 11) логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома натрия, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n . Такой ход I_i свидетельствует о том, что электроны в атоме распределяются по отдельным дискретным энергетическим группам, или слоям, характеризующимся различной прочностью связи электронов. Однако при постоянном n зависимость $\lg I_i$ от i почти линейна. Это означает, что в пре-

¹ Причину этого понять нетрудно, так как сразу вслед за Ca, Sr, Ba, Ra в Периодической системе следуют *d*- или *f*-элементы

делах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots \quad (1)$$

(a, b, c, \dots — эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами

$$\Delta E(i) = ai + bi^2.$$

Число удаленных электронов i есть не что иное, как заряд иона. Тогда производная энергии атома по его заряду $\frac{d\Delta E}{di}$

может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали¹:

$$\frac{d\Delta E}{di} = a + 2bi = \chi. \quad (2)$$

Эта функция получила название *орбитальной электроотрицательности*.

Для определения эмпирических констант a и b достаточно рассмотреть энергию в зависимости от i одной валентной орбитали АО, которая является свободной при $i=0$, однократно заполненной при $i=1$ и полностью занятой при $i=2$. Произвольно выбирая начало отсчета для энергетической шкалы, запишем для энергий соответствующих состояний атома:

$$E(0) = 0; E(1) = I; E(2) = I + F,$$

где I — первый потенциал ионизации, F — средство к электрону.

Отсюда легко найти

$$a = \frac{1}{2}(3I - F), \quad b = \frac{1}{2}(F - I),$$

$$\Delta E(i) = \frac{1}{2}(3I - F)i + \frac{1}{2}(F - I)i^2,$$

$$\chi(i) = \frac{d\Delta E(i)}{di} = \frac{1}{2}(3I - F) + (F - I)i. \quad (3)$$

Следовательно,

$$\chi(0) = \frac{1}{2}(3I - F); \quad \chi(1) = \frac{1}{2}(I + F); \quad \chi(2) = \frac{1}{2}(3F - I).$$

Из этих результатов следует, что орбитальная электроотрицательность (χ) не константа, а функция состояния ионизации атома. Наибольший интерес представляет значение $\chi(1)$, харак-

¹ Предположение о непрерывности и дифференцируемости функции $\Delta E(i)$ приводит к представлению о смысле i как заселенности орбитали, которая может принимать и нецелочисленные значения.

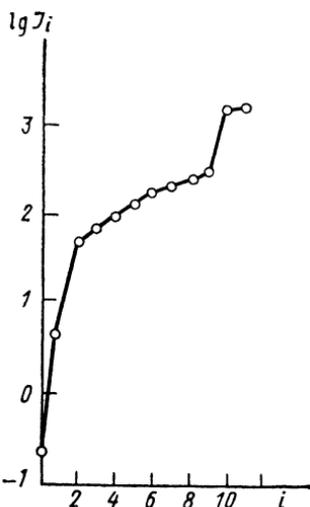


Рис. 11. Логарифмы последовательных потенциалов ионизации атома натрия в зависимости от степени ионизации i

теризующее электроотрицательность нейтрального атома. Можно видеть, что $\chi(1)$ измеряется полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Такое определение ЭО было впервые получено Р. Малликоном в 1934 г., но существенно иным путем.

Вообще говоря, чтобы орбитальная ЭО была полезным химическим свойством, значения I и F должны относиться к валентному состоянию атома. Такие значения χ являются результатами теоретических расчетов, поскольку I^v и F^v не могут быть измерены. Обычно полагают, например, для нейтрального атома

$$\chi(1) = \frac{1}{2}(I^v + F^v). \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что ЭО зависит от того, в каком валентном состоянии находится атом. Из табл. 5 можно найти, например, что ЭО углерода почти линейно зависит от доли p -характера и в sp^3 -связях углерод выступает как относительно более электроположительный элемент, чем в sp - и sp^2 -состояниях.

При непосредственном применении (4), однако, нарушаются некоторые довольно очевидные соотношения. Так, орбитальная ЭО тетраэдрического атома Si становится равной ЭО S, а ЭО тетраэдрического атома Sn больше ЭО таких неметаллов, как N и Te, и практически равна ЭО I.

Очевидно, при переходе к валентному состоянию атома нельзя обойтись без учета энергии его возбуждения. Это должно привести к иному выбору энергетической шкалы, а именно

$$E(0) = 0; E(1) = I^v - E^v; E(2) = I^v + F^v - 2E^v.$$

Здесь E^v — энергия возбуждения валентного состояния, приходящаяся на один валентный электрон. В этой шкале учитывается, что изменение энергии связи валентного электрона с атомом достигается путем затраты энергии возбуждения E^v . Отсюда нетрудно найти более точное определение орбитальной ЭО нейтрального атома:

$$\chi(1) = [(I^v + F^v)/2] - E^v. \quad (5)$$

С этой поправкой ЭО тетраэдрического углерода, например, получается около 7 эВ и приближается к значению $\chi = (I + F)/2 = 6,26$ эВ, характеризующему ЭО «чистой» p -орбитали углерода. Поэтому можно считать прежнее определение орбитальной ЭО (3) достаточно точным и не вводить поправку на валентное состояние. Впрочем, трудность введения таких поправок в общем случае (особенно для переходных элементов) приводит к тому, что на практике обычно пользуются эмпирической шкалой ЭО (см. гл. III).

7. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ И ИОНОВ

Под действием электромагнитных полей (в частном случае, электростатического потенциала кристалла) происходит смещение

электронных оболочек атомов и ионов (рис. 12), которое может быть охарактеризовано их *электронной поляризуемостью* следующим образом. Поляризация, приводящая к появлению индуцированного дипольного момента, пропорциональна напряженности P электрического поля

$$el = \mu = \alpha P,$$

где α — коэффициент поляризации (поляризуемость) атомной частицы или их ансамбля.

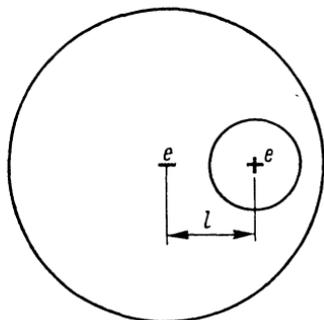


Рис. 12. Поляризация иона в модели «жесткой сферы» (смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова) под действием электрического поля:
 l — длина образующего дipoля, e — заряд

Экспериментальное определение величин α свободных атомов и ионов проводится несколькими методами. С помощью определения диэлектрических констант и показателей преломления газа с точностью $\pm 0,5\%$ измерены α всех инертных газов, кроме Rn. Путем измерения отклонений атомного пучка в электрическом поле определена поляризуемость атомов щелочных и щелочноземельных металлов с ошибкой 2–8%. Для них возможно также определение α из анализа сил осциллятора в атомных спектрах. Для остальных элементов экспериментальный путь остается затруднительным, и более точные значения дают современные теоретические расчеты α . Вместе с наиболее точными экспериментальными оценками они приводятся в табл. 2. Все значения, для

которых даны две цифры, имеют вероятную ошибку около 50%. Следует также заметить, что это средние значения поляризуемостей, так как для многих атомов теоретически установлена значительная анизотропия поляризуемостей в разных направлениях. Так, поляризуемость B в направлении, параллельном внешней орбитали $2p_x$, составляет $3,44 \text{ \AA}^3$, а перпендикулярно ей — $2,56 \text{ \AA}^3$, т. е. на 26% меньше. Вообще, максимальная анизотропия α характеризует элементы III группы (так, для Ga она достигает 70% от средней поляризуемости).

Давно было замечено, что α близки по величине к атомным объемам $v_{ат}$. Если определить атомный объем как $4/3 \pi r_0^3$, где r_0 — орбитальный радиус внешней электронной оболочки (см. табл. 2), то α оказывается меньше $v_{ат}$ в среднем на 40% для I и II периодов, на 15 — для III периода, на 12 — для IV периода и только на 7% — для VI периода¹. Это означает, что для большинства нейтральных атомов, особенно для более тяжелых, $v_{ат}$ является достаточно хорошей оценкой поляризуемости.

Экспериментальное определение α для свободных ионов представляет еще большие трудности, о причинах которых будет ска-

¹ Для сопоставления использовались только наиболее точные значения α .

зано позже (см. гл. IV). Особенно это относится к отрицательным ионам, поэтому наиболее надежные оценки для них получены теоретическим путем (табл. 6).

Если α катионов близки к $v_{\text{кат}} = 4/3 \pi r_0^3$ (r_0 — радиус внешней электронной оболочки иона), то для анионов рассчитанные

Таблица 6

ости некоторых свободных ионов (Å^3)

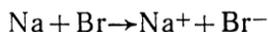
Ион	α	Ион	α	Ион	α
Li ⁺	0,028	K ⁺	0,79	H ⁻	30,2
Be ²⁺	0,007	Ca ²⁺	0,47	O ⁻	(3,2)
B ³⁺	0,003	Sc ³⁺	(0,35)	F ⁻	2,24
C ⁴⁺	0,001	Ti ⁴⁺	(0,24)	Cl ⁻	5,6
Na ⁺⁺	0,140	Rb ⁺	1,42	Br ⁻	6,4—6,9
Mg ²⁺	0,07	Sr ²⁺	0,65	I ⁻	10,0—10,5
Al ³⁺	0,05	Cs ⁺	2,44		
Si ⁴⁺	0,04	Ba ²⁺	1,56		

Примечание. В скобках приведены приблизительные оценки.

таким образом значения $v_{\text{ан}}$ гораздо меньше α , полученных с помощью наиболее совершенных квантовомеханических методов. Это объясняется большой ролью эффектов электронной корреляции в поляризуемости анионов.

8. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ

С точки зрения *обобщенной теории кислот и оснований* Льюиса — Бренстеда — Усановича кислотой является всякое вещество, способное отдавать катионы и присоединять электроны или анионы, а основанием — любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы. Следовательно, понятием «обобщенных» кислот и оснований охватываются не только химические соединения, но и нейтральные атомы и ионы. Например, реакция



является взаимодействием основания Na, которое отдает электрон и превращается в катион, и кислоты Br, которая присоединяет электрон и превращается в анион. В окислительно-восстановительном процессе $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ более кислая частица Fe^{3+} взаимодействует с менее кислой Cu^+ , что дает два иона с промежуточной кислотностью. Таким образом, понятия кислотности или основности относительны. Поэтому необходимо иметь способ характеризовать сравнительную силу обобщенных кислот и оснований — атомов и ионов.

Существуют различные способы для установления шкалы кис-

лотности — основности. Наиболее естественный из них — использование для этих целей системы ЭО. Напомним, что ЭО характеризует способность атома удерживать электрон в своей валентной оболочке, и поэтому сила атома или иона-основания должна быть обратно пропорциональна его ЭО, так как основание — донор электронов, а сила атома или иона-кислоты должна быть прямо пропорциональна ЭО, так как кислота — акцептор электронов. Например, атомы с наименьшими значениями χ (щелочные металлы) — сильные основания, а атомы с наибольшими χ (галогены) — сильные кислоты. Амфотерными свойствами обладают атомы с промежуточными значениями χ .

Вспомним также, что ЭО близко связана с величинами потенциалов ионизации I и поэтому последние часто используются в качестве характеристик кислотности — основности (Коржинский, 1957; Жариков, 1967). Чем больше потенциал ионизации атома или иона, тем более выражены его кислотные свойства. В реакции между двумя частицами с разными I в роли кислоты выступает та из них, которая обладает большим значением потенциала ионизации. Например, в реакции нейтрализации с образованием соли $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$ кислотой является Cl ($I = 13$ эВ), а основанием Fe ($I = 7,9$ эВ).

Кислотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости, которая пропорциональна атомному и ионному объему. Чем меньше поляризуемость (размер атома или иона), тем выше кислотность и наоборот. Поэтому синонимом понятия «слабости» кислоты является ее «мягкость» (большая поляризуемость), а «силы» кислоты — ее «жесткость» (малая поляризуемость). Особенно удобно характеризовать таким путем кислотно-основные свойства катионов и анионов: малые по размеру и часто с высокими зарядами катионы, обладающие малой поляризуемостью, — жесткие кислоты (Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и др.), а крупные анионы с большой поляризуемостью — мягкие основания (I^- , Br^- , S^- , Te^- и др.). Первые особенно охотно присоединяют электроны или анионы, а вторые — присоединяют катионы или отдают электроны (Пирсон, 1963).

Для тех же целей оказывается удачным одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Как уже отмечалось ранее, потенциалы ионизации I и орбитальные радиусы r_0 атомов и ионов обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости. Поэтому можно ожидать, что их отношение $\gamma = I/r_0$ будет наиболее резко изменяющейся периодической функцией порядкового номера Z . γ имеет размерность силы и может быть названа «силовой характеристикой» (Годовиков, 1977). Действительно, существует приближенное соотношение $\gamma \simeq \frac{e^2}{2r_0^2}$, которое указывает на близкую связь между γ и силой, действующей на внешний электрон со стороны «остова» атома (ядра и совокупности остальных электронов).

На рис. 13 в координатах I_i и r_0^{i+} показано, что вся совокупность катионов делится на семейства: образующие в водном

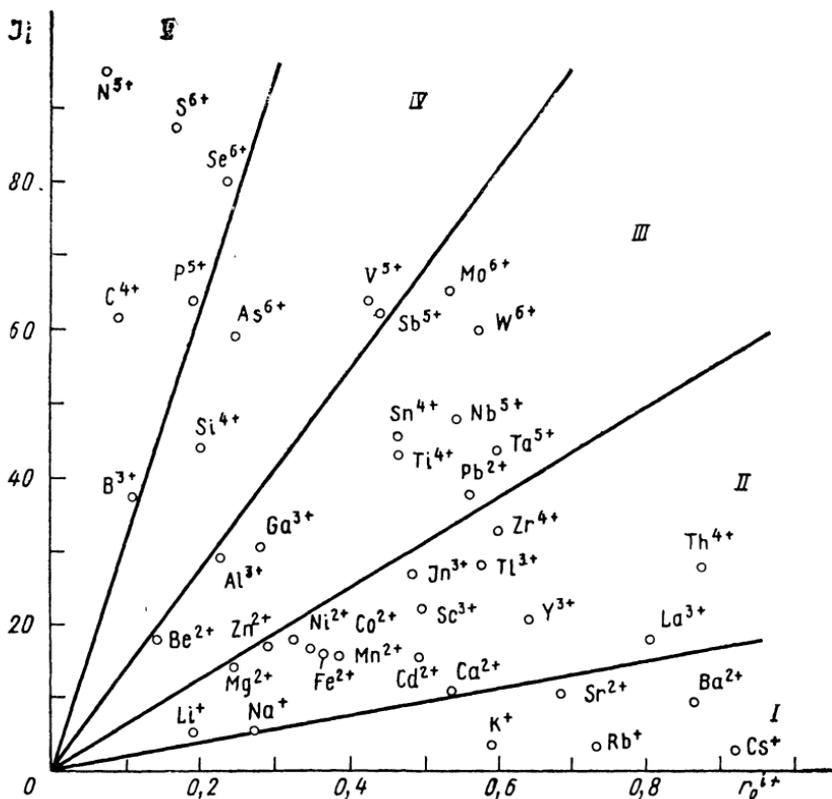


Рис. 13. Кислотные свойства катионов в зависимости от I_i (эВ) и r_0^{i+} (А).
Катионы, образующие в водном растворе:
I — щелочи; II — основания; III — амфотерные частицы; IV — слабые кислоты; V — сильные кислоты

растворе щелочи, основания, амфотерные частицы, слабые и сильные кислоты. Подобная классификация катионов давно служит полезным средством для систематизации соединений и химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б. К. Т. 2. Структура кристаллов. — М., 1979. — С. 7—19.
Полинг Л. Общая химия. — М., 1974. — 845 с.
Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., 1974. — С. 5—56.