

УДК 541

ПОЧТИ ПОЛНАЯ СИСТЕМА СРЕДНИХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ РАДИУСОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых*, А.Л. Бугаенко

(кафедра электрохимии; e-mail: bugaenko@rc.chem.msu.ru)

Проведен сравнительный анализ имеющихся в литературе систем эмпирических (кристаллографических) ионных радиусов. Показано, что все системы могут быть совмещены, если принять радиус иона O^{\ominus} равным 0,140 нм. Выбор радиуса иона кислорода определяется равенством значений межатомных расстояний ион металла–ион кислорода в кристаллах оксидов и ион металла–атом кислорода в кристаллогидратах и в концентрированных водных растворах. Ионные радиусы по совокупности всех рассмотренных систем эмпирических ионных радиусов имеют неопределенность в 0,002–0,005 нм. Предложен новый метод определения ионных радиусов элементов в нестандартной валентности: из эмпирической зависимости электронной плотности атомов элемента в данном валентном состоянии от радиуса атома получено двухпараметровое уравнение, связывающее ионные радиусы элементов IV–VII периодов Периодической системы Менделеева в двух валентных состояниях, позволяющее вычислить радиус иона, который не может быть определен рентгенографически из-за отсутствия стабильных соединений в этом валентном состоянии. Рассчитаны ионные радиусы для всех элементов IV–VII периодов во всех валентных состояниях, и с их учетом построена почти полная система ионных радиусов. Подтверждено, что имеется линейная зависимость между зарядом ядра атома и обратным ионным радиусом. Показано, что имеется линейная зависимость корня квадратного из потенциала ионизации от обратного ионного радиуса. Оценены пока экспериментально не определенные потенциалы ионизации 78 ионов различных элементов.

Представление об атомах как о жестких шарах возникло, по-видимому, еще в древности. В конце XIX в. это представление перенесли и на ионы в кристаллах. В 1898 г. были определены [1] значения ионного радиуса для нескольких ионов, но только с развитием рентгеноструктурного анализа появилась возможность экспериментального определения межатомных расстояний и, следовательно, радиусов атомов и ионов. В работах [2–16] и др. разработаны представления об атомных, ионных и ван-дер-ваальсовых радиусах, найдены методы определения этих величин и области их адекватного использования в кристаллографии и химии твердого тела.

В настоящей работе рассмотрим имеющиеся данные о ионных радиусах. Из всех видов радиусов (ионные, ковалентные, металлические) мы выбираем именно ионные радиусы, так как с их помощью наиболее просто оценить интересующую нас среднюю

электронную плотность валентных электронов в ионных кристаллах, которая позволяет рассматривать многие свойства кристаллов не только по периодам или группам Периодической системы Менделеева, а по всей таблице в целом, предполагая, что атомы и ионы не являются жесткими сферами [17–19].

Существует несколько десятков больших и малых систем ионных радиусов, найденных разными способами и составленных различными авторами. Общее количество валентных состояний элементов, для которых экспериментально найдены ионные радиусы, составляет около 200 из примерно 400 теоретически возможных (с учетом и ионных радиусов нестабильных валентных состояний, для которых нельзя получить устойчивых химических соединений и, следовательно, рентгенографических данных о межатомных расстояниях). Значения ионных радиусов обычно используют для полуколичественной оценки межатом-

*Химический факультет Кемеровского государственного университета. 650043 Кемерово, ул. Красная 6.

ных расстояний в кристаллографических исследованиях. Однако ионные радиусы, если бы существовала их единая система, могли бы быть использованы и для количественных оценок некоторых величин – средней электронной плотности валентных электронов в простых соединениях (используется для сопоставления различных свойств твердых и жидких металлов [18, 19]), нахождения потенциалов ионизации (как показано в [20]), для выявления структуры радиационных дефектов [17], нахождения ионных радиусов элементов в нестабильных валентных состояниях (такие валентные формы встречаются как промежуточные в различных химических процессах), при исследовании электронной структуры твердых тел методом подрешеток [21] и при решении многих других задач. Однако ни одна из предложенных систем радиусов не содержит все известные ионные радиусы даже для одного координационного числа (наиболее полно ионные радиусы определены для координационного числа 6), тогда как для количественных оценок необходима единая полная таблица ионных радиусов для всех возможных валентных состояний, включая и нестабильные. Ситуация с ионными радиусами в общем такая же, как с ковалентными и ван-дер-ваальсовыми радиусами, которые до работ [15, 16] использовались только для полуколичественных оценок. Понимание этого обстоятельства (мы занимаемся изучением зависимости свойств веществ от электронной плотности составляющих их элементов) заставило нас критически рассмотреть имеющиеся в литературе данные о ионных радиусах.

Все системы ионных радиусов можно разбить на три группы: эмпирические, полуэмпирические и теоретические. К первой группе – эмпирических ионных радиусов – относим те, которые рассчитаны из межатомных расстояний. Межатомные расстояния определяют рентгеноструктурным или нейтронографическим методом, но возможны и другие подходы, например, расчет с использованием данных об энергии решетки [22]. Далее выбирают значение «опорного» ионного радиуса для иона какого-либо элемента, например, иона кислорода или фтора, вычитая который из межатомных расстояний, находят значения радиусов других ионов.

В полуэмпирических методах выбирают опорные значения ионных радиусов для нескольких ионов, взятых из системы радиусов первой группы, и затем, используя зависимость какого-либо физико-химического свойства от заряда ядра, валентного состояния, потенциала ионизации и т.п., находят радиусы других

элементов в различных стабильных валентных состояниях (тут могут оцениваться и радиусы нестабильных валентных состояний).

К третьей группе – теоретических ионных радиусов (их еще называют орбитальными) – относятся значения радиусов, полученные с помощью квантово-химических расчетов.

В литературе довольно много сведений по определению радиусов (см., например, обзоры [11, 23]), но в настоящей работе будут рассмотрены лишь эмпирические ионные радиусы, которые непосредственно связаны с экспериментально измеряемыми межатомными расстояниями. Имеющиеся значения радиусов, полученных различными исследователями, будут рассматриваться как независимые экспериментальные данные, в статистической обработке все данные будут вводиться с одинаковым статистическим весом.

Межатомные (межионные, межъядерные) расстояния определяются рентгенографически как расстояния между центрами тяжести пары атомов или ионов. Чтобы перейти от межатомных расстояний к размерам ионов (кристаллографические радиусы ионов или ионные радиусы), нужно межатомное расстояние распределить между катионом и анионом. Исследователи решали эту задачу по-разному. Так, в [3] значение радиуса находили, основываясь на предположении о наличии анион-анионного контакта, в [4] – на основании данных по рефракции, в работах [6, 7] использовали отношение эффективных зарядов в галогенидах и т.д. Таким образом были получены значения радиусов опорных ионов, вычитая которые из других межатомных расстояний, можно найти радиусы остальных ионов. Следует отметить, что у различных исследователей размеры радиусов опорного иона достаточно сильно отличались (например, для двухзарядных ионов кислорода они имели значение от 0,132 до 0,156 нм). Эти различия, а также неодинаковый набор исходных межатомных расстояний и разная статистическая обработка обусловили создание несопадающих систем ионных радиусов.

Естественно, при таком разбросе значений ионных радиусов их использование для количественной обработки было невозможно. Возникла необходимость создания единой таблицы, привязанной к одному значению опорного радиуса. В [24] высказана идея, что данные различных систем ионных радиусов согласуются между собой, если взять одно и то же основание для сравнения, а именно, один и тот же опорный радиус. Но для этого необходимо выбрать определенное значение этого опорного радиуса. По-видимо-

му, лучше всего использовать ионный радиус двухзарядного иона кислорода (или иона фтора), так как в оксидах и фторидах вклад ковалентной связи в межатомное расстояние минимален (в случае, например, сульфидов он достаточно заметен).

К настоящему времени межатомные расстояния измерены для огромного числа неорганических ионных соединений. В частности, определены межатомные расстояния вода–катион и вода–анион в кристаллогидратах [25] и в концентрированных водных растворах [26]. Поскольку размеры иона O^{2-} должны быть близки к размерам молекул воды (это следует хотя бы из того, что расстояния М...М близки и в кристаллогидратах и в оксидах [27, 28]), целесообразно сопоставить межатомные расстояния катион–вода (катион–кислород воды) в растворах, кристаллогидратах и расстояние катион–кислород в оксидах. Межатомное расстояние в оксидах взято из [29]. Сопоставление сделано в табл. 1. Как видно, величины межатомных расстояний в пределах ошибки во всех трех классах соединений одинаковы. Впервые на совпадение межатомных расстояний в кристаллогидратах и оксидах указано в [29]. Одинаковость размеров молекул воды и ионов O^{2-} позволяет считать радиус этого иона таким же, как и радиус молекул воды. Радиус молекул воды известен и для жидкой воды, и для льда. Он составляет 0,138–0,142 нм [26, 29]. Можно предположить, что средний радиус двухзарядного иона кислорода равен $0,140 \pm 0,002$ нм. Стоит подчеркнуть, что именно это значение было использовано в работах [6, 7], а также [13, 14]*. Из всего массива информации об эмпирических кристаллографических ионных радиусах для координационного числа 6 были выбраны 13 работ, в которых радиусы определены кристаллографически для наибольшего числа ионов [4, 5, 7–9, 12–14, 20, 30–33]. Используются значения радиусов (нм) с третьей значащей цифрой после запятой. Оценивалась среднегеометрическая ошибка (в ряде работ значения радиусов приводятся с точностью до четвертого знака после запятой, но эта точность, как показывает нам разброс значений радиусов, искусственна). Полученные значения радиусов элементов II и III периодов представлены в табл. 2. Значения ионных радиусов для элементов IV–VII периодов представлены в табл. 3, 4 (прямой шрифт).

Радиусы ионов лантанидов получены усреднением ионных радиусов, приведенных в работах [5, 6, 9, 13, 14, 25, 32–39], радиусы ионов актинидов получены усреднением значений радиусов, взятых из работ [5, 6, 9, 13, 14, 23, 33, 34, 36, 37, 40, 41]. Все радиусы приведены к значению радиуса иона кислорода (0,140 нм), путем вычитания его значения из суммы радиусов катиона и аниона. Как видно из табл. 2, средние значения радиусов, полученные разными исследователями, отличаются всего на несколько тысячных нанометра для катионов, а также двух- и однозарядных анионов. Для трехзарядных анионов различие весьма заметно. Радиусы четырехзарядных анионов определены в малом числе работ, поэтому их значения ненадежны. Полученная нами система средних кристаллографических радиусов ближе всего к той системе “эффективных” ионных радиусов [13, 14], в которой даны значения радиусов ионов относительно двухзарядного иона кислорода. Поскольку система средних кристаллографических радиусов построена по данным многих авторов, наша система оказалась более полной, чем система радиусов, представленная в [13, 14].

Проведенное сравнение выборочных межатомных расстояний с суммами радиусов соответствующих ионов и сравнение с суммами “эффективных” радиусов показало, что для галогенидов, оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов согласие экспериментальных межатомных расстояний с рассчитанными по суммам ионных радиусов вполне удовлетворительное. Система средних кристаллографических радиусов даже несколько точнее описывает межатомные расстояния, чем система “эффективных” радиусов. Для таких соединений, как нитриды, арсениды, гидриды, межатомные расстояния, хотя и попадают в пределы ошибок суммарных ионных радиусов, все же отклоняются в одну сторону – в сторону меньших значений, чем суммы радиусов. Это может быть связано как с недостаточной точностью нахождения радиусов этих анионов, так и с заметным вкладом ковалентной составляющей в связь ионов. В случае карбидов расчетные значения существенно больше экспериментальных. Величины радиусов трех- и четырехзарядных анионов требуют переопределения, если распространять представления о ионных радиу-

* В этих работах авторы приводят таблицы эффективных ионных радиусов различных элементов для двух опорных ионов (кислорода и фтора), которые различаются на 0,014 нм, совершенно не обсуждая это различие, при этом рассматривают только тот набор, который основан на ионе кислорода.

Таблица 1

Сопоставление межатомных расстояний d катион-вода и анион-вода в жидких растворах и твердых кристаллогидратах и катион-кислород в оксидах (координационное число 6; если координационное число отличается, оно приводится в скобках). Значения d округлены до третьего знака после запятой. Средние значения: $0,99 \pm 0,03$ $0,99 \pm 0,05$

№	Ион	d в растворе, нм (d_p)	d в кристаллогидрате, нм (d_k)	d в оксиде, нм (d_o)	d_p/d_k	d_p/d_o
3	Li ⁺	0,208±0,007 (5,2±0,8)	0,212±0,002	–	0,98±0,04	–
4	Be ²⁺	–	0,164 (4)	0,164(4)	–	0,99±0,03
9	F [–]	0,263±0,002 (6,0±1,0)	0,269±0,005	–	0,98±0,03	–
11	Na ⁺	0,236±0,006 (5,9±1,0)	0,244±0,003	–	0,97±0,04	–
12	Mg ²⁺	0,209±0,004 (6,2±0,8)	0,207±0,003	0,210	1,01±0,03	0,99±0,04
13	Al ³⁺	0,189±0,002	0,189±0,002	0,190	1,00±0,01	1,00±0,04
17	Cl [–]	0,319±0,007 (6,2±0,8)	0,319	–	1,00±0,03	–
19	K ⁺	0,280±0,008 (6,5±0,9)	0,280±0,009	–	0,97±0,06	–
20	Ca ²⁺	0,242±0,005 (7,1±1,2)	0,241 (7)	0,243 (7)	1,04±0,04	1,00±0,05
24	Cr ³⁺	0,197±0,003 (5,9±0,3)	0,196±0,006	–	1,00±0,05	–
25	Mn ²⁺	0,219±0,002 (5,4±0,6)	0,219±0,001	–	1,00±0,03	–
26	Fe ²⁺	0,211±0,001 (5,8±0,4)	0,213±0,002	0,214	0,99±0,02	0,99±0,03
27	Co ²⁺	0,211±0,002 (5,8±0,4)	0,211±0,002	0,213	1,00±0,02	0,99±0,03
28	Ni ²⁺	0,206±0,002 (6,0±0,6)	0,208±0,004	0,209	0,99±0,03	0,99±0,03
29	Cu ²⁺	0,211 (3,8±1,5)	0,212±0,004	0,208	0,99±0,02	1/01±0,03
30	Zn ²⁺	0,210±0,007 (5,5±1,3)	0,210±0,003	0,209	1,00±0,05	1,00±0,03
37	Rb ⁺	0,289	0,299±0,007	–	0,97±0,04	–
38	Sr ²⁺	0,262±0,002 (8,0±0,1)	0,262±0,002	0,266	1,00±0,02	0,98±0,03
39	Y ³⁺	0,236 (8,0)	0,240 (9)	0,238 (9)	0,97±0,03	0,99±0,03

сах на эти ионы. В целом таблица средних кристаллографических радиусов даже в настоящем, не минимизированном виде, может быть использована как основа для определения ионных радиусов нестандартных валентных состояний, что и будет сделано ниже.

Отметим также, что, как и предполагали в [26], кристаллографический средний ионный радиус в пределах ошибки определения совпадает с ионным радиу-

сом (табл. 4), найденным в растворах для координационного числа 6, а также, добавим, и с радиусами, найденными термохимическими методами [42].

Известно несколько работ, в которых определяли радиусы ионов для нестабильных валентных состояний элементов. Так, в [43] рассчитаны радиусы положительных одноатомных ионов по уравнению, содержащему три параметра, которые могут быть найде-

Т а б л и ц а 2

Средние значения эмпирических (кристаллографических) ионных радиусов элементов II и III периодов Периодической системы Д.И.Менделеева для координационного числа 6

№	Элемент	Валентное состояние	R, нм	№	Элемент	Валентное состояние	R, нм
1	H	-1	0,165±0,028	11	Na	+1	0,098±0,004
3	Li	+1	0,070±0,006	12	Mg	+2	0,071±0,003
4	Be	+2	0,035±0,007	13	Al	+3	0,051±0,003
5	B	+3	0,022±0,005	14	Si	+4	0,040±0,004
6	C	+4	0,016±0,004			-4	0,239±0,033
		-4	0,260	15	P	+5	0,030±0,007
7	N	+5	0,011±0,003			+3	0,044
		+3	0,016	P	-3	0,211±0,016	
		-3	0,172±0,022	16	S	+6	0,027±0,002
8	O	+6	0,008±0,002			+4	0,037
		-2	0,140±0,002			-2	0,186±0,004
9	F	+7	0,006±0,002	17	Cl	+7	0,024±0,002
		-1	0,134±0,004			-1	0,183±0,005

ны из известных радиусов ионов. Для расчетов в [43] использовали систему ионных радиусов, представленную в [5]. В [44] дана таблица радиусов положительных и отрицательных ионов в разных валентных состояниях, которые рассчитывали через боровские радиусы атомов, считая, в согласии с [7], все атомы водородоподобными. При этом учитывалось экранирование электронов и степень полярности. В использованных уравнениях содержатся три параметра, которые нужно определять не зависимо друг от друга. В [45] составлена неполная таблица радиусов положительных ионов в нестабильных валентных состояниях с использованием внутренних корреляций. За основу была принята несколько модифицированная система ионных радиусов [9]. В [20] на основе представлений [6, 7] получено выражение с четырьмя параметрами, с помощью которых рассчитаны радиусы ионов для многих нестабильных валентных состояний. Оценки радиусов отдельных валентных состояний с нестабильной валентностью делались также в

работах [33, 40, 46–52]. Сопоставление радиусов ионов в нестабильных валентных состояниях по данным различных исследователей не проводилось, ошибка определения ионного радиуса нигде не оценивалась.

Таким образом, вопрос о величинах радиусов ионов в нестабильных валентных состояниях остается открытым. В настоящей работе мы попытались решить эту задачу путем анализа связи ионных радиусов со средней электронной плотностью валентных электронов.

В работе [18] для сравнения физико-химических свойств металлов использовано понятие средней электронной плотности валентных электронов ρ , определенной следующим образом:

$$\rho = n / (V_a - V_{и}), \quad (1)$$

где n – число потерянных валентных электронов при переходе от нейтрального атома к данному иону или от одного иона к другому, V_a – объем атома, $V_{и}$ –

Таблица 3

Полная система ионных радиусов элементов IV–VII периодов. Расчетные значения средних кристаллографических ионных радиусов по литературным данным представлены прямым шрифтом, значения ионных радиусов для нестабильных валентных состояний, рассчитанные в данной работе, как описано ниже, приведены курсивом

Элемент	Валентное состояние									
	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	
	Ионный радиус, нм									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
K	0,234	0,132±0,004								
Ca	0,197	0,130	0,100±0,003							
Sc	0,164	0,120±0,012	0,086±0,005	0,076±0,003						
Ti	0,145	0,104±0,002	0,080±0,006	0,066±0,003	0,062±0,003					
V	0,135	0,097±0,003	0,074±0,006	0,063±0,003	0,058±0,004	0,047±0,010				
Cr	0,128	0,095±0,006	0,080±0,002	0,061±0,001	0,053±0,006	0,049	0,038±0,010			
Mn	0,130	0,101±0,006	0,083±0,002	0,062±0,002	0,050±0,004	0,046±0,002	0,041±0,002	0,036±0,008		
Fe	0,127	0,094±0,001	0,076±0,002	0,062±0,003	0,052±0,003	0,045±0,002	0,039±0,002	0,037±0,003	0,031±0,003	
Co	0,126	0,090±0,003	0,074±0,002	0,059±0,005	0,051±0,002	0,044±0,002	0,038±0,002	0,034±0,002	0,030±0,003	
Ni	0,124	0,091±0,005	0,071±0,003	0,062±0,003	0,051±0,003	0,044±0,002	0,039±0,002	0,034±0,002	0,030±0,002	
Cu	0,128	0,095±0,001	0,075±0,002	0,062±0,001	–	–	–	–	–	
Zn	0,137	0,097±0,002	0,076±0,002	–	–	–	–	–	–	
Ga	0,139	0,100	0,079±0,001	0,063±0,004	–	–	–	–	–	
Ge	0,139	0,100	0,072±0,006	0,064±0,005	0,052±0,007	–	–	–	–	
As	0,140	0,100±0,005	0,075±0,005	0,064±0,006	0,056±0,003	0,047±0,003	–	–	–	

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Se	0,117	0,085±0,018	0,069±0,005	0,059±0,005	0,054±0,006	0,044±0,002	0,038±0,005	-	-
Br	0,114	0,086	0,071±0,002	0,059±0,002	0,051±0,003	0,044±0,002	0,038±0,003	0,034±0,003	-
Rb	0,253	0,148±0,005	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,216	-	0,116±0,003	-	-	-	-	-	-
Y	0,118	0,116	0,096	0,087±0,005	-	-	-	-	-
Zr	0,160	0,114	0,087±0,007	0,079±0,005	0,072±0,007	-	-	-	-
Nb	0,140	0,109±0,018	0,098±0,004	0,078±0,003	0,070±0,006	0,064±0,004	-	-	-
Mo	0,140	0,105±0,015	0,089±0,005	0,078±0,006	0,068±0,004	0,063±0,004	0,058±0,005	-	-
Tc	0,136	0,109±0,004	0,089±0,003	0,079±0,002	0,068±0,005	0,065±0,004	0,062±0,004	0,058±0,005	-
Ru	0,132	0,104	0,087±0,003	0,075±0,001	0,067±0,003	0,061±0,004	0,058±0,003	0,054±0,003	0,051±0,003
Rh	0,134	0,105	0,087±0,002	0,078±0,002	0,068±0,004	0,063±0,004	0,058±0,004	0,054±0,003	0,052±0,003
Pd	0,134	0,107	0,087±0,004	0,078±0,003	0,068±0,004	0,063±0,004	0,059±0,004	0,055±0,004	0,053±0,004
Ag	0,145	0,110±0,009	0,089±0,003	0,074±0,006	-	-	-	-	-
Cd	0,152	0,116±0,004	0,090±0,005	-	-	-	-	-	-
In	0,157	0,121±0,009	0,088±0,006	0,081±0,004	-	-	-	-	-
Sn	0,158	0,112±0,007	0,095±0,003	0,081±0,004	0,072±0,005	-	-	-	-
Sb	0,161	0,114	0,095	0,082±0,003	0,075±0,004	0,062±0,005	-	-	-
Te	0,137	0,107	0,089±0,002	0,079±0,002	0,075±0,004	0,067±0,004	0,056±0,004	-	-
I	0,133	0,102±0,003	0,085±0,004	0,075±0,004	0,067±0,004	0,062±0,004	0,058±0,004	0,053±0,004	-
Cs	0,274	0,165±0,006	-	-	-	-	-	-	-
Ba	0,225	0,166±0,007	0,137±0,005	-	-	-	-	-	-
La	0,186	0,148±0,009	0,120±0,007	0,104±0,008	-	-	-	-	-
Ce	0,182	0,149±0,009	0,120±0,006	0,102±0,006	0,088±0,006	-	-	-	-

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pr	0,182	0,149±0,009	0,120±0,006	0,102±0,006	0,088±0,05	-	-	-	-
Nd	0,182	0,144±0,005	0,117±0,004	0,100±0,005	0,085±0,003	-	-	-	-
Pm	0,181	0,142±0,003	0,115±0,002	0,097±0,004	0,085±0,003	-	-	-	-
Sm	0,181	0,141±0,009	0,112±0,005	0,097±0,005	0,084±0,004	-	-	-	-
Eu	0,202	0,147±0,004	0,118±0,004	0,099±0,005	0,087±0,002	-	-	-	-
Gd	0,179	0,140±0,002	0,114±0,002	0,096±0,006	0,084±0,002	-	-	-	-
Tb	0,177	0,136±0,003	0,111±0,004	0,094±0,006	0,081±0,004	-	-	-	-
Dy	0,177	0,132±0,005	0,106±0,006	0,092±0,006	0,081±0,004	-	-	-	-
Ho	0,176	0,133±0,004	0,110±0,005	0,093±0,004	0,081±0,004	-	-	-	-
Er	0,175	0,132±0,004	0,109±0,004	0,092±0,004	0,080±0,004	-	-	-	-
Tm	0,174	0,130±0,006	0,108±0,005	0,092±0,005	0,081±0,006	-	-	-	-
Yb	0,193	0,145	0,109±0,008	0,092±0,007	0,083±0,005	-	-	-	-
Lu	0,174	0,130±0,005	0,108±0,005	0,091±0,005	0,083±0,005	-	-	-	-
Hf	0,156	0,124±0,003	0,104±0,004	0,090±0,004	0,077±0,004	-	-	-	-
Ta	0,146	0,119±0,010	0,100±0,008	0,087±0,002	0,075±0,005	0,061±0,005	-	-	-
W	0,141	0,112±0,010	0,095±0,007	0,083±0,005	0,074±0,004	0,066±0,005	0,059±0,004	-	-
Re	0,137	0,100±0,007	0,094±0,004	0,082±0,004	0,069±0,006	0,062±0,005	0,055±0,006	0,053±0,006	-
Os	0,134	0,112	0,092±0,007	0,080±0,004	0,068±0,006	0,064±0,004	0,058±0,003	0,053±0,003	0,048±0,003
Ir	0,135	0,112	0,092±0,005	0,081±0,005	0,070±0,005	0,063±0,004	0,057±0,004	0,052±0,004	0,048±0,004
Pt	0,138	0,114	0,097±0,002	0,083±0,005	0,070±0,005	0,064±0,004	0,059±0,004	0,053±0,004	0,049±0,004
Au	0,144	0,136±0,002	0,099±0,004	0,085±0,004	0,076±0,002	0,068±0,002	-	-	-

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hg	0,155	0,124±0,006	0,103±0,004	–	–	–	–	–	–
Tl	0,171	0,138±0,002	0,112±0,004	0,095±0,005	–	–	–	–	–
Pb	0,174	0,136±0,008	0,113±0,005	0,097±0,003	0,082±0,005	–	–	–	–
Bi	0,182	0,148±0,010	0,117±0,005	0,102±0,007	0,086±0,005	0,075±0,005	–	–	–
Po	0,207±0,020	0,157±0,010	0,123±0,004	0,104±0,005	0,089±0,005	0,079±0,003	0,069±0,003	–	–
At	0,228±0,020	0,170±0,010	0,134±0,006	0,109±0,005	0,092±0,003	0,080±0,002	0,069	0,062	–
Fr	0,280	0,181	–	–	–	–	–	–	–
Ra	0,235	–	0,141	–	–	–	–	–	–
Ac	0,203	0,155±0,004	0,129±0,002	0,109±0,004	–	–	–	–	–
Th	0,180	0,144±0,009	0,123±0,005	0,104±0,003	0,094±	–	–	–	–
Pa	0,162	0,138±0,007	0,117±0,005	0,104±0,004	0,091±0,006	0,086±0,007	–	–	–
U	0,153	0,130±0,010	0,109±0,006	0,100±0,006	0,089±0,006	0,082±0,006	0,076±0,007	–	–
Np	0,150	0,134±0,015	0,110±0,009	0,099±0,008	0,089±0,006	0,084±0,008	0,076±0,007	0,071±0,004	–
Pu	0,162	0,129±0,015	0,115±0,007	0,100±0,006	0,088±0,004	0,082±0,008	0,076±0,006	0,072±0,004	–
Am	0,184	0,144±0,015	0,121±0,012	0,097±0,005	0,092±0,005	0,082±0,004	0,076±0,005	0,072±0,003	–
Cm	0,164±0,006	0,133±0,005	0,114±0,003	0,098±0,003	0,089±0,004	0,080±0,004	0,075±0,004	–	–
Bk	0,151±0,006	0,125±0,004	0,108±0,003	0,098±0,003	0,089±0,004	0,080±0,004	0,075±0,004	–	–
Cf	0,137±0,010	0,116±0,007	0,102±0,005	0,095±0,004	0,083±0,004	0,079±0,003	0,075±0,002	–	–

Таблица 4

Сопоставление ионных радиусов $R_{и}$ в кристалле и в растворе и термохимических радиусов $R_{т}$ ряда элементов для координационного числа 6

№	Ион	$R_{и}$ в кристалле, нм	$R_{и}$ в растворе, нм	$R_{т}$, нм
1	H ⁻	0,165±0,028	–	0,173±0,020
3	Li ⁺	0,070±0,006	0,071±0,007	–
8	O ²⁻	0,140	–	0,149±0,008
9	F ⁻	0,134±0,004	0,124±0,003	0,126±0,003
11	Na ⁺	0,098±0,005	0,097±0,006	–
12	Mg ²⁺	0,071±0,005	0,070±0,004	–
13	Al ³⁺	0,052±0,005	0,050±0,002	–
16	S ²⁻	0,186±0,006	–	0,191±0,007
17	Cl ⁻	0,183±0,008	0,180±0,007	0,172±0,005
19	K ⁺	0,132±0,006	0,141±0,008	–
20	Ca ²⁺	0,100±0,003	0,103±0,005	–
24	Cr ³⁺	0,061±0,001	0,058±0,003	–
25	Mn ²⁺	0,083±0,002	0,080±0,001	–
26	Fe ³⁺	0,064±0,003	0,064±0,002	–
27	Co ²⁺	0,074±0,001	0,072±0,001	–
28	Ni ²⁺	0,070±0,002	0,067±0,001	–
29	Cu ²⁺	0,075±0,002	0,072	–
30	Zn ²⁺	0,076±0,002	0,070±0,007	–
34	Se ²⁻	0,198±0,003	–	0,209±0,004
35	Br ⁻	0,198±0,006	0,198±0,005	0,188±0,006
37	Rb ⁺	0,148±0,004	0,150	–

Окончание табл. 4

38	Sr ²⁺	0,116±0,004	0,125	–
39	Y ³⁺	0,092±0,004	0,097	–
44	Rh ³⁺	0,066±0,004	0,065±0,001	–
47	Ag ⁺	0,115±0,007	0,102±0,002	–
48	Cd ²⁺	0,096±0,003	0,102±0,002	–
49	In ³⁺	0,082±0,003	0,076±0,001	–
50	Sn ²⁺	0,096±0,002	0,94	–
52	Te ⁻²	0,218±0,007	–	0,220±0,008
53	I ⁻	0,223±0,006	0,225±0,004	0,210±0,008
55	Cs ⁺	0,166±0,006	0,173±0,008	–
57	La ³⁺	0,106±0,006	0,114±0,005	–
81	Tl ³⁺	0,092±0,005	0,084±0,001	–
85	At ⁻	0,221	–	0,222

объем иона (или объем предыдущего и последующего ионов соответственно). Для расчетов средней электронной плотности будем использовать средние кристаллографические ионные радиусы R , приведенные в табл. 3 (прямой шрифт), а для радиусов атомов – значения из справочника [53]. При этом среднюю электронную плотность валентных электронов рассчитывали не только для пары атом–ион, но и для пар ионов, в которых первый ион имел меньшую валентность (меньший заряд), нежели второй ион. Это позволило увеличить число значений средней электронной плотности валентных электронов для каждого значения n . Установлено, что логарифм средней электронной плотности линейно зависит от логарифма радиуса атома или большего иона. Эту зависимость можно описать простым уравнением:

$$\ln \rho = a - m \ln R_a, \quad (2)$$

где R_a – радиус атома (или иона меньшего заряда), a и m – константы для каждого значения n . После подстановки в уравнение (2) выражения (1) и потенцирования получаем следующее уравнение, разрешен-

ное относительно неизвестного радиуса иона R_i (радиус иона, объем которого был определен выше):

$$R_i^3 = R_a^3 - b R_a^m, \quad (3)$$

где $b = 3n/4\pi e^a$. Это уравнение, в отличие от уравнений, использованных предыдущими исследователями, содержит не три или четыре, а всего два эмпирических параметра. Кроме того, для расчета радиусов данным способом нет необходимости, как в работах [20, 43, 44], делать какие-либо предположения о строении и физико-химических свойствах атомов.

Параметры a и m приведены в табл. 5. Следует отметить, что параметры достаточно плавно меняются при переходе n от 1 до 4. В то же время для высоких значений $n \geq 5$ имеется слишком мало точек для надежного расчета параметров уравнения (3) и, следовательно, радиуса иона нестабильной валентности. Можно построить зависимость средней электронной плотности валентных электронов не только от радиуса иона (атома) большего размера, но и от радиуса иона меньшего размера. Имеющуюся корреляцию можно также представить как линейную зависимость:

$$\ln p = a - m \ln R_{\text{и}}, \quad (4)$$

(параметры a и m приведены в табл. 6), раскрытие которой приводит к выражению:

$$R_{\text{а}}^3 = b R_{\text{и}}^m + R_{\text{и}}^3. \quad (5)$$

Однако в силу того, что ионные радиусы определены менее надежно, нежели атомные радиусы (ошибка определения искомого радиуса по уравнению (5) больше, чем по уравнению (3), о чем свидетельствует среднеквадратичное отклонение, приведенное для обоих уравнений в табл. 5, 6), параметры уравнения (5) приведены в табл. 10 только для значений $n = 1$ и 2. Для других значений n разброс данных очень велик и получить надежную линейную зависимость не удастся. И даже для используемых значений n расчетное значение радиуса вводилось в таблицу только в том случае, если оно для атомов данного элемента не отличалось более чем на 10% от экспериментального.

Пример расчета значений радиусов по уравнению (3) представлен в табл. 7 (расчет по уравнению (5) аналогичен). В первой колонке приведены валентные состояния, для которых делался расчет. Цифрой 0 обозначен нейтральный атом, цифрой один – однозарядный положительный ион (для расчета использовали уравнение (3) с $n = 1$), цифрой 2 – двухзарядный положительный ион (для расчета использовалось уравнение (3) для $n = 2$) и т.д. Как видно из табл. 7, расчеты по различным маршрутам дают весьма близкие значения. Несколько большее отклонение наблюдалось в том случае, когда расчет производился для $n = 3$ или $n = 4$, но исключались из статистической обработки только значения, отличающиеся от среднего значения на 3 стандартных отклонения. В табл. 3 в качестве примера показаны рассчитанные по уравнениям (3) и (5) ионные радиусы для всех валентных состояний данного атома IV периода (ионные радиусы вычисленных нами ионных

Таблица 5

Параметры уравнения (3) для различных n

Период	n	m	a	Число точек	σ^2
IV	1	-3,51	-0,793	21	0,4
	2	-3,40	-0,384	23	1,27
	3	-3,11	-0,153	15	0,14
	4	-3,13	0,438	11	0,26
V	1	-4,18	-0,148	16	0,17
	2	-3,98	-0,184	22	0,07
	3	-4,23	0,283	13	0,05
	4	-3,18	0,053	10	0,007
VI	1	-3,83	-0,329	22	0,14
	2	-3,46	-0,184	19	0,09
	3	-3,39	0,061	22	0,007
	4	-2,8	0,047	14	0,003
VII	1	-4,14	-0,072	18	0,14
	2	-4,26	0,258	14	0,19
	3	-3,67	0,269	14	0,03
	4	-3,86	0,558	8	0,003

Т а б л и ц а 6

П а р а м е т р ы у р а в н е н и я (5) д л я р а з л и ч н ы х n

Период	n	m	a	Число точек	σ^2
IV	1	-4,39	-1,84	21	0,40
	2	-4,41	-2,43	23	0,50
V	1	-5,02	-1,44	16	0,45
	2	-5,33	-2,05	22	0,80
VI	1	-4,39	-1,11	22	1,27
	2	-4,43	-1,63	19	0,69
VII	1	-5,47	-0,796	18	0,30
	2	-6,23	-0,905	14	0,60

радиусов нестабильных валентных состояний приведены курсивом). Здесь следует отметить, что уравнения (3) и (5) имеют широкий плоский максимум в области значений радиусов 2,0–3,0 нм, поэтому расчет больших значений радиусов, например для анионов галогенидов, дает значения, сильно отличающиеся от экспериментальных и поэтому недостоверные. По этой причине не определены радиусы анионов, хотя в [44] рассчитали радиусы и для анионов.

Как следует из табл. 8, расчет по уравнениям (3) и (5) позволяет получить близкие значения. По уравнению (3) можно рассчитать больше вариантов высоких валентных состояний (для однозарядного иона получается единственное значение), тогда как уравнение (5) дает больше вариантов для радиусов низких валентных состояний. Можно заключить, что для стабильных валентных состояний расчетные значения радиусов в пределах ошибок согласуются. Сравнение результатов расчетов [44] и [20], [43] и [45] для известных стабильных валентных состояний со средними кристаллографическими радиусами показало, что наш расчет по уравнению (3) дает совпадение в пределах 6%, расчет по уравнению (5) – в пределах 4%. Данные [44] с коллегами согласуются в пределах 11%, данные [43] – также в пределах 11%, данные [20] – в пределах 9%. Данные [45] сравнить нельзя, так как в этой работе не рассчитаны значения радиусов стабильных валентных состояний, а использована таблица радиусов [9].

Проверочные расчетные значения средних кристаллографических радиусов для известных валентных

состояний в пределах ошибки опыта (0,004–0,006 нм) совпадали с экспериментальными кристаллографическими средними радиусами (в расчетах использовались только радиусы, известные с определенной ошибкой, т.е. определенные несколькими исследователями; радиусы, определенные в единственной работе, не учитывались). Согласие между расчетными и экспериментальными значениями радиусов атомов в стабильных валентных состояниях позволяет считать, что и ионные радиусы нестабильных валентных форм соответствуют общей закономерности.

В табл. 3 приведены рассчитанные по уравнениям (3) и (5) средние кристаллографические радиусы ионов элементов IV, V, VI и VII периодов Таблицы Менделеева. Таким образом, приведенные в табл. 2, 3 радиусы представляют почти полную таблицу возможных ионных радиусов за исключением II и III периодов, для которых не определены ионные радиусы атомов в нестабильных валентных состояниях. В дальнейшем будем использовать значения средних кристаллографических ионных радиусов из табл. 2 и 3.

Как связаны значения ионных радиусов с параметрами атомов и ионов? Рассмотрим две зависимости.

Первая зависимость – зависимость между ионными радиусами одного и того же элемента. Поскольку радиусы данного элемента в разных валентных состояниях связаны между собой уравнениями типа уравнения (2), то и отношение радиусов в различных валентных состояниях должны уложиться на одну плавную кривую для всех элементов данного периода. На рис. 1 представлены в качестве примера

Таблица 7

Пример расчета средних кристаллографических радиусов для ионов титана по уравнению (3). В скобках приведено валентное состояние, от которого начинался отсчет

Валентные состояния, через которые делался расчет	Валентное состояние	Расчетный радиус, нм	Среднее расчетное значение радиуса, нм	Средний кристаллографический ионный радиус, нм
(0),1	+1	0,104	0,104	–
(0),1,1 (0),2 (1),1	+2	0,080 0,081 0,080	0,080±0,001	0,080±0,006
(0,1,1,1 (0),1,2 (0),2,1 (0),3 (1),1,1 (1),2 2,1	+3	0,065 0,066 0,065 0,074 0,065 0,068 0,065	0,066±0,001	0,066±0,002
(0),1,1,1,1 (0),1,2,1, (0),1,1,2 (0),1,3 (0),2,1,1 (0),2,2 (0),3,1 (0),4 (1),1,1,1 (1),1,2 (1),2,1 (1),3 (2),1,1 (2),2 (3),1	+4	0,054 0,055 0,056 0,060 0,054 0,057 0,060 0,065 0,054 0,056 0,056 0,057 0,054 0,056 0,055	0,056±0,002	0,061±0,006

отношения R_1/R_0 , R_2/R_0 и R_3/R_0 (валентность первого иона выше валентности второго иона на одну, две или три единицы; при этом вторая частица может быть как атомом, так и ионом) от радиуса ней-

трального атома или иона наиболее низкого валентного состояния R_0 . Как видно, значения для каждого n укладываются на единую зависимость и для пар, включающих атом и ион, и для пар, состоящих толь-

Таблица 8

**Экспериментальные и расчетные средние кристаллографические радиусы элементов IV периода Периодической системы
Д.И. Менделеева для координационного числа 6**

Элемент	Валентное состояние	Радиус, нм			
		средний экспериментальный	расчетный		общий средний
			по уравнению (3)	по уравнению (5)	
K	0	0,234	–	–	0,234
	+1	0,132±0,004	0,132	–	0,132±0,004
Ca	0	0,197	–	0,186	0,197
	1+	–	0,125	0,136	0,130±0,005
	2+	0,100±0,003	0,087±0,0060	–	0,100±0,003
Sc	0	0,164	–	0,183	0,164
	1+	–	0,112	0,128±0,002	0,120±0,012
	2+	–	0,084±0,005	0,096	0,086±0,005
	3+	0,076±0,003	0,071±0,006	–	0,076±0,003
Ti	0	0,145	–	0,140±0,003	0,145
	1+	–	0,103	0,104±0,002	0,104±0,002
	2+	0,080±0,006	0,080±0,001	0,081±0,002	0,080±0,006
	3+	0,066±0,003	0,067±0,004	0,065	0,066±0,003
	4+	0,062±0,003	0,055±0,002	–	0,062±0,003
V	0	0,135	–	0,142±0,005	0,135
	1+	–	0,098	0,096±0,003	0,097±0,003
	2+	0,074±0,006	0,078±0,001	0,076±0,006	0,074±0,006
	3+	0,063±0,003	0,065±0,003	0,061	0,063±0,003
	4+	0,058±0,004	0,053±0,004	–	0,058±0,004
	5+	0,047±0,010	0,046±0,002	–	0,047±0,010
Cr	0	0,128	–	0,128	0,128
	1+	–	0,094	0,095±0,006	0,095±0,006
	2+	0,080±0,002	0,075±0,002	0,075±0,001	0,080±0,002
	3+	0,061±0,001	0,063±0,002	0,061	0,061±0,001
	4+	0,053±0,006	0,054±0,003	–	0,053±0,006
	5+	0,049	0,045±0,002	–	0,049
	6+	0,038±0,010	0,040±0,002	–	0,038±0,010
Mn	0	0,130	–	0,145±0,004	0,130
	1+	–	0,095	0,107	0,101±0,006
	2+	0,083±0,002	0,077±0,003	–	0,083±0,002
	3+	0,062±0,002	0,065±0,003	–	0,062±0,002
	4+	0,050±0,004	0,055±0,003	–	0,050±0,004
	5+	–	0,046±0,002	–	0,046±0,002
	6+	–	0,041±0,002	–	0,041±0,002
	7+	0,044±0,002	0,036±0,002	–	0,036±0,008
Fe	0	0,127	–	0,127±0,002	0,127
	1+	–	0,093	0,095±0,001	0,094±0,001
	2+	0,076±0,002	0,075±0,002	0,075	0,076±0,002
	3+	0,062±0,003	0,063±0,002	–	0,062±0,003
	4+	0,058	0,052±0,003	–	0,052±0,003
	5+	–	0,045±0,002	–	0,045±0,002
	6+	–	0,038±0,002	–	0,039±0,002
	7+	–	0,037±0,003	–	0,037±0,003
	8+	–	0,031±0,003	–	0,031±0,003

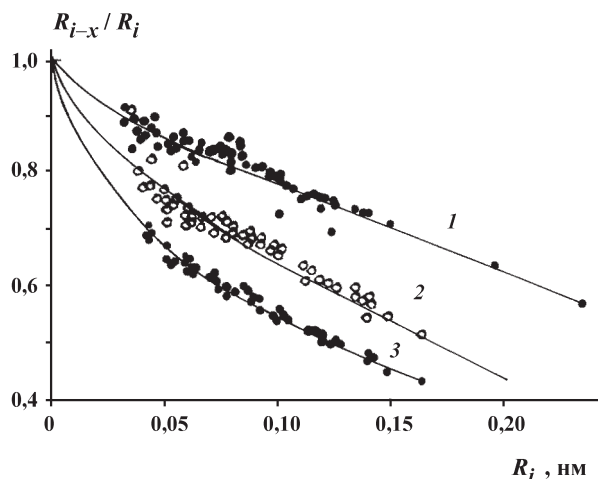


Рис. 2. Зависимость отношения радиусов иона наименьшей валентности к радиусу второго иона в паре при разности зарядов – единица (1), два (2) и три (3) для элементов IV периода системы Менделеева

ко из ионов. Зависимость данного типа может служить для минимизации значений средних кристаллографических ионных радиусов, если это необходимо.

Вторая зависимость связана с потенциалами ионизации. Согласно [6, 7], радиус атома или иона связан для изоэлектронных серий с зарядом ядра простым выражением:

$$R = K/(Z - S),$$

где K – константа, Z – заряд ядра, S – постоянная экранирования (величина меньше единицы). Отсюда следует, что обратная величина ионного радиуса пропорциональна заряду ядра: $1/R$ пропорциональна Z (постоянная экранирования в пределах периода сохраняет свое значение и почти не искажает зависимости в линейных координатах в силу своей малости по сравнению с Z). На рис. 3 представлена построенная на основании табл. 3 в качестве примера зависимость обратного радиуса от заряда ядра для всех валентных состояний элементов VI периода. Как видно, в изоэлектронных рядах точки для всех групп ионов укладываются на прямые, идущие в пределах точности определения радиуса (на левой кривой для представления о точности приведена ошибка определения каждого радиуса этой серии ионов) с примерно одинаковым наклоном. Значения радиуса нестабильных валентных состояний (светлые кружки) лежат в одном ряду со значениями радиусов стабильных валентных состояний (темные кружки), что, в общем, подтверждает правильность расчета кристаллографических ионных радиусов нестабильных валентных состояний. Аналогичные зависимости имеют место и для ионов IV, V и VII периодов Таблицы Менделее-

ва. Зависимость обратного радиуса от заряда ядра также может быть использована для уточнения средних кристаллографических ионных радиусов, если это необходимо для решения каких-либо задач.

Имеется еще одна, даже более интересная зависимость. В [48] показано наличие зависимости между ионизационными потенциалами и радиусами ионов. В [47] для расчета ионных радиусов с помощью ионизационных потенциалов использовано уравнение:

$$r = \text{const}/I^2.$$

В [20] для связи ионизационного потенциала с ионным радиусом использовали дополнительную координату ξ , равную сумме обратных величин числа электронов в отдельных электронных оболочках ионов, и с ее помощью вычислили радиусы ионов в нестабильных валентных состояниях. О связи ионизационного потенциала с ионным радиусом свидетельствует также рис. 3, поскольку заряд ядра по закону Мозли связан непосредственно с потенциалом ионизации [54]:

$$(\nu/R_c)^{1/2} = (Z - S_n)/n,$$

где ν – частота характеристического рентгеновского излучения, R_c – постоянная Ридберга, S_n – постоянная экранирования, учитывающая влияние других электронов, n – главное квантовое число. Левый член этого уравнения соответствует потенциалу ионизации, заряд ядра пропорционален обратному ионному радиусу, поэтому приведенное выше уравнение можно представить следующим образом:

$$I^{1/2} = 1/nR - S_n/n = a/R - b. \quad (6)$$

Получаем простое уравнение, которое можно легко сравнить с экспериментом. В согласии с правилами заполнения электронных оболочек [54] разобьем все ионы на несколько групп: ионы с оболочкой благородного газа, ионы с 18-электронной оболочкой, остальные ионы, которые мы разделим на группы s -, p -, d -элементов и отдельно f -элементов. На рис. 4–7 приведены зависимости корня квадратного из потенциала ионизации от обратного ионного радиуса данного иона для разных групп ионов. Значения потенциалов ионизации взяты из справочников [55, 56].

На рис. 4 представлены зависимости для изоэлектронных групп ионов II–VII периодов с оболочкой предшествующего благородного газа. Как видно, все они представляют собой прямые линии и распадаются на две подсистемы: III–IV и V–VII. В пределах подсистемы коэффициенты уравнения (6) близки. Для

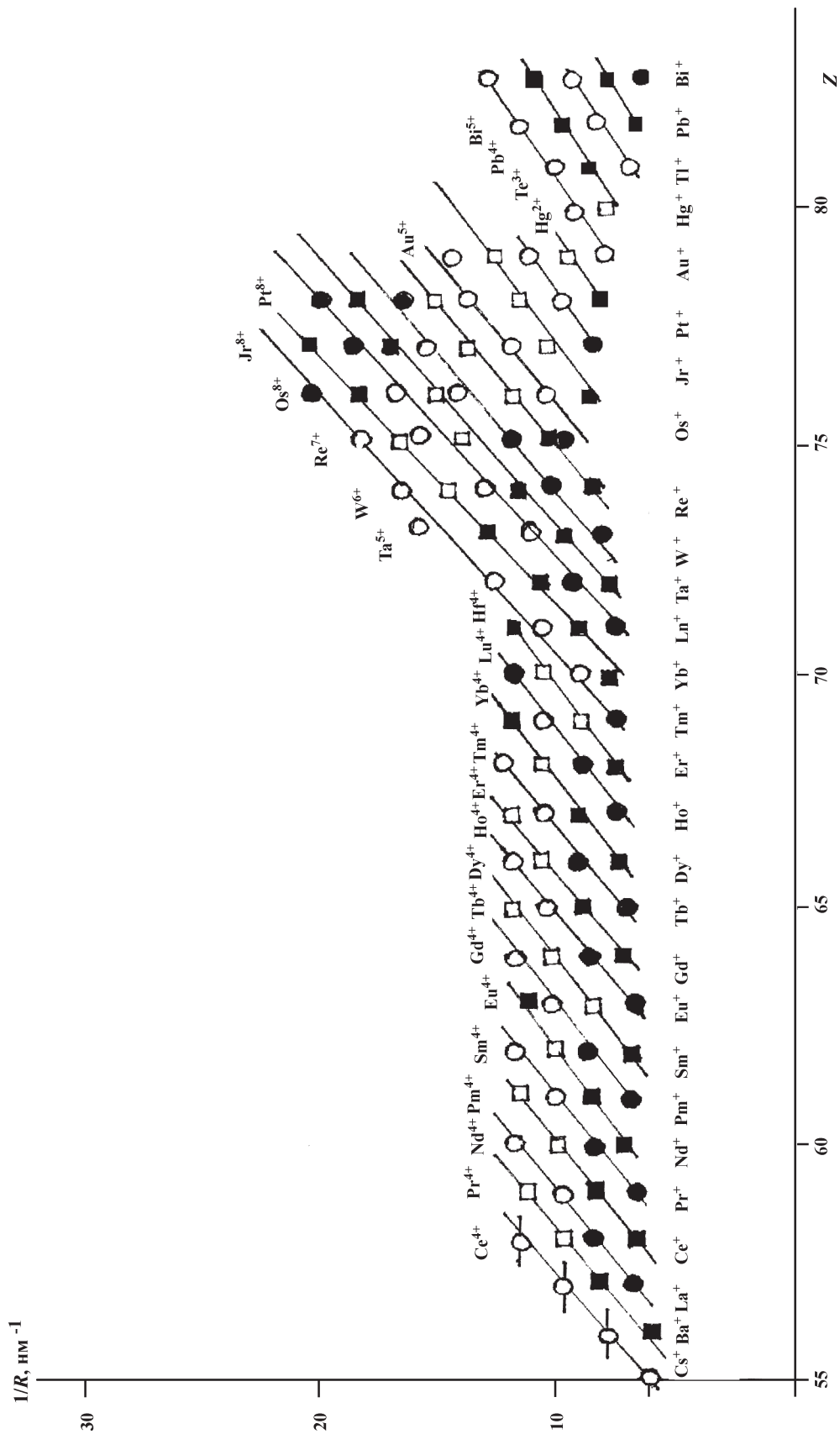


Рис. 2. Зависимость обратного радиуса иона от заряда атомного ядра для элементов VI периода (светлые точки – стабильные валентные состояния, темные – нестабильные)

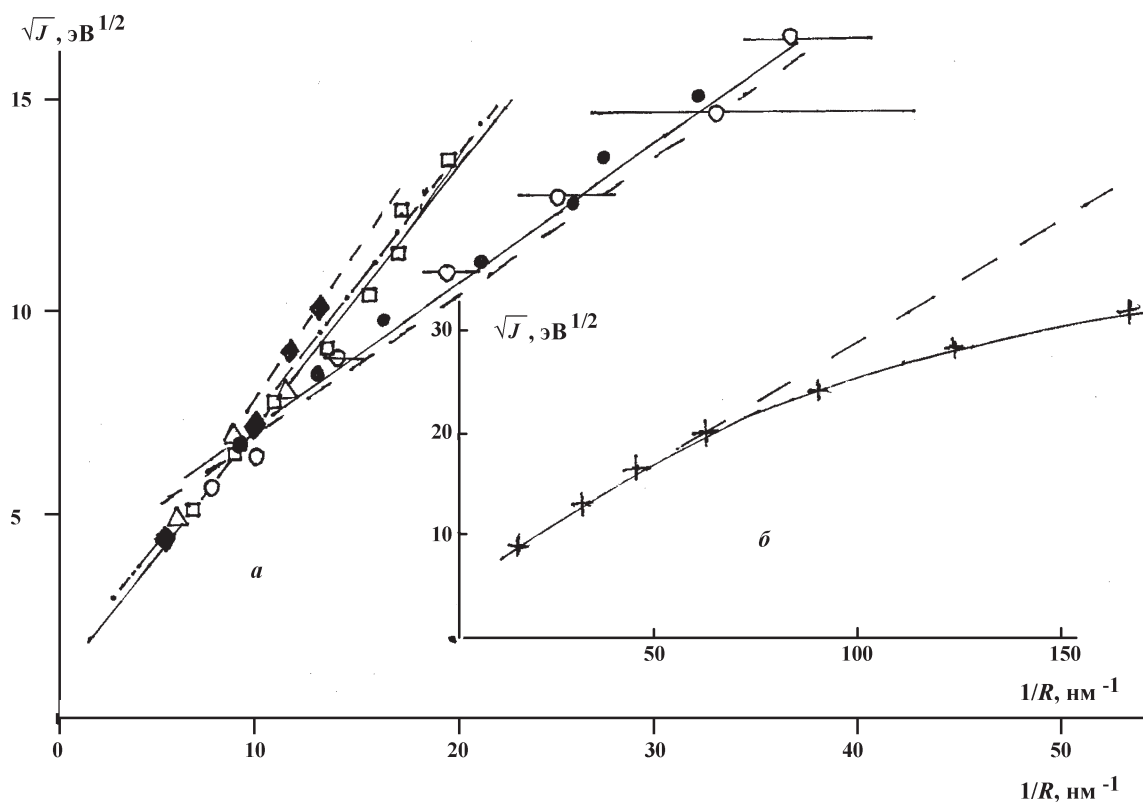


Рис. 3. Зависимость корня квадратного из потенциала ионизации от обратного радиуса иона с оболочкой благородного газа для ионов элементов: *a* – III–VII периоды; *б* – во вставке для элементов II (+) периода

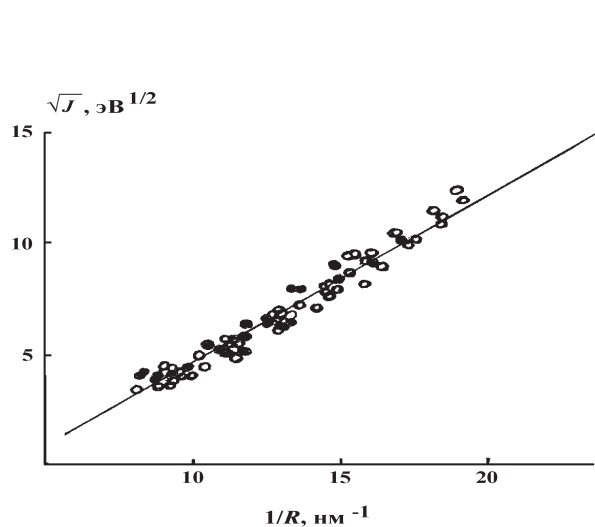


Рис. 4. Зависимость корня квадратного из потенциала ионизации ионов элементов IV периода от обратного радиуса иона (темные точки – стабильные, светлые – нестабильные валентные состояния)

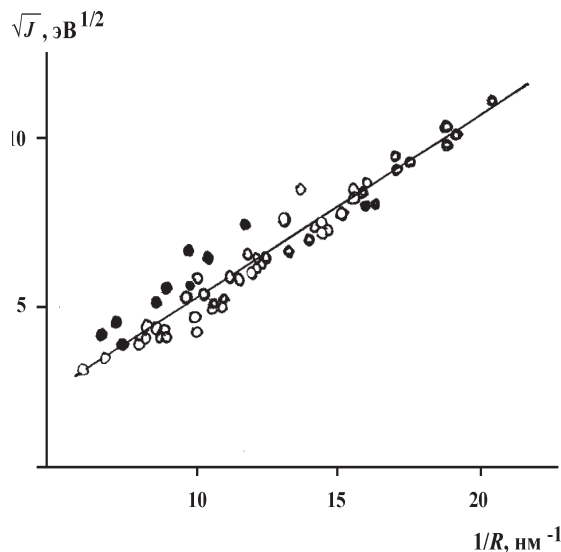


Рис. 5. Зависимость корня квадратного из потенциала ионизации ионов элементов V периода от обратного радиуса иона (темные точки – стабильные, светлые – нестабильные валентные состояния)

Таблица 9

Параметры линейных зависимостей корня квадратного из потенциала ионизации от обратного ионного радиуса

	Период	<i>b</i>	<i>a</i>	σ^2
Ионы с оболочкой благородного газа	III	3,48	0,361	0,27
	IV	3,37	0,373	0,10
	V	0,84	0,635	0,24
	VI	1,12	0,636	0,002
	VII	0,71	0,712	0,03
Ионы с 10- и 18-электронной оболочкой	IV	1,73	0,416	0,23
	V	-3,10	0,649	0,11
	VI	-3,74	1,01	0,07
<i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> -Элементы	IV	-0,374	0,450	0,17
	V	-2,85	0,747	0,25
	VI	-0,243	0,548	0,07
<i>f</i> -Элементы	VI	-3,39	0,929	0,11
	VII	-1,62	0,723	0,22

II периода уравнение (6) не выполняется (не исключено, что ионные радиусы элементов неметаллов занижены). Величины коэффициентов уравнения (6) для этих и последующих групп ионов представлены в табл. 9. Для изоэлектронных серий ионов с заполненной 18-электронной оболочкой уравнение (6) также выполняется, но с другими коэффициентами.

На рис. 4–6 приведены зависимости корня квадратного от обратного радиуса *s*-,*p*-,*d*-элементов для ионов, не относящихся к первым двум группам. Как можно видеть, значения корня квадратного из потенциала ионизации удовлетворительно укладываются на линейную зависимость от обратного ионного радиуса для всех ионов данного периода, не входящих в первые две группы. Удивительно, почему предыдущие исследователи этого не обнаружили. Возможно, это связано с различием операции по определению радиусов ионов нестабильной валентности. Значения этого же параметра для атомов на прямые не укладываются, поэтому использованы только вторые и

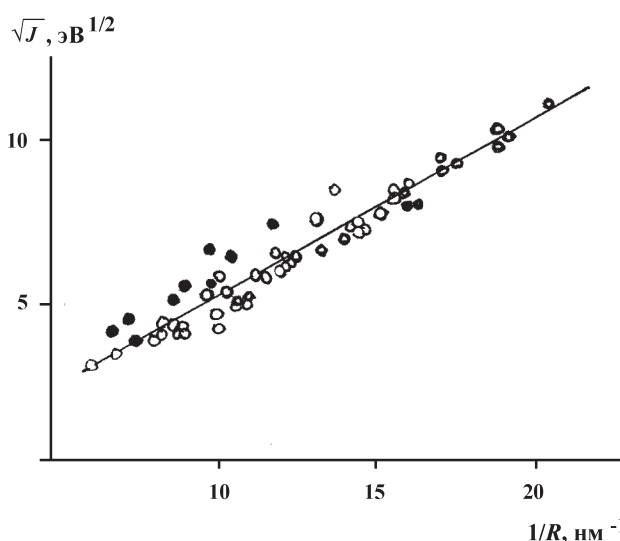


Рис. 6. Зависимость корня квадратного из потенциала ионизации ионов элементов VI периода от обратного радиуса иона (темные точки – стабильные, светлые – нестабильные валентные состояния)

Таблица 10

Расчетные потенциалы ионизации ионов, не приведенные в справочниках [55, 56]

Элемент	Валентное состояние	I , эВ	Элемент	Валентное состояние	I , эВ	Элемент	Валентное состояние	I , эВ
Pr	+4	51,4	At	+2	14,9	Pu	+7	70,9
Nd	+4	56,8	At	+3	22,9	Am	+	11,6
Pm	+4	56,8	At	+4	32,6	Am	+2	19,0
Sm	+4	58,8	At	+5	43,6	Am	+3	34,0
Eu	+4	53,1	At	+6	59,3	Am	+4	38,9
Gd	+4	58,8	At	+7	218	Am	+5	51,8
Tb	+4	65,3	Ac	+	15,9	Am	+6	62,3
Dy	+4	65,3	Pa	+	13,1	Am	+7	70,9
Ho	+4	67,3	Pa	+2	20,8	Cm	+	14,6
Er	+4	67,6	Pa	+3	28,4	Cm	+2	22,3
Tm	+4	65,3	Pa	+4	40,0	Cm	+3	33,1
Yt	+4	60,3	U	+4	42,3	Cm	+4	42,3
Lu	+3	33,4	U	+5	51,7	Cm	+5	55,0
Lu	+4	60,9	Np	+	14,2	Cm	+6	64,3
Hf	+4	47,3	Np	+2	24,5	Bk	+	17,3
W	+6	81,8	Np	+4	42,3	Bk	+3	33,1
Re	+7	101,9	Np	+5	49,0	Bk	+4	42,3
Os	+8	206	Np	+6	62,3	Bk	+5	55,0
Po	+	10,5	Np	+7	115,4	Bk	+6	64,3
Po	+2	17,8	Pu	+	15,9	Cf	+	18,1
Po	+3	25,3	Pu	+2	21,8	Cf	+2	29,9
Po	+4	35,1	Pu	+3	31,5	Cf	+3	35,9
Po	+5	44,8	Pu	+4	43,5	Cf	+4	50,3
Po	+6	172	Pu	+5	51,8	Cf	+5	56,7
At	+	8,9	Pu	+6	62,3	Cf	+6	64,3

более высокие потенциалы ионизации. Следует отметить, что данные по стабильным валентным состояниям (темные точки) практически не отличаются от данных для нестабильных валентных состояний (светлые точки). Конечно, возникает вопрос о самом значении потенциала ионизации в твердом теле. Мы полагаем, что использованные газофазные потенциалы ионизации – вторые и более высокие – мало изменяются при переводе этих элементов в твердое состояние, и вряд ли это изменение заметно на фоне ошибки определения радиуса иона в несколько процентов. Безусловно, некоторое изменение должно быть,

ведь изменение энергии связи электрона на доли процента наблюдается даже при переходе от свободного атома к атому в молекуле, о чем свидетельствует рентгено-электронная спектроскопия.

На рис. 7 приведены данные для f -элементов VI и VII периодов. Видно, что и для этих элементов уравнение (6) выполняется, но с другими параметрами, нежели для s -, p -, d -элементов (табл. 9).

Полученные значения параметров (табл. 9) позволяют рассчитать экспериментально неопределенные значения потенциалов ионизации. Результаты такого расчета для 78 ионов представлены в табл. 10.

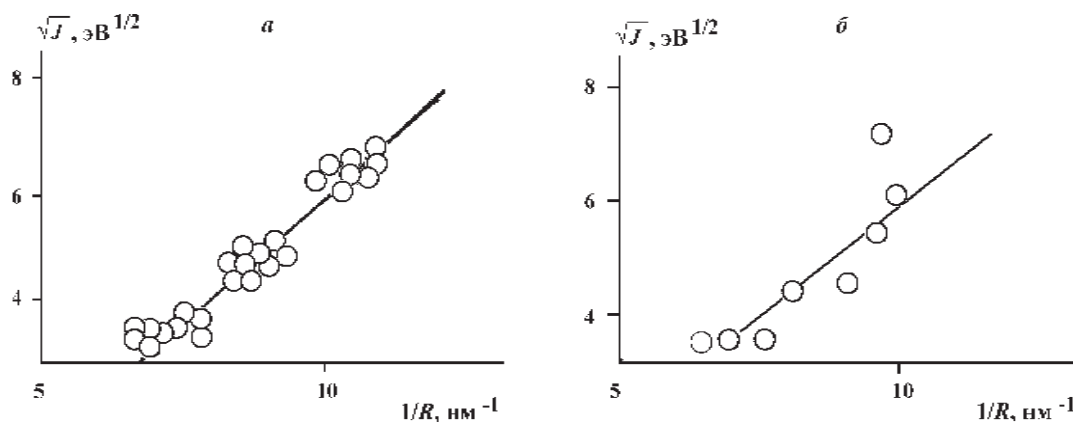


Рис. 7. Зависимость корня квадратного из потенциала ионизации ионов f-элементов VI (а) и VII (б) периодов от обратного радиуса иона

Таким образом, полная таблица ионных радиусов позволяет определять не только кристаллохимические параметры, но и свойства самих атомов – потенциалы ионизации. По-существу, ионные радиусы представляют собой расстояние электрона на орбите от центра атома, т.е. характеристику, соответствующую

планетарной модели атома. Мы считаем, что средние кристаллографические ионные радиусы должны быть штатной характеристикой всех ионов.

Авторы благодарны В.М. Бякову, Ф.С. Джебарову, А.С. Поплавному, В.И. Пупышеву и Н.Ф. Степанову за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sollas A.A. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., 1969. С. 33.
2. Bragg W.L. // Philos. Mag. 1920. **40**. P. 169.
3. Lande F. // Z. Physik. 1920. **1**. P. 191.
4. Wasastjerna J. // Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys.-math. 1923. **38**. P. 22.
5. Goldschmidt V.M. // Trans. Far. Soc. 1929. **25**. P. 255.
6. Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1927. **49**. P. 765.
7. Поллинг Л. Природа химической связи. М., 1947.
8. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1952. **5**. P. 660.
9. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1971.
10. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., 1969.
11. Бацанов С.С. // Ж. структ. хим. 1962. **3**. С. 616.
12. Бацанов С.С. // ДАН СССР. 1978. **238**. С. 95.
13. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. **B-25**. P. 1427; 1970. **B-26**. P. 1046.
14. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. **A-32**. P. 751.
15. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Усп. хим. 1989. **58**. С. 713.
16. Zefirov Yu. V., Zorkii P.M. // Rus. Chem. Rev. 1995. **64**. P. 415.
17. Рябых С.М., Бугаенко Л.Т. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1990. № 2. С. 77.
18. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 315.
19. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 277.
20. Ягода М. Минералогия. 7. Сборник. Прага, 1965.
21. Журавлев Ю.Н. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово, 2003.
22. Kapustinski A.F. // Quart. Rev. 1956. **10**. С. 283.
23. Бацанов С.С. // ЖНХ. 1991. **36**. С. 3015.
24. Bragg W.L. // Philos. Mag. and J.Sci. 1926. **11**. P. 258.
25. Дракин С.И., Шпакова С.Г., Пино Х. дель. Физика молекул. М., 1976. С. 75.
26. Markus Y. // Chem. Rev. 1988. **88**. P. 1475.
27. Wyckoff G. The Structure of Crystals. N.Y., 1924.
28. Wyckoff G. // Crystal Structures. N.Y.; L., 1948.
29. Дракин С.И. // Ж. структ. хим. 1963. **4**. С. 514.
30. Whittaker E.J., Muntus P. // Geoch. Cosmochim. Acta. 1970. **34**. P. 945.
31. Handbook of chem. and phys. 44th ed. Chem. Rubber Pub. Co. 1963. P. 3507; Аллен К.У. Астрофизические величины. М., 1974. С. 440.
32. Пуга П. Химия твердого тела. М., 1972. С. 49.
33. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. М., 1979.
34. Zachariasen W.H. Цит. по: Киттель Л. Введение в физику твердого тела. М., 1963; Zachariasen W.H. Кристаллохимия 5f-элементов / Под ред. Дж. Сиборга. М., С. 623.
35. Peterson J.R., Canningham B.B. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967. **3**. P. 327; Inorg. Nucl. Chem. 1978. **30**. P. 1775.
36. Keller C. The Chemistry of the Transuranium Elements. N.Y.; L., 1971.
37. Templeton D.H., Daubin C.H. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 5237.
38. Бандуркин Г.А., Джурунский Б.Ф., Тананаев И.П. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М., 1984.
39. Физика и химия редкоземельных элементов / Под ред. К. Гхшнейдера и А. Айринга. М., 1982.
40. Кноп О., Carlow J.S. // Can. J. Chem. 1974. **52**. P. 2175.
41. David F. // J. Less-Com. Metals. 1986. **121**. P. 27.
42. Jenkins H.D.B., Thakur K.P. // J. Chem. Educ. 1979. **56**. P. 57.
43. Stokar K. // Helv. Chem. Acta. 1950. **33**. P. 1409.

44. *Lakatos B., Bohus J., Medgyesi Gy.* // Acta Chim. Hung. 1959. **20**. P. 1; **21**. P. 292.
45. *Маракушев А.А.* Записки Всесоюз. минер. общества. М., 1980. С. 1.
46. *Снуро Н.С.* // Труды института галургии. 1949. **21**. С. 262.
47. *Ahrens L.H.* // Geoch. Cosmochim. Acta. 1952. **2**. P. 155; Nature. 1954. **174**. P. 644.
48. *Яцимирский К.Б.* // ЖОрХ. 1953. **23**. С. 180.
49. *Gattow G.* // Z. Anorg. Chem. 1958. **294**. S. 205.
50. *Генов Л.* // ЖОХ. 1959. **29**. С. 689.
51. *Johnson O.* // Chemica Scripta. 1975. **7**. P. 5.
52. *Понов А.И., Конелев Н.С., Кисилев Ю.М.* // ДАН СССР. 1988. **301**. С. 623.
53. Физические свойства элементов / Под ред. Г.В. Самойлова. Ч. 1. М., 1976.
54. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М., 1991.
55. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. М., 1976.
56. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.

Поступила в редакцию 20.09.07

A NEAR TOTAL SYSTEM OF THE AVERAGE IONIC CRYSTALLO-GRAPHIC RADIUS AND THEIR USAGE FOR IONIZATION POTENTIALS DETERMINATION

L.T. Bugaenko, S.M. Ryabykh, A.L. Bugaenko

(Division of Electrochemistry)

It has been suggested a new method of determination of the elements ionic radii in unusual valence. It has been obtained a double-parametric equation from empirical dependance of electron density of element atom in known of atom radius. This equation connects ionic radii of IV-VII periods elements of Mendeleev Periodical system in two valent states. This allows to calculate ion radius which mustnt be determined with X-ray method because of absence of the stable compounds in this valent state. There have been calculated ionic radii for all elements of IV-VII periods in all valent states. It has been constructed a near total system of ion radii dependance of square root out of ionzation potentials from inverse ionic radii. There have been estimated the ionization potentials of 78 elements experimentally undetermined up to now.