

К. ДЕЙ, Д. СЕЛБИН

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ





**M. CLYDE DAY, JR.**

Associate Professor  
of Chemistry Louisiana  
State University  
Baton Rouge, Louisiana

**JOEL SELBIN**

Professor of Chemistry  
Louisiana State University  
Baton Rouge, Louisiana

---

# **THEORETICAL INORGANIC CHEMISTRY**

**SECOND EDITION**

**Reinhold Book Corporation  
New York Amsterdam London**

К. ДЕЙ, Д. СЕЛБИН

---

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ 3-е

Перевод со второго исправленного  
и дополненного издания

канд. хим. наук

Е. К. ИВАНОВОЙ

под общей редакцией

доктора химических наук

профессора

К. В. АСТАХОВА
----------------

Москва · Издательство «Химия» · 1976



540

Д 27

УДК 546

Дей К., Селбин Д.

Д 27 Теоретическая неорганическая химия. Пер. с англ.; под ред. д-ра хим. наук К. В. Астахова. Изд. 3-е, испр. и доп. М., «Химия», 1976. 568 с., 82 табл., 187 рис., список литературы 320 ссылок.

Книга представляет собой руководство по теоретической неорганической химии и охватывает квантовую химию, методы валентных связей и молекулярных орбиталей, периодический закон, теорию химической связи, стереохимию неорганических соединений, теорию кислот и оснований, химию координационных соединений и неводных растворов. Настоящая книга является переводом второго американского издания, исправленного и значительно расширенного.

Книга предназначена для студентов химических факультетов вузов и университетов; она несомненно будет полезна аспирантам и преподавателям высших и средних учебных заведений, а также научным работникам.

Д  $\frac{20502-194}{050 (01)-76}$  3-75

540

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1976 г.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Предисловие авторов ко второму изданию . . . . .	10
Предисловие редактора . . . . .	12
 <b>Глава 1. Происхождение квантовой теории . . . . .</b>	 <b>15</b>
Излучение абсолютно черного тела . . . . .	17
Фотоэлектрический эффект . . . . .	21
Атомные спектры . . . . .	22
Модели атома . . . . .	26
Модель атома Бора . . . . .	28
Развитие теории Бора . . . . .	32
Использованная литература . . . . .	36
Рекомендуемая литература . . . . .	36
Задачи . . . . .	36
 <b>Глава 2. Квантовая механика . . . . .</b>	 <b>37</b>
Волны материи . . . . .	37
Принцип неопределенности . . . . .	39
Волновая природа электрона . . . . .	40
Интерпретация волновой функции . . . . .	41
Нормированные и ортогональные волновые функции . . . . .	43
Волновое уравнение . . . . .	44
Принцип суперпозиции . . . . .	46
Частица в одномерном ящике . . . . .	47
Частица в трехмерном ящике . . . . .	49
Вырождение . . . . .	52
Атом водорода . . . . .	53
Преобразование координат . . . . .	54
Разделение переменных . . . . .	56
Ф-Уравнение . . . . .	58
$\theta$ -Уравнение . . . . .	59
Сферические гармоники . . . . .	60
Радиальное уравнение . . . . .	60
Квантовые состояния . . . . .	60
Спин электрона . . . . .	61
Энергетические состояния атома водорода . . . . .	62
Метод самосогласованного поля . . . . .	64
Волновые функции атома водорода . . . . .	66
Кривые радиального распределения . . . . .	68
Угловая составляющая волновой функции . . . . .	69
Атомные спектры и обозначения термов . . . . .	71



Использованная литература	75
Рекомендуемая литература	75
Задачи	76
<b>Глава 3. Периодическая система элементов</b>	<b>78</b>
Предыстория открытия периодического закона	78
Триады Деберейнера	79
Спираль де Шанкуртуа	80
Закон октав	81
Периодический закон	83
Длинная форма периодической таблицы	86
Основа периодической классификации	88
Периодический закон и электронное строение атома	92
Современные тенденции в построении периодической системы элементов	97
Периодическое сходство элементов	97
Классы элементов	100
Использованная литература	103
Рекомендуемая литература	103
Задачи	103
<b>Глава 4. Периодичность свойств элементов</b>	<b>105</b>
Атомные и ионные радиусы	107
Ковалентные радиусы	108
Ионные радиусы	110
Радиусы по Брэггу-Слейтеру и орбитальные радиусы	114
Периодичность атомных и ионных радиусов	119
Энергии ионизации	123
Закономерности изменения энергий ионизации	124
Энергия сродства к электрону	131
Электроотрицательность	133
Теоретическая шкала электроотрицательностей	137
Связевая электроотрицательность	139
Другие шкалы электроотрицательности	140
Принцип выравнивания электроотрицательностей	141
Эффективный заряд ядра	142
Степень окисления элементов	143
Типичные элементы. Группы IA, IIA, IIB—VIIB	144
Координационные числа и гибридизации у типичных элементов	150
Переходные элементы	151
Внутрирядные переходные элементы	155
Использованная литература	156
Задачи	157
<b>Глава 5. Химическая связь</b>	<b>159</b>
Ионная связь	160
Ковалентная связь	163
Вариационный метод	163
Теория молекулярных орбиталей	168
Теория валентных связей	175
Трехцентровая связь	194
Теория двойного квартета Линнета	197
Принцип Паули	202
Ван-дер-ваальсовы силы	204

Водородная связь . . . . .	206
Использованная литература . . . . .	209
Рекомендуемая литература . . . . .	210
Задачи . . . . .	211
<b>Глава 6. Кристаллическое состояние . . . . .</b>	<b>212</b>
Закон постоянства граничных углов . . . . .	214
Симметрия кристаллов . . . . .	217
Элементы симметрии и операции симметрии . . . . .	227
Стереографические проекции . . . . .	230
Классификация кристаллов по симметрии . . . . .	242
Внутренняя структура . . . . .	242
Пространственная решетка . . . . .	242
Элементарная ячейка . . . . .	245
Четырнадцать решеток Бравэ . . . . .	249
Кристаллографические классы . . . . .	253
Пространственные группы . . . . .	254
Индексы Миллера . . . . .	256
Классификация по типу связи . . . . .	259
Молекулярные кристаллы . . . . .	260
Ионные кристаллы . . . . .	266
Ковалентные кристаллы . . . . .	277
Металлические кристаллы . . . . .	278
Кристаллы со смешанными связями . . . . .	281
Использованная литература . . . . .	285
Рекомендуемая литература . . . . .	285
Задачи . . . . .	285
<b>Глава 7. Стереохимия неорганических соединений . . . . .</b>	<b>288</b>
Экспериментальные методы стереохимии . . . . .	289
Дифракционные методы . . . . .	290
Спектроскопические методы . . . . .	291
Резонансные методы . . . . .	293
Другие физические методы . . . . .	294
Современные стереохимические теории . . . . .	294
Новая теория . . . . .	296
Стереохимические правила для непереходных элементов . . . . .	305
Использованная литература . . . . .	319
Задачи . . . . .	319
<b>Глава 8. Электродвижущие силы . . . . .</b>	<b>321</b>
Уравнение Нернста . . . . .	323
Стандартные электродные потенциалы . . . . .	324
Коэффициент активности . . . . .	325
Определение стандартного электродного потенциала . . . . .	325
Соглашения о знаках . . . . .	327
Окислительные потенциалы . . . . .	328
Э. д. с. полужеек . . . . .	328
Периодичность окислительных потенциалов . . . . .	338
Потенциал электрода . . . . .	341
Применение окислительных потенциалов . . . . .	342
Использованная литература . . . . .	346
Рекомендуемая литература . . . . .	346
Задачи . . . . .	346



<b>Глава 9. Кислоты и основания</b> . . . . .	348
Теории кислот и оснований . . . . .	349
Теория Аррениуса . . . . .	350
Протонная теория . . . . .	352
Теория сольво-систем . . . . .	354
Теория Льюиса . . . . .	355
Теория Усановича . . . . .	358
Жесткие и мягкие кислоты и основания . . . . .	359
Сила льюисовых кислот и оснований . . . . .	360
Классификация льюисовых кислот и оснований . . . . .	360
Факторы, определяющие мягкость или жесткость кислот и оснований . . . . .	363
Применение концепции . . . . .	363
Сила кислот и оснований . . . . .	365
Нивелирующий эффект . . . . .	367
Закономерности изменения силы кислот . . . . .	369
Сила бескислородных кислот . . . . .	369
Сила неорганических кислородсодержащих кислот . . . . .	371
Использованная литература . . . . .	374
Рекомендуемая литература . . . . .	375
Задачи . . . . .	375
<b>Глава 10. Химия координационных соединений I</b> . . . . .	377
Координационная теория Вернера . . . . .	379
Сtereoхимия комплексов Вернера . . . . .	381
Классификация координационных соединений . . . . .	386
Категория I . . . . .	393
Категория II . . . . .	393
Категория III . . . . .	395
Категория IV . . . . .	395
Теория координационной связи . . . . .	396
Модель Сиджвика . . . . .	397
Четыре современные теории . . . . .	398
Теория валентных связей . . . . .	400
Электростатическая теория — теория кристаллического поля . . . . .	408
Теория молекулярных орбиталей . . . . .	423
Модифицированная теория кристаллического поля, или теория поля лигандов . . . . .	433
Использованная литература . . . . .	435
Рекомендуемая литература . . . . .	436
Задачи . . . . .	436
<b>Глава 11. Химия координационных соединений II</b> . . . . .	438
Stereoхимия . . . . .	438
Правильные структуры . . . . .	439
Искажения правильных структур . . . . .	439
Эффект Яна — Теллера . . . . .	440
Сопоставление октаэдрической с квадратно-плоскостной и тетраэдрической конфигурациями . . . . .	443
Линейная координация у ионов с конфигурацией $d^{10}$ . . . . .	446
Ионные радиусы переходных металлов . . . . .	446
Термодинамические свойства . . . . .	449
Термодинамика образования координационной связи . . . . .	450
Факторы, определяющие устойчивость комплексных соединений . . . . .	452
Свойства лигандов, влияющие на устойчивость . . . . .	454
Устойчивость комплексов с ионами металлов категорий IV и объяснение ее по теории кристаллического поля . . . . .	455

Кинетические свойства . . . . .	462
Реакции замещения . . . . .	462
Транс-влияние . . . . .	468
Реакции с переносом электронов . . . . .	469
Магнитные свойства . . . . .	471
Природа магнетизма . . . . .	471
Магнитная восприимчивость и виды магнетизма . . . . .	472
Спектральные свойства . . . . .	483
Правила отбора . . . . .	486
Механизмы нарушения правил отбора . . . . .	487
Ширина и форма полос . . . . .	490
Диаграммы энергетических уровней и спектры <i>d</i> -комплексов . . . . .	491
Использованная литература . . . . .	501
Рекомендуемая литература . . . . .	502
Задачи . . . . .	502

## Глава 12. Неводные растворы . . . . . 505

Классификация растворителей . . . . .	506
Типы реакций . . . . .	507
Реакции обмена . . . . .	507
Кислотно-основные реакции . . . . .	508
Реакции окисления — восстановления . . . . .	508
Реакции сольволиза . . . . .	511
Диэлектрическая проницаемость растворителей . . . . .	512
Коэффициент активности . . . . .	513
Растворимость . . . . .	516
Применение уравнения Борна . . . . .	517
Эмпирическое уравнение для растворимости солей . . . . .	519
Ассоциация ионов . . . . .	520
Теория Бьеррума . . . . .	521
Изучение ассоциации ионов методом электропроводности . . . . .	523
Взаимодействие ион — растворитель . . . . .	524
Ионные пары . . . . .	526
Дифференцирующие растворители . . . . .	528
Числа сольватации (степень сольватации) . . . . .	530
Электропроводность . . . . .	532
Эффект среды . . . . .	534
Первичный эффект среды . . . . .	534
Вторичный эффект среды . . . . .	536
Электродные потенциалы . . . . .	538
Вычисление стандартного электродного потенциала по уравнению Борна . . . . .	541
Константы ионизации слабых кислот . . . . .	542
Измерение pH в неводной среде . . . . .	543
Клешневидные соединения в неводных растворах . . . . .	547
Использованная литература . . . . .	548
Рекомендуемая литература . . . . .	549
Задачи . . . . .	549

Приложение I. Вариационный метод . . . . .	551
Приложение II. Оператор Эрмита . . . . .	553
Приложение III. Оператор Гамильтона . . . . .	554
Приложение IV. Системы обозначений в точечной симметрии . . . . .	556
Предметный указатель . . . . .	560



Быстрое развитие химии, сопровождающееся непрерывным удвоением объема научной литературы через каждые восемь—девять лет, имеет свои положительные и отрицательные стороны. Поскольку научная литература быстро устаревает, авторы вынуждены пересматривать свои книги. Мы также столкнулись с этой проблемой.

Некоторые фундаментальные разделы, рассмотренные в первом издании «Теоретической неорганической химии», не нуждались в существенном изменении, но этого нельзя сказать, например, о главах, посвященных химии координационных соединений и неводных растворов. Несколько неожиданно за истекший период были достигнуты весьма существенные успехи в области периодических свойств элементов. За то же время сравнительно немного новых экспериментальных исследований было посвящено кислотам и основаниям, так как основное внимание исследователей уделялось теоретическому обсуждению достоинств и недостатков кислотно-основной концепции. Главы, посвященные этим темам, детально пересмотрены и дополнены. В новом издании значительно расширен раздел, посвященный химии координационных соединений. Этот материал изложен в двух главах, каждая из которых по объему примерно равна главе первого издания. Фактически все главы, за исключением первой, изменены и дополнены, рассмотрены новые вопросы, приведены новые цифровые данные, в особенности в главе, посвященной стереохимии.

На основании замечаний, полученных нами в течение ряда лет с момента выхода в свет в 1962 г. первого издания «Теоретической неорганической химии», изъята глава, посвященная атомному ядру, как не относящаяся к кругу вопросов неорганической химии. В то же время мы пришли к убеждению в необходимости рассмотреть в этой книге теории кристаллического состояния, которой

в новом издании посвящена глава. Мы получили, кроме того, много предложений добавить задачи в конце каждой главы. С некоторым сомнением мы последовали этому предложению, однако следует отметить, что эти задачи по трудности очень различны. Более того, некоторые из задач могут и не иметь прямого ответа. Задачи подобного типа помещены с целью помочь учащимся понять границы той или иной области знания. Наконец, в книгу введены приложения, в которых рассмотрены некоторые вопросы, необходимые для более глубокого понимания той или иной главы текста; наиболее наглядный пример — сравнение обозначений элементов симметрии по Шенфлису и Герману—Могену.

Университет  
штата Луизиана

М. КЛАЙД ДЕЙ,  
ДЖОЕЛ СЕЛБИН

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

---

Первое издание «Теоретической неорганической химии» Дея и Селбина вышло в 1962 г. Русский перевод его, выпущенный издательством «Химия» в 1969 г., быстро разошелся и издательство выпустило в 1971 г. второе исправленное издание.

Успех этой книги в США побудил авторов подготовить второе издание, которое появилось в 1969 г. Авторы существенно переработали книгу. В новом издании нет главы об атомном ядре, зато есть глава «Кристаллическое состояние», посвященная учению о кристаллах, их морфологии и строению.

По сути дела заново написана четвертая глава о периодичности свойств, существенно изменена седьмая глава, посвященная стереохимии неорганических соединений, и значительно расширено изложение учения о координационных соединениях.

Помимо этого в каждую главу внесены не только исправления, но и добавления, в которых изложены новые воззрения, появившиеся в химии после выпуска первого издания. Весь этот материал отличается новизной, оригинальностью изложения и существенно улучшает текст книги.

В конце каждой главы авторы поместили задачи для самостоятельного решения, которые призваны способствовать углубленному изучению текста и развитию у читателя творческого мышления.

В каждой главе приведена использованная и рекомендуемая литература, причем включены журнальные статьи и книги, появившиеся в годы подготовки второго издания.

Учащиеся химических факультетов университетов, а также химико-технологических высших учебных заведений найдут в книге ответы на наиболее актуальные вопросы неорганической химии, освещенные на современном уровне.

Несмотря на очень хорошее впечатление, которое создается от книги, все же возникает ряд замечаний, которые, видимо, стоит осветить в предисловии, а не в тексте.

Так, при рассмотрении периодической системы, а главным образом при анализе заполнения электронной оболочки атома, авторы, к сожалению, не упоминают замечательных исследований В. М. Клечковского, сформулировавшего и установившего пра-

вила заполнения электронной оболочки атома электронами, которое известно в настоящее время как правило Клечковского. Суть этого правила сводится к следующему. При последовательном заполнении электронной оболочки атома электрон принимает то состояние, которое характеризуется наименьшим возможным значением суммы главного ( $n$ ) и азимутального ( $l$ ) квантовых чисел, т. е.  $n + l$ . В том же случае, если возможны два или больше состояния электрона с одним и тем же значением этой суммы, электрон принимает то состояние, которому соответствует меньшее значение главного квантового числа. Так, девятнадцатый электрон у атома калия принимает состояние  $4s$  ( $n + l = 4 + 0 = 4$ ), а не  $3d$  ( $n + l = 3 + 2 = 5$ ). Аналогичное можно сказать и о всех щелочных элементах. Также двадцать первый электрон у атома скандия принимает состояние  $3d$  ( $n + l = 3 + 2 = 5$ ), а не  $4p$  ( $n + l = 4 + 1 = 5$ ), поскольку состоянию  $3d$  соответствует меньшее значение главного квантового числа. Аналогично у иттрия. На основании именно правила Клечковского в отечественной литературе появилось предположение о том, что ряды лантаноидов и актиноидов следует начинать соответственно с лантана и актиния, а не с церия и тория.

Новая шестая глава «Кристаллическое состояние» в целом очень интересно написана, но недостатком ее следует считать по сути дела отсутствие определения основного понятия «кристалл». Определение его в книге с нашей точки зрения неудовлетворительно (см. примечание к стр. 212).

Рассматривая элементы симметрии, авторы книги не дали определения понятия «центр симметрии», хотя широко его использовали. Для читателя-учащегося мы сочли целесообразным дать это определение, столь существенное в учении о симметрии кристаллов (см. примечание к стр. 218).

Надо добавить, что в отечественной литературе кристаллографическую систему обычно называют сингонией и, в частности, ромбическую сингонию называют орторомбической.

В четвертой главе «Периодические свойства» авторы, разбирая свойства элементов 4 группы периодической системы, обращают внимание на то, что углерод и кремний со степенью окисления  $+II$  не образуют устойчивых соединений. Это неверно, потому что в соединениях  $CO$ ,  $CHCl_3$ ,  $HCN$  и в ряде других углерод имеет степень окисления  $+II$ , а эти соединения нельзя назвать неустойчивыми.

Следуя примеру многих авторов, мы обозначили степени окисления римскими цифрами во избежание путаницы с обозначением заряда атома или иона, которое сделано арабскими цифрами.

В этой же главе авторы, рассматривая азот, приписывают ему возможность образования соединений, в которых он имеет дробную степень окисления, например  $-1/3$  в азид-ионе. Мы не можем согласиться с такой формальной оценкой степени окисления, поскольку она не соответствует данному авторами определению

понятия степени окисления атома в молекуле и предполагает, например в азид-ионе, полную равноценность трех атомов азота. По теории валентных связей электронная формула иона  $N_3^-$  имеет вид :  $\ddot{N} :: N :: \ddot{N} :$ , тогда степени окисления атомов азота в цепи будут соответственно равны  $-I$ ,  $+I$  и  $-I$ . Имея в виду, что атом азота со степенью окисления  $+I$  является преимущественно окислителем, а атом азота со степенью окисления  $-I$  (например, в гидроксиламине или солях гидроксиламмония) проявляет окислительно-восстановительную амфотерность, становится очевидным, что азид-ион должен быть преимущественно окислителем. Это объясняет, почему раствор азиды металла в соляной кислоте является окислителем и, например, растворяет металлическое золото.

В главах, посвященных химии координационных соединений, пришлось несколько уточнить понятие о координационном числе комплексообразователя.

Если иметь в виду некоторую неопределенность в отношении многих понятий химии, таких, как «валентность», «окислительно-восстановительный процесс», «окислительное состояние» атома в молекуле, т. е. его степень окисления, «электроотрицательность атома», то немудрено, что книга отражает эту неопределенность.

Большое разнообразие затронутых авторами вопросов не может не вызвать в ряде случаев некоторую схематичность изложения, но несмотря на это книга является серьезным и чрезвычайно полезным руководством по теоретическим проблемам неорганической химии.

Я, как редактор перевода, а также переводчик не считали целесообразным изменять что-либо в тексте книги, за исключением исправления явных опечаток.

Приношу глубокую благодарность профессору Г. А. Крестову за оказанную помощь в переводе книги, а также М. Н. Суздальцевой за ценные советы и помощь, оказанную в оформлении рукописи.

Москва 1974 г.

К. В. Астахов

---

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ**

---

Одной из наиболее интересных проблем раннего периода развития химии и физики было изучение природы лучистой энергии. На протяжении всего XVIII века большинство физиков считали, что видимый свет состоит из мельчайших частиц, вылетающих из источника света подобно пулям. Эта корпускулярная теория, получившая почти всемирное признание, была предложена в 1675 г. Исааком Ньютоном в его сообщении Королевскому обществу. Однако некоторые ученые не были согласны с этой точкой зрения. Гюйгенс еще до Ньютона предложил волновую теорию света, которую в то время поддержал Гук. Они предположили, что свет имеет колебательный характер, аналогичный характеру волн на поверхности воды. Но получилось так, что одно из наиболее ярких подтверждений волновой теории было использовано тогда для ее дискредитации, и вплоть до XIX века господствовала корпускулярная теория Ньютона.

Во взглядах на природу света очень мало что изменилось к тому времени, когда Томас Юнг в 1800 г. опубликовал свою первую работу, направленную против корпускулярной теории. В ней он показал превосходство волновой теории в объяснении явлений отражения и преломления света. Затем в 1801 г. он объяснил явление интерференции, а с его помощью и существование колец Ньютона, хотя ранее Ньютон сделал то же самое на основании корпускулярной теории. Высказанная Юнгом идея объяснения интерференции была в действительности не совсем новой, так как сам Ньютон использовал ее в теории приливов и отливов. Юнг нашел, что если лучи от источника монохроматического света сфокусировать на две щели в диафрагме так, как показано на рис. 1-1, то на экране, расположенном за щелями, можно наблюдать ряд линий. Положение этих линий легко объяснимо с помощью интерференции, исходя из волновой теории. В результате прохождения лучей через два отверстия за ними распространяются световые волны. Если гребень одной волны совпадает с гребнем другой, то произойдет усиление, дающее яркую линию на экране. Однако когда гребень одной волны совпадает с впадиной другой волны, результатом явится полное ослабление, и поэтому на экране возникнет темная линия. С помощью геометрических расчетов довольно легко



определить, где будут находиться эти линии. Если разность в длинах путей от двух щелей равна целому числу длин волн, то волны совпадут по фазе и наступит усиление; когда же длины путей отличаются на нечетное число полуволн, волны будут находиться в противоположных фазах, и произойдет полное ослабление. Итак, яркую линию на экране можно наблюдать, когда  $n\lambda = d \sin \varphi$ , а темную линию — когда  $(n + 1/2)\lambda = d \sin \varphi$  (где  $n$  — целое число, равное  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$ ).

Казалось бы, что открытия явления интерференции уже было достаточно для того, чтобы восторжествовала волновая теория. И тем не менее, продолжая критиковать корпускулярную теорию, Томас Юнг все же не добился каких-либо значительных успехов,

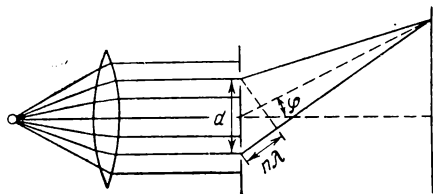


Рис. 1-1. Дифракция монохроматического пучка света двумя узкими щелями.

и вознаграждением ему было осмеяние со стороны его коллег. Затем в 1815 г. Френель вновь исследовал явление интерференции и положил начало математическому обоснованию волновой теории. Его работу не могли опровергнуть сторонники корпускулярной теории излучения, и волновая теория Гюйгенса

была наконец принята более чем через сто лет после смерти ее автора. В течение XIX века было проведено много экспериментальных работ по изучению природы света, и все они так или иначе подтверждали правильность волновой теории. Таким образом, к началу XX века в научном мире считалось твердо установленным, что свет имеет волновую природу, точно так же, как за сто лет до этого мало кто сомневался в его корпускулярном характере.

К концу XIX века среди физиков царил убежденность, что теория завершена. Казалось, что с позиций классической механики и электродинамики можно объяснить все наблюдаемые явления, и поэтому не было новых объектов, требующих изучения. Затем неожиданно были сделаны экспериментальные открытия огромной важности. Между 1895 и 1898 годами Рентген открыл X-лучи, Беккерель — явление радиоактивности и Томсон — электрон.

Вместе с этими открытиями пришло и понимание природы электромагнитного излучения. Начиная с излучения *абсолютно черного тела*, было накоплено большое число экспериментальных фактов, которые нельзя было объяснить на основе волновой теории. Это привело к разработке новой так называемой квантовой теории, которая сейчас проникла фактически во все области физики и химии.

## ИЗЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА

Если тело нагрето, оно излучает. Тепловое излучение, так же как и видимый свет, является одним из видов электромагнитных волн. Однако оно обычно состоит из волн с большей длиной и, следовательно, с меньшей энергией, чем видимый свет. Было замечено, что энергия излучения от нагретого тела распределяется по непрерывному спектру, зависящему от температуры тела. При низких температурах спектр состоит в основном из излучения с низкой энергией, т. е. расположен в инфракрасной области. Однако при повышении температуры спектр смещается в область, отвечающую более высоким энергиям. Это легко заметить, так как излучение нагретого тела лежит в видимой области спектра. Сначала тело становится красным, а при повышении температуры — белым, например таким, как нити в лампах накаливания.

Для исследования теплового излучения очень удобно пользоваться системой, называемой абсолютно черным телом. Когда излучение падает на поверхность, часть его отражается, а часть поглощается. Поглощательная способность поверхности определяется той частью падающего света, которая поглощается, а абсолютно черным телом называют тело, поглощательная способность которого равна единице. Другими словами, оно поглощает весь падающий на него свет. Было показано, что отношение *лучеиспускательной способности*  $E$  к поглощательной способности  $A$  при данной температуре — величина постоянная (закон Кирхгофа), т. е.

$$E/A = \text{const} = E_0$$

где  $E_0$  — общая лучеиспускательная способность абсолютно черного тела.

Поглощательная способность абсолютно черного тела по определению равна единице ( $A_0 = 1$ ), поэтому  $E = AE_0$ . Из того, что  $A$  для любой поверхности, кроме абсолютно черного тела, всегда меньше единицы, следует, что никакая поверхность не может излучать сильнее, чем абсолютно черное тело. Таким образом, абсолютно черное тело является наиболее эффективным как поглотителем, так и излучателем световой энергии.

Моделью абсолютно черного тела обычно служит полость, хорошо изолированная стенками из непрозрачного материала с небольшим отверстием в одной из стенок. Например, часто используют длинную трубку, которую нагревают электрическим током, пропуская его по намотанной на трубку проволоке. Излучение можно наблюдать через маленькое отверстие в одной из стенок. Если температура этой трубки поддерживается постоянной, то источник излучения называют *изотермическим*.

В 1859 г. Кирхгоф пришел к выводу, что если температура стенок и содержимого полости поддерживается неизменной, то поток излучения в каком-либо направлении должен быть таким же, как и в любом другом направлении; кроме того, он должен быть

одним и тем же в любой точке источника и не зависеть от материала стенок. Если бы это было не так, то нарушался бы второй закон термодинамики.

Проблеме излучения абсолютно черного тела в конце XIX века посвящалось значительное число работ. Еще в 1879 г. Стефан получил эмпирическую зависимость для лучеиспускательной способности единицы поверхности

$$E = k_{\text{и}} \sigma T^4 \quad (1-1)$$

где  $k_{\text{и}}$  — коэффициент излучения поверхности, определяемый отношением  $E/E_0$ ;  $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Следовательно, для абсолютно черного тела коэффициент излучения равен единице.

Проблемой, представлявшей в то время значительный интерес, было распределение энергии в спектре излучения в зависимости от длины волны и температуры. Здесь интересным является монохроматическая лучеиспускательная способность  $E_{\lambda} d\lambda$  — излучаемая энергия, соответствующая интервалу длин волны от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ . Прежде чем распределение энергии для абсолютно черного тела было изучено экспериментально, делались попытки теоретического расчета вида кривой распределения энергии в спектре излучения как функции длины волны. Вин использовал классические методы термодинамики и получил уравнение для  $E_{\lambda}$ :

$$E_{\lambda} = \frac{a}{\lambda^5} f(\lambda T) \quad (1-2)$$

где  $a$  — постоянная;  $f(\lambda T)$  — некоторая функция длины волны и абсолютной температуры.

Для того чтобы определить вид функции  $f(\lambda T)$ , необходимо было рассмотреть механизм излучения. Так как Кирхгоф показал, что природа стенок, а следовательно, и излучателя в изотермическом источнике не имеет никакого значения, можно было избрать любую разумную модель. Вин выбрал осцилляторы молекулярного размера и применил к ним законы классической электромагнитной теории. В результате он вывел уравнение

$$E_{\lambda} = \frac{a}{\lambda^5} e^{-b/\lambda T} \quad (1-3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные.

Позднее было показано, что кривые распределения, рассчитанные по уравнению Вина, очень хорошо совпадают с экспериментальными кривыми в области высоких энергий (малых длин волн), однако правильного описания во всей области спектра уравнение Вина не дает. Другая теоретическая попытка определить закон распределения энергии была предпринята в 1900 г. Рэлеем, который применил классический принцип равного распределения энергии по степеням свободы. В результате было получено уравнение, называемое уравнением Рэлея—Джинса:

$$E_{\lambda} = 2\pi k T / c \lambda^4 \quad (1-4)$$

Оказалось, что это уравнение удовлетворительно описывает наблюдаемое спектральное распределение в области низких энергий (больших длин волн), но в области высоких энергий оно даже приближенно не соответствует опытным данным. В 1899 г. Луммер и Принсгейм провели экспериментальную проверку распределения энергии излучения абсолютно черного тела при различных температурах (рис. 1-2). Как видно из рис. 1-3, уравнение Вина дает прекрасное совпадение с экспериментом в области малых длин волн, а уравнение Рэлея—Джинса оказывается приблизительно верным в области очень больших длин волн. Однако ни одно из уравнений не согласуется с экспериментальными кривыми во всей области спектра.

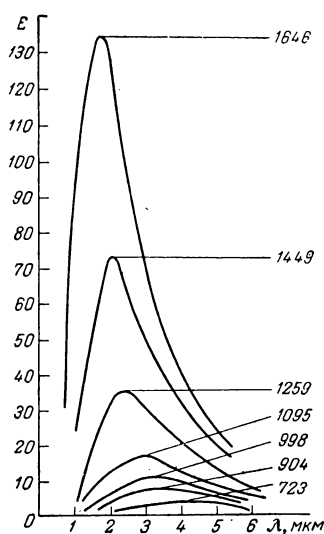


Рис. 1-2. Энергетический спектр излучения ( $E$  в условных единицах) абсолютно черного тела при различных температурах (числа на кривых,  $^{\circ}\text{C}$ ).

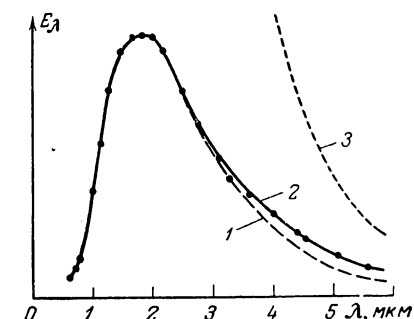


Рис. 1-3. Сопоставление экспериментальных данных (точки) с расчетными (кривые):

1 — по Вину; 2 — по Планку; 3 — по Рэлею — Джинсу.

Для того чтобы описать весь экспериментальный спектр излучения абсолютно черного тела, была предложена эмпирическая формула, соответствующая опытным данным от  $\lambda \rightarrow 0$  до  $\lambda \rightarrow \infty$ , из которой при определенных значениях коэффициентов можно получить уравнение Вина, а также уравнение Рэлея—Джинса. Макс Планк не собирался искать эмпирическое уравнение, когда он пришел к возможно наиболее революционной гипотезе нашей эпохи [1]. Так же как и Вин, Планк имел возможность выбрать любой подходящий тип излучателя энергии. Это должна была быть система, способная испускать и поглощать излучение; и одной из простейших для расчета оказалась система простых гармонических осцилляторов. В соответствии с классической теорией, осциллятор должен получать и излучать энергию непрерывно. Но для того чтобы найти формулу, которая согласовывалась бы с эксперимен-

тально найденным спектром абсолютно черного излучателя, Планк предположил, что такой осциллятор должен получать энергию не непрерывно, как этого требовала классическая теория, а дискретными порциями. Эти порции должны быть кратными фундаментальной энергетической единице  $\epsilon_0$ , т. е.  $0, \epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0$ .

Используя это предположение, Планк получил уравнение для монохроматической лучеиспускательной способности абсолютно черного тела

$$E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \frac{\epsilon_0}{\exp(\epsilon_0/kT) - 1} \quad (1-5)$$

где  $c$  — скорость света;  $k$  — постоянная Больцмана.

Поскольку уравнение (1-2) обосновано термодинамически и поэтому верно по существу, уравнение закона распределения Планка должно обязательно содержать температуру в сочетании  $\lambda T$ , но, имея в виду, что  $\lambda = c/\nu$ , приемлемыми являются также сочетания  $T/\nu$  или  $\nu/T$ . Следовательно, из уравнения (1-5) видно, что квант энергии  $\epsilon_0$  должен быть пропорционален  $1/\lambda$  или, что то же самое,  $\nu$ , т. е.  $\epsilon_0 = h\nu$ , где  $h$  — новая постоянная, называемая *постоянной Планка*. Значение  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. После подстановки выражения для  $\epsilon_0$  закон распределения Планка принимает вид

$$E_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} \quad (1-6)$$

В то время как на основании законов распределения энергии излучения абсолютно черного тела, выведенных из классических концепций, никак нельзя объяснить экспериментальные данные во всей области спектра, квантовая гипотеза Планка успешно разрешила эту задачу. На рис. 1-3 сравниваются кривые распределения по Вину (1), Планку (2) и Рэлею—Джинсу (3) с экспериментальными данными (точки). Из рисунка видно, что только теоретическая кривая Планка в точности совпадает с экспериментальными данными. Гипотеза Планка не включала в себя никакого развития классических идей, а скорее являлась полным отходом от господствовавших в то время представлений. В противоположность классическому взгляду, состоящему в том, что осциллятор может поглощать и излучать энергию непрерывно в интервале длин волн от нуля до бесконечности, Планк предположил, что энергия должна излучаться и поглощаться только дискретными порциями (квантами). Это значит, что любая система, способная к лучеиспусканию, должна обладать рядом энергетических состояний, и излучение может происходить тогда, когда система переходит из одного энергетического состояния в другое. Промежуточных между ними энергетических состояний не существует, т. е. может существовать осциллятор с энергией  $2h\nu$ , но не существует осциллятор с энергией  $1,7h\nu$ .

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В 1905 г. Эйнштейн высказал предположение о том, что идея о квантовании должна быть применена не только к процессам лучеиспускания и лучепоглощения, но и к излучению как таковому. Это значит, что электромагнитное излучение состоит из частиц, называемых сейчас *фотонами*, имеющих энергию  $h\nu$  и распространяющихся в пространстве со скоростью света. Такое радикальное изменение во взглядах, которое было предложено вначале Планком, а потом Эйнштейном, не могло быть принято без основательного экспериментального доказательства, подтверждающего эти новые идеи. Экспериментальное доказательство было получено, и тогда квантовую теорию стало невозможно опровергнуть.

Удовлетворительное объяснение Эйнштейном фотоэлектрического эффекта было одним из триумфов квантовой теории [2]. Еще в 1887 г. Герц нашел, что если ультрафиолетовые лучи сфокусировать на металличе-

скую поверхность, то она заряжается положительно. Это, конечно, означает, что отрицательный заряд каким-то образом удаляется. Затем вскоре после открытия электрона было показано, что этот заряд уносится электронами, и экспериментально были установлены энергия и число электронов, испускаемых металлической поверхностью. Когда эти величины получены в контролируемых условиях, возникает очень серьезная проблема в отношении их интерпретации. В соответствии с классической электромагнитной теорией энергия испускаемого электрона должна увеличиваться с повышением интенсивности света. Кроме того, можно было бы ожидать, что если позволить свету падать на поверхность достаточно долго, то электроны будут вылетать независимо от частоты падающего света. Однако на опыте наблюдалось прямо противоположное. Повышение интенсивности света совсем не увеличивало энергию электронов, но зато вызывало возрастание числа вылетающих электронов, да к тому же было замечено, что если частота падающего света не превышала некоторой величины, то электроны не вылетали вовсе, причем независимо от того, как долго освещалась данная поверхность.

Рис. 1-4 показывает, что для каждой из интенсивностей света  $I_1$  и  $I_2$  получается свой определенный предельный ток  $i$ , если положительный потенциал накладывается на анод. Однако если потенциал понижается до нуля, а затем становится отрицательным, то в конечном счете достигается точка, в которой и ток падает до нуля.

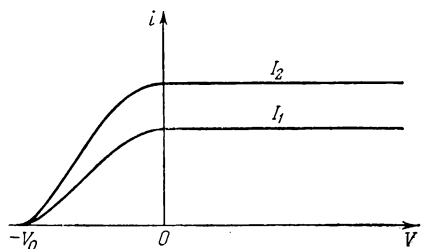


Рис. 1-4. Изменение фотоэлектрического тока в зависимости от потенциала, накладываемого на анод, и интенсивности падающего монохроматического пучка света.



Было найдено, что для света с данной длиной волны независимо от интенсивности ток падает до нуля в определенной точке  $V_0$ . Таким образом, видно, что число фотоэлектронов, вылетающих из поверхности в единицу времени, прямо пропорционально интенсивности света, но потенциал торможения  $V_0$  не зависит от интенсивности. Эти наблюдения абсолютно не соответствуют предсказаниям классической теории.

Классическая теория не смогла объяснить экспериментальные закономерности фотоэффекта. Эйнштейн же с большим успехом воспользовался квантовой гипотезой Планка. В соответствии с квантовой теорией, при падении на поверхность металла фотон передает свою энергию электрону поверхности. Электрон вылетает с кинетической энергией, равной энергии падающего фотона за вычетом энергии, необходимой для отрыва его от поверхности. Так как энергия фотона равна  $h\nu$ , выражение для энергии фотоэлектрона имеет вид

$$E_{\text{ф.э}} = 1/2mv^2 = h\nu - A \quad (1-7)$$

При таком объяснении кривые на рис. 1-4 становятся вполне понятными. Если энергия падающего фотона больше  $A$ , фотоэлектрон будет вылетать, а отрицательный потенциал, необходимый для остановки такого фотоэлектрона, будет равен  $V_0$ . Когда интенсивность света повышается, например, от  $I_1$  до  $I_2$ , наблюдаемый предельный ток  $i$  возрастает, так как поверхность бомбардируется большим числом фотонов, что приводит к вылету большего числа фотоэлектронов. Если энергия падающего фотона меньше  $A$ , фотоэлектроны вылетать не будут. Это верно всегда и вне всякой зависимости от интенсивности или длительности облучения поверхности потому, что электрон не получает от единичного фотона энергии, достаточной для вылета.

## АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

В то самое время, когда внимание ученых было сконцентрировано на проблеме излучения абсолютно черного тела, нечто похожее происходило и в области изучения атомных спектров. Было найдено, что, например, при пропускании электрического разряда в многоатомном газе испускается свет. Исследование этого света с помощью призмленного спектрометра или спектрометра с дифракционной решеткой показало, что образуются серии ярких линий с определенными длинами волн, которые оказались характерными для каждого данного элемента. Для легкого элемента, такого, как водород, линейчатый спектр довольно простой, что видно из рис. 1-5. Однако для более тяжелых элементов спектр значительно сложнее.

В течение первых лет XIX века было накоплено большое число спектральных данных, и, как это обычно бывает, на практике ученые стремились прежде всего получить эмпирическую зависи-

мость для характеристики последовательности линий. Было ясно, что расположение линий не случайно, а следует какому-то закону. Еще в 1883 г. Ливинг и Дьюар показали, что в спектрах щелочных и щелочноземельных металлов отсутствует несколько возможных серий. Хотя они и не смогли вывести общего эмпирического уравнения, тем не менее они выделили различные повторяющиеся группы

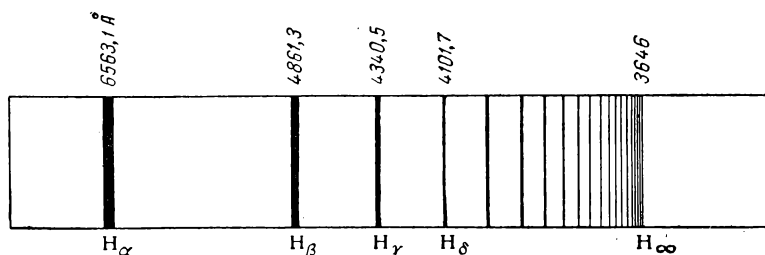


Рис. 1-5. Спектральные линии атома водорода в видимой области.

линий, которые были либо *резкими*, либо *диффузными*, и определили связь между этими группами. Затем в 1885 г. Бальмер получил уравнение, которое связало девять линий спектра водорода, известных в то время и названных серияй Бальмера:

$$\lambda = \lambda_0 [m^2/(m^2 - 4)] \quad (1-8)$$

где  $\lambda_0$  — постоянная, равная 3646 Å;  $m$  — целое число, которое может принимать только значения 3, 4, 5, ...,  $\infty$ .

Совпадение между наблюдаемыми значениями линий водорода и их значениями, вычисленными по формуле Бальмера, оказалось очень хорошим.

Обычно в подобные уравнения вместо длины волны входит так называемое волновое число  $\bar{\nu}$ . Частота колебаний равна  $\nu = c/\lambda$  и представляет собой число колебаний в 1 с, а волновое число \* равно  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , т. е. оно равно числу волн, укладывающихся на 1 см. После замены  $\lambda$  на волновое число уравнение Бальмера приобретает более привычную форму:

$$\bar{\nu} = R (1/2^2 - 1/m^2) \quad (1-9)$$

В общем виде оно может быть записано как

$$\bar{\nu} = R (1/a^2 - 1/m^2) \quad (1-10)$$

где  $R$  — постоянная, известная под названием *постоянной Ридберга*;  $a$  — постоянная, зависящая от частной спектральной серии;  $m$  — переменное целое число, то же, что и в уравнении (1-8).

\* Волновое число  $k = 2\pi/\lambda$ , но в спектроскопии часто им называют величину, обратную длине волны, т. е.  $\bar{\nu} = 1/\lambda = k/2\pi$ . (Прим. ред.)

Было найдено, что постоянная Ридберга неизменна для данного элемента и очень мало меняется от элемента к элементу. Различие в ее значениях определяется атомным весом элемента; так, для водорода эта величина ( $R_{\text{H}}^{\infty}$ ) имеет значение  $109\,677,58\text{ см}^{-1}$ .

В то время, когда была открыта серия Бальмера, единственной известной частью спектра была видимая область. Сейчас известно, что она представляет очень малую область всего спектра, ограниченную длинами волн от  $4000$  до  $8000\text{ Å}$ , как это можно видеть на рис. 1-6. Таким образом, после открытия серии Бальмера уже не было ничего удивительного в том, что в спектре водорода постепенно были идентифицированы другие серии такого же типа.

*Серия Лаймана* была найдена в ультрафиолетовой области, а *серии Пашена, Брэккетта и Пфунда* были открыты в инфракрасной области. Форма уравнений, описывающих каждую серию, аналогична форме уравнения Бальмера, единственным отличием является значение параметра  $a$  и минимальное значение параметра  $m$  в уравнении (1-10). Значение  $a = 1$  соответствует серии Лаймана, а сериям Пашена, Брэккетта и Пфунда отвечают значения  $3, 4$  и  $5$  соответственно.

Вскоре после открытия формулы Бальмера Ридбергу удалось найти уравнение более общего характера. В 1890 г. он показал, что большое число наблюдаемых серий может быть описано формулой

$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_{\infty} - R/(n + b)^2 \quad (1-11)$$

где  $\bar{\nu}_{\infty}$  и  $b$  — постоянные, различные для разных серий;  $n$  — параметр, который может принимать последовательные целочисленные значения.

Это означает, что волновое число каждой спектральной линии может быть представлено в виде разности двух термов, один из которых постоянен. В данном случае  $\bar{\nu}_{\infty}$  — постоянный терм. Следуя работе Ливинга и Дьюара, Ридберг классифицировал большое число серий в спектрах более сложных элементов, например щелочных металлов. Он нашел, что есть серии, которые имеют очень резкие линии, и серии, у которых линии диффузные. Кроме того, Ридберг отметил также тип серий, у которых линии обладают наибольшей по сравнению с другими сериями яркостью; он назвал их *главными сериями*. Имеется и еще один тип, названный фундаментальными сериями. Эти серии связаны формулой типа

$$\bar{\nu} = \frac{R}{(m + a)^2} - \frac{R}{(n + b)^2} \quad (1-12)$$

где  $m = 1$  для главной серии,  $2$  для резкой и диффузной и  $3$  для фундаментальной.

Для обозначения названных выше серий используют символы  $S, P, D$  и  $F$ .

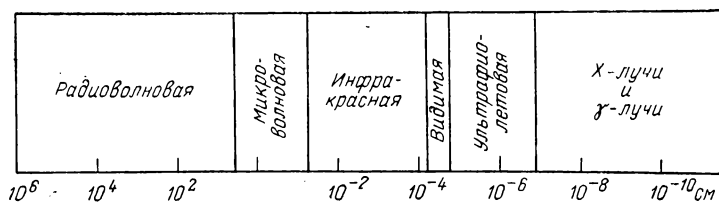


Рис. 1-6. Деление электромагнитного спектра.

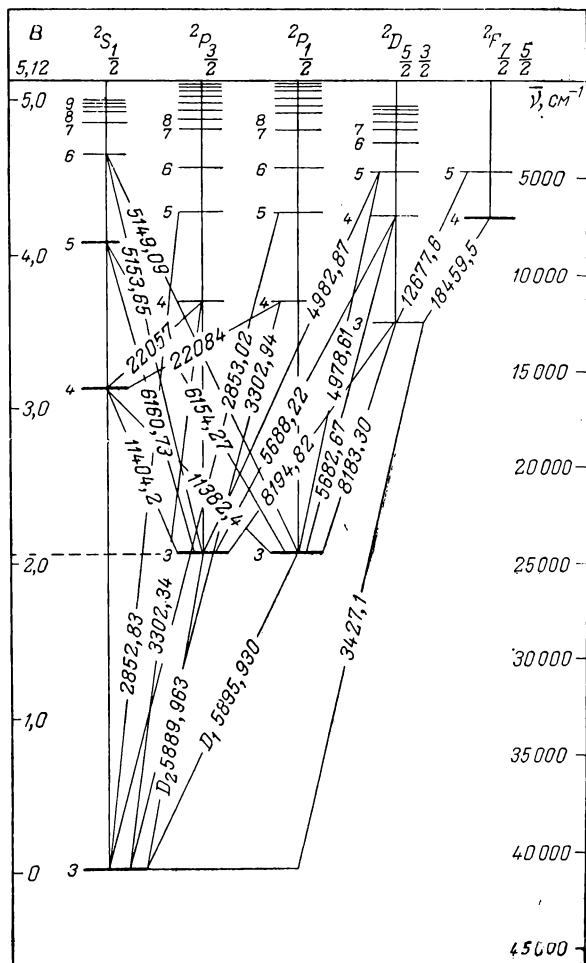


Рис. 1-7. Диаграмма энергетических уровней для натрия (длины волн различных переходов приведены на соответствующих линиях в  $\text{\AA}$ ).

Суммируя изложенное, можно записать:

$$\text{Главная серия: } \bar{\nu} = \frac{R}{(1+S)^2} - \frac{R}{(n+P)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{Резкая серия: } \bar{\nu} = \frac{R}{(2+P)^2} - \frac{R}{(n+S)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{Диффузная серия: } \bar{\nu} = \frac{R}{(2+P)^2} - \frac{R}{(n+D)^2}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{Фундаментальная серия: } \bar{\nu} = \frac{R}{(3+D)^2} - \frac{R}{(n+F)^2}, \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

На рис. 1-7 показана диаграмма части спектра атомного натрия и приведены примеры переходов, осуществляющихся с  $P$ -уровней на  $S$ -уровень (главная серия), с  $S$ -уровня на  $P$ -уровень (резкая серия) и с  $D$ -уровня на  $P$ -уровень (диффузная серия).

## МОДЕЛИ АТОМА

Хотя ранние работы по изучению атомных спектров и были шагом вперед, они тем не менее носили эмпирический характер. По большей части эти работы ограничивались классификацией и корреляцией наблюдаемых данных с помощью эмпирических соотношений, но совсем не объясняли механизма возникновения спектральных линий. Естественно было предположить, что спектральные серии обусловлены испусканием атомами, но как образуются такие линии вряд ли стоило обсуждать, так как не существовало удовлетворительной теории строения атома.

Было открыто, что при радиоактивном распаде атомы испускают как положительные, так и отрицательные частицы. Наряду с другими фактами это ясно показывало, что в состав атома должны каким-то образом входить эти частицы. Естественно, возникли вопросы о том, сколько тех и других частиц существует в данном атоме, и о том, как они расположены. Ответом на эти вопросы могла стать только такая модель атома, которая наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными.

На основании опытных данных, известных в то время, Дж. Дж. Томсон предложил свою модель атома, в которой положительный заряд равномерно распределен по сфере диаметром около  $10^{-8}$  см. В эту сферу внедрены электроны, находящиеся в равновесных положениях; они могут при возбуждении колебаться около этих равновесных положений. Несмотря на грубое приближение, каким такая модель может показаться сегодня, она имела некоторое значение в объяснении факта существования спектральных линий. Тем не менее и она не объясняла некоторых важных явлений. Одной из наиболее значительных трудностей было объяснение рассеяния альфа-частиц.

Среди продуктов радиоактивного распада часто встречаются *альфа-частицы*, которые, как было показано, есть не что иное, как

дважды ионизированные атомы гелия. Одним из способов наблюдения таких частиц служат сцинтилляции, которые вызываются частицами на флуоресцирующем экране, покрытом, например, сульфидом цинка. Если пучок альфа-частиц ударяется о флуоресцирующий экран, то на нем наблюдается изображение поперечного сечения пучка. Однако когда между источником и экраном помещают тонкую пленку, например золотую фольгу, то изображение увеличивается в размерах и становится несколько размытым. Происходит это потому, что атомы фольги состоят из определенным образом расположенных электрически заряженных частиц и альфа-частицы также заряжены, т. е. из-за рассеяния падающих частиц атомами фольги. При этом возникает вопрос, как данное распределение зарядов в атоме влияет на рассеяние падающих альфа-частиц. Используя свою модель атома, Томсон вывел выражение для среднего отклонения частиц [3]. Этот расчет вместе с вычислениями Резерфорда и опытами Гейгера показал, что для модели атома Томсона вероятность рассеяния альфа-частиц под большими углами близка к нулю. Однако Гейгер и Марсден экспериментально доказали [4], что приблизительно 1 из 8000 падающих на золотую фольгу альфа-частиц отклоняется на угол больше  $90^\circ$ . Это не соответствовало модели Томсона, которая предполагала отклонения только на малые углы.

Для разрешения этой проблемы Резерфорд предложил новую модель атома [5], в которой положительный заряд сконцентрирован в небольшом объеме в центре атома, а электроны движутся вокруг центра положительного заряда по различным орбитам, как планеты в солнечной системе. Эта модель была лучше модели Томсона, так как предполагала такое распределение положительного и отрицательного зарядов в атоме, которое соответствовало наблюдаемому рассеянию альфа-частиц. По модели Резерфорда, электроны должны двигаться, так как в противном случае произошло бы сближение противоположно заряженных электронов и ядер. Однако если предположить, что электроны движутся вокруг ядра, то возникает следующая проблема. При движении электронов вокруг ядра они в соответствии с законами электромагнитной теории должны излучать энергию. Ввиду того, что единственным источником непрерывного пополнения энергии данной системы может быть только сам атом, электрон должен в конце концов упасть на ядро, т. е., по сути дела, остановиться. Так как нет никаких доказательств того, что атомы исчезают, необходимо сделать вывод, что модель Резерфорда не является абсолютно верной.

Проблемы, существовавшие в то время в теории строения атома, не были проблемами, касающимися исключительно расположения электронов и ядра в атоме. Следовало еще выяснить, как атом может дать дискретный спектр, если этот спектр испускается атомом как таковым. Ни Томсон, ни Резерфорд не могли дать удовлетворительного ответа на этот вопрос. Важный вклад был сделан в 1907 г. Конвэем, который впервые попытался объяснить это явление на



основе квантовых идей. Не используя никакой атомной модели, Конвэй сделал заключение о том, что атом испускает энергию, соответствующую спектральной линии, и что появление полного спектра объясняется очень большим числом атомов, в каждом из которых один электрон находится в возбужденном состоянии.

## МОДЕЛЬ АТОМА БОРА

Как и в других областях физики и химии, в теории строения атома было предложено большое число теоретических моделей и, конечно, в будущем будут появляться и другие модели. Каждая следующая модель обычно была в том или ином смысле лучше предыдущих. Однако ни одна из них не получила такого всемирного признания, как предложенная в 1913 г. Нильсом Бором модель водородоподобных атомов [6]. Используя структурную идею атома Резерфорда, Бор с успехом применил концепции квантовой теории для объяснения как происхождения линий спектра, так и устойчивости атома.

Очевидно, что основным препятствием к принятию теории атома Резерфорда было требование классической электродинамики о непрерывном излучении энергии во время движения электрона вокруг ядра. Бор смог преодолеть это противоречие, применив квантовую концепцию *дискретных* энергетических уровней. Он предположил, что движение электрона в атоме ограничено индивидуальной устойчивой орбитой и до тех пор, пока электрон находится на этой орбите, он не излучает энергии. Затем, используя квантовый принцип о том, что осциллятор будет излучать энергию только при переходе из одного энергетического состояния в другое, Бор постулировал: когда электрон совершает такой переход из некоторого устойчивого состояния с энергией  $E_1$  в состояние с меньшей энергией  $E_2$ , испускается квант излучения с энергией, равной разности энергий этих состояний. Математически это описывается выражением

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (1-13)$$

Так как электрон локализован на некоторой устойчивой орбите вокруг ядра, возникает вопрос о размере и конфигурации этой орбиты. В конечном виде Бор представлял такие орбиты как круговые с размером, удовлетворяющим квантовому условию о кратности момента количества движения электрона  $p$  величине  $h/2\pi$ . Таким образом, он предложил уравнение

$$p = nh/2\pi = mvr \quad (1-14)$$

где  $n$  — положительное целое число, названное квантовым числом;  $h$  — постоянная Планка;  $m$  и  $v$  — масса и скорость электрона;  $r$  — радиус орбиты.

Эти рассуждения приводят к схематическому изображению атома, показанному на рис. 1-8. Разным значениям квантового числа соответствуют различные разрешенные орбиты электрона. Орбита с наименьшим радиусом, для которой  $n = 1$ , является

самой устойчивой для водородоподобного атома, и электрон на этой орбите находится в так называемом *основном состоянии*. Излучение энергии возможно тогда, когда электрон, будучи каким-либо образом переведенным в возбужденное состояние, возвращается обратно в одно из более низких разрешенных энергетических состояний. Принятие модели Бора, несмотря на трудность ее понимания, было обусловлено прежде всего тем, что она успешно количественно описала линейчатый спектр водородоподобного атома. Интересно отметить, что модель Бора не объясняет механизм, предусматривающий излучение энергии электроном. Бор, отвергнув идею о непрерывном излучении, испускаемым движущимся с ускорением зарядом, тем самым отверг и единственную известную тогда для заряженной частицы возможность излучать энергию. В соответствии с этой моделью атома излучение есть результат изменения энергетического состояния электрона. Однако теория Бора не рассматривает вопрос о том, как происходит такое изменение. Кроме того, Бор произвольно использовал как классические, так и квантовые идеи, поскольку он считал их необходимыми для получения окончательного результата. Единственным оправданием боровского приближения было исключительно хорошее соответствие между теоретическими расчетами по модели Бора и экспериментальными данными.

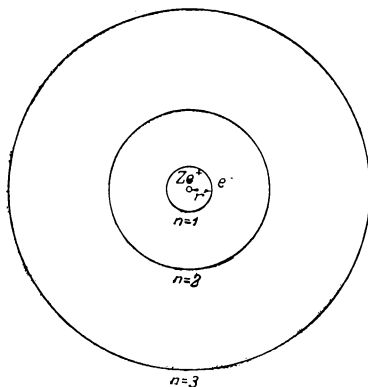


Рис. 1-8. Простое изображение атома Бора, показывающее первые три энергетических уровня.

Для количественного расчета одноэлектронной системы было принято, что сила притяжения между электроном и ядром есть результат электростатического взаимодействия между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженным электроном. Поэтому

$$F = Ze^2/r^2 \quad (1-15)$$

где  $Z$  — порядковый номер элемента;  $r$  — радиус электронной орбиты.

При движении электрона вокруг ядра электростатическая сила притяжения должна быть центростремительной. Это приводит к уравнению

$$F = ma = mv^2/r = Ze^2/r^2 \quad (1-16)$$

Из уравнения (1-16) получаем

$$r = Ze^2/mv^2 \quad (1-17)$$

Из уравнения (1-14) следует, что

$$v = nh/2\pi mr \quad (1-18)$$

Если теперь значение  $v$  из уравнения (1-18) подставить в уравнение (1-17), то получим выражение для радиуса электронной орбиты

$$r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 \quad (1-19)$$

Для атома водорода  $Z = 1$ , и если предположить, что электрон находится в основном состоянии ( $n = 1$ ), то, как легко рассчитать, радиус атома должен быть равен  $r = 0,529 \cdot 10^{-8}$  см, или  $0,529 \text{ \AA}$ ; порядок этой величины совпадает со значениями  $r$ , найденными другими методами. В этом и заключается первый успех модели атома Бора.

Наиболее важной проблемой является вопрос об энергии электрона в атоме. Общая энергия электрона складывается из его кинетической и потенциальной энергий. Если за нулевое значение потенциальной энергии принять энергию электрона, находящегося в покое на бесконечном расстоянии от ядра, то его потенциальная энергия по отношению к ядру на любом расстоянии  $r$  от ядра будет равна

$$E_{\text{п}} = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1-20)$$

Используя уравнение (1-16), получим, что кинетическая энергия равна

$$E_{\text{к}} = \frac{1}{2}mv^2 = Ze^2/2r \quad (1-21)$$

Так как общая энергия электрона есть сумма кинетической и потенциальной энергий, то

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = Ze^2/2r - Ze^2/r = -Ze^2/2r \quad (1-22)$$

Далее, подставляя значение  $r$  из уравнения (1-19) в уравнение (1-22), получим выражение для энергии электрона в  $n$ -ом квантовом состоянии

$$E_n = -2\pi^2 me^4 Z^2 / n^2 h^2 \quad (1-23)$$

Теперь важно отметить, что квантовое число  $n$  является в известном смысле мерой энергии электрона. Когда электрон находится на первой орбите ( $n = 1$ ), атом имеет максимальную устойчивость, а при увеличении  $n$  потенциальная энергия электрона увеличивается до тех пор, пока  $E_n$  не станет равной нулю (при  $n \rightarrow \infty$ ).

Ранее было указано, что энергия, излучаемая атомом, равна разности энергий двух определенных квантовых состояний. Таким образом, частота излучения, испускаемого при переходе из квантового состояния с энергией  $E_{n_1}$  в квантовое состояние с энергией  $E_{n_2}$ , должна быть равна

$$\nu = (E_{n_1} - E_{n_2})/h \quad (1-24)$$

Если в уравнение (1-24) подставить выражение для  $E_n$  и заменить частоту на волновое число ( $\bar{\nu} = \nu/c$ ), то волновое число можно определить как

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} Z^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1-25)$$

Когда параметр  $n_2$  равен 2, уравнение (1-25) превращается в уравнение Бальмера, т. е. в уравнение (1-9). Постоянный множитель в уравнении (1-25)  $2\pi^2 m e^4 / ch^3$

должен быть равен постоянной Ридберга. Если бы теория Бора не выдержала этой проверки, то необходимо было бы начать поиски новой модели атома. Как оказалось, совпадение было очень хорошим, а если ввести дальнейшие усовершенствования модели, то расчетное значение  $R$  еще более приблизится к значению, найденному экспериментально. Надо учесть, что массы ядра и электрона имеют конечные значения. До сих пор принималось, что масса ядра бесконечно велика по сравнению с массой электрона.

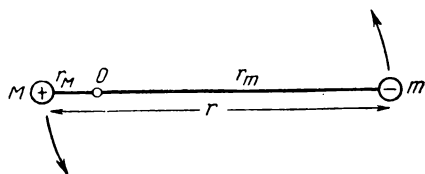


Рис. 1-9. Движение вокруг центра масс в атоме водорода.

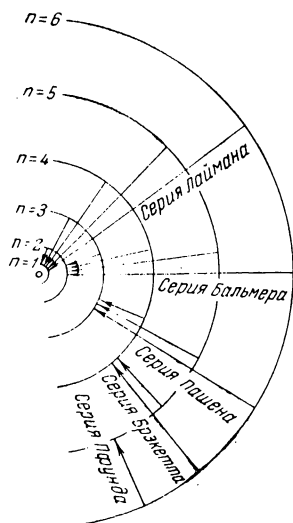


Рис. 1-10. Переходы, приводящие к возникновению пяти спектральных серий, у атомного водорода.

При этом допущении можно было пренебречь движением ядра и считать, что оно расположено в центре атома. Однако для ядра конечной массы необходимо рассматривать движение ядра и электрона вокруг общего центра масс, как это показано на рис. 1-9. Это приводит к следующему выражению:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \cdot \frac{1}{1 + m/M} \quad (1-26)$$

Если использовать известные значения  $c$ ,  $h$ ,  $m$  и  $e$ , то  $R = 109\,681 \text{ см}^{-1}$ , что блестяще согласуется с экспериментально определенным значением  $109\,677,58 \text{ см}^{-1}$ .

Теперь, когда показано, что уравнение для волнового числа, предложенное Бором, то же, что и найденное Бальмером, можно понять происхождение спектральных серий. Для серии Бальмера постоянная  $a$  в уравнении (1-10) равна 2. Из рис. 1-10 видно, что

$a = n_2 = 2$ , так как электронные переходы осуществляются на вторую орбиту. Аналогичное соотношение существует для серии Лаймана, для которой  $a = 1$ , и для серий Пашена ( $a = 3$ ), Брэ-

кетта ( $a = 4$ ) и Пфунда ( $a = 5$ ). В то время, когда была разработана модель Бора, известны были только серии Бальмера и Пашена. Последней из пяти серий, которые предсказаны теорией Бора, была открыта серия Пфунда в 1924 г.

## РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ БОРА

Безусловно, теория Бора обладала большими достоинствами, например таким, как количественное предсказание линейчатых спектров водородоподобных атомов. Однако с ее помощью нельзя было объяснить *тонкую структуру* линейчатого спектра водородоподобного атома. Теория Бора объясняла существование различных линий в спектре водорода и предсказывала существование серий только единичных линий. В то время это было как раз тем, что и наблюдалось на опыте. Однако с усовершенствованием приборов и техники эксперимента оказалось, что линии, принимавшиеся раньше за единичные, в действительности состоят из совокупности линий, расположенных очень близко друг к другу. Следовательно, каждому квантовому числу отвечает не единственный уровень, а, скорее, несколько энергетических уровней, близких друг к другу. Потребовалось введение новых квантовых чисел, а получить их непосредственно из модели Бора было невозможно. Это затруднение было до некоторой степени разрешено Зоммерфельдом, когда он детально рассмотрел существование для электрона *эллиптических* орбит. Бор допускал возможность существования эллиптических орбит, но дальше эту идею не развил. Для круговых электронных орбит единственной изменяющейся координатой является угол вращения  $\varphi$ , для эллиптической орбиты (рис. 1-11) изменяться могут как угол  $\varphi$ , так и радиус-вектор  $r$ . Две степени свободы обуславливают возможность существования двух квантовых состояний. Для того чтобы обе степени свободы сделать квантованными, Зоммерфельд обобщил квантовое условие Бора  $p = nh/2\pi$  и предложил его в виде

$$\oint p_i dq_i = n_i h \quad (1-27)$$

где  $p_i$  — момент, сопряженный данной координате  $q_i$ .

Для двух переменных  $\varphi$  и  $r$  можно написать следующие два интеграла:

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h$$

$$\oint p_r dr = n_r h$$

Так как угловой момент изолированной системы есть величина постоянная, интеграл его дает ту же самую величину, которую получил Бор:

$$p_\varphi = n_\varphi h/2\pi \quad (1-28)$$

Как известно, квантовое число  $n_\phi$  называют *побочным* квантовым числом, или квантовым числом, характеризующим *угловой момент количества движения* \*.

Решение радиального интеграла не так просто, как нахождение интеграла для углового момента. Решение дает соотношение между азимутальным квантовым числом, радиальным квантовым числом  $n_r$  и эксцентриситетом эллипса.

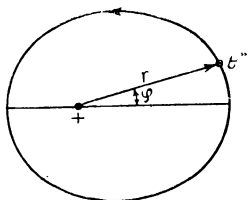
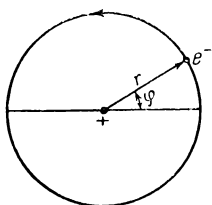


Рис. 1-11. Параметры  $r$  и  $\phi$  для электрона, вращающегося по окружности и эллиптической орбите.

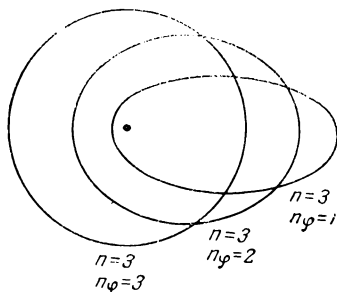


Рис. 1-12. Возможные электронные орбиты при квантовом числе  $n = 3$ .

Выполнив расчеты, Зоммерфельд показал, что энергия электрона зависит от главного квантового числа, которое может быть определено как

$$n = n_\phi + n_r$$

Оказывается, что, используя приведенное выше соотношение для главного квантового числа, можно получить выражение для энергии, которое совпадает с найденным для круговой орбиты с боровским квантовым числом  $n$ . Таким образом, видно, что введение нового квантового условия само по себе не дает новых энергетических термов. Оно определяет только число возможных орбит для данного значения  $n$ . Например, как видно из рис. 1-12, когда  $n = 3$ , возможны круговая орбита с  $n_\phi = 3$ ,  $n_r = 0$  и два различных эллипса с  $n_\phi = 2$ ,  $n_r = 1$  и  $n_\phi = 1$ ,  $n_r = 2$ .

Когда одного квантового числа достаточно для определения энергетических состояний системы с двумя или более степенями свободы, такую систему называют *вырожденной*. Для того чтобы объяснить тонкую структуру спектра водородоподобного атома, было необходимо снять вырождение. Это означает, что по крайней мере два квантовых числа должны вносить вклад в энергию системы. Зоммерфельд нашел, что вырождение в его модели атома может быть снято посредством рассмотрения *релятивистского* \*\*

\* При решении уравнения Шредингера для водородоподобного атома получающееся квантовое число, соответствующее  $n_\phi$ , обозначают  $l$  и называют азимутальным квантовым числом. (Прим. ред.)

\*\* Слово «релятивистский» выражает связь рассматриваемого понятия с теорией относительности. (Прим. ред.)

изменения массы электрона при движении его вокруг ядра. Когда электрон вращается по эллипсу вокруг ядра, его скорость непрерывно изменяется в зависимости от его расстояния от ядра. Из теории относительности известно, что масса частицы увеличивается с возрастанием скорости. Действительно, можно обнаружить небольшое различие между энергиями круговой и эллиптической орбит, которое является функцией побочного квантового числа  $n_\phi$ ; это может объяснить физический смысл деления каждого главного уровня энергии энергетических уровней атома Бора на несколько подуровней, лежащих очень близко друг к другу. При этом было получено приемлемое совпадение с экспериментально найденной тонкой структурой спектра водорода.

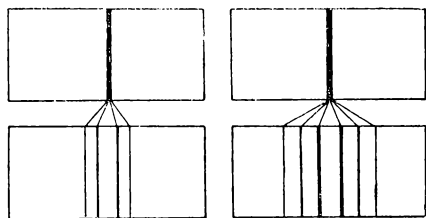


Рис. 1-13. Эффект Зеемана для натриевого дублета в присутствии слабого магнитного поля.

Было обнаружено, что под действием магнитного поля спектральные линии расщепляются еще больше. Этот эффект, известный под названием *эффекта Зеемана*, иллюстрируется рис. 1-13, где изображено расщепление основного натриевого дублета. Для объяснения наблюдаемого явления потребовалось введение третьего кван-

тового числа  $m$ , названного *магнитным* квантовым числом. Для описания положения электрона в пространстве нужно три координаты. Это как раз проявляется в трех степенях свободы и требует трех квантовых чисел для описания энергии электрона. Без пространственной ориентации расположение орбитальной плоскости электрона полностью произвольно, и третья степень свободы является вырожденной. Однако при наличии внешнего поля орбитальная плоскость электрона *прецессирует* вокруг направления поля, и поэтому вырождение будет сниматься. Третье квантовое условие подобно моменту количества движения имеет вид

$$p_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1-29)$$

Таким образом, теперь ясно видна необходимость использования трех квантовых чисел для описания энергии электрона. Каждое новое квантовое число вводили, чтобы описать данные эксперимента. Однако даже с этими тремя квантовыми числами невозможно было полностью объяснить линейчатые спектры. Например, действие слабого магнитного поля приводит к так называемому *аномальному* эффекту Зеемана, который нельзя было понять на основе модели Бора — Зоммерфельда. Кроме того, в модели атома Бора и в ее вариантах было множество других недостатков.



Одним из них и, по-видимому, наиболее существенным была невозможность применения теории Бора к более сложным атомам. Приложение ее к спектру даже такого простого атома, как атом гелия, приводило к полной неудаче, и все попытки понять основы периодической системы в рамках модели Бора были безуспешны. Это показывает, что все изложенное верно только для одноэлектронной системы. Такое ограничение не имеет смысла, и поэтому была очевидна необходимость найти что-то лучшее.

\*  
\*  
\*

На протяжении главы мы могли видеть, что со времен Ньютона объяснение природы лучистой энергии изменялось от одной точки зрения к противоположной и обратно. До исследования Планком проблемы излучения абсолютно черного тела все экспериментальные работы подтверждали волновую теорию излучения. Однако с 1900 г. накопившееся очень большое число экспериментальных фактов несомненно указывало на корпускулярную природу электромагнитного излучения. Так, Эйнштейн, а позднее Дебай разрешили проблему удельной теплоемкости твердых тел на основе квантовых положений, а Комптон объяснил рассеяние рентгеновских лучей электронами при их взаимодействии, как если бы оно произошло между релятивистскими частицами. Поскольку уже нельзя было отрицать, что электромагнитное излучение имеет волновой характер, возможна дилемма: фотон—волна или частица? Эта проблема не относится к числу легко разрешимых, она не может быть решена при простом химическом или физическом подходе. Здесь приоткрывается новая страница естествознания, а проблема имеет и определенный философский характер.

Возможно, что сущность сформулированной выше проблемы лежит в природе макроскопического мира, в котором мы живем. В повседневной жизни мы наблюдаем только два типа движения, один из которых имеет волновую, а другой — корпускулярную природу. Так, если бросить бейсбольный мяч, то он оказывается частицей, и его движение может быть описано законами движения Ньютона, если же уронить в пруд камень, то мы увидим форму движения, которая может быть описана волновым уравнением. Нигде в нашей жизни мы не видим движения, которое было бы результатом наложения этих двух форм, но это совсем не означает, что его не существует. Нам просто очень трудно понять нечто такое, что не укладывается в рамки обычных жизненных представлений. Однако необходимо фактам смотреть в лицо; из этой дилеммы должен возникнуть новый подход к проблемам химии и физики.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Planck M. Ann. Phys., 1901, v. 4, p. 553.
2. Einstein A. Ann. Phys., 1905, v. 17, p. 132.
3. Thomson J. J. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1910, v. 15, p. 405.
4. Geiger H., Marsden E. Proc. Roy. Soc., 1909, v. 82A, p. 495. L.
5. Rutherford E. Phil. Mag., 1911, v. 21, p. 669.
6. Bohr N. Phil. Mag., 1913, v. 26, p. 1.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Уэр М., Ричардс Дж. Физика атома. Пер. с англ. под ред. Л. В. Грошева. М., Госатомиздат, 1961. 304 с.
- Richtmeyer F. K., Kennard E. M. Introduction to Modern Physics, 5th ed., McGraw—Hill, Inc., New York, 1955.
- Whittaker Sir Edmund. A History of the Theories of Aether and Electricity. Thomas Nelson & Sons, New York, 1951.
- Семат Г. Введение в атомную физику. Пер. с англ. под ред. Я. А. Смородинского. М., Издательство, 1948. 439 с.
- Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. Пер. с англ. под ред. Я. А. Смородинского. М., Издательство, 1948. 280 с.
- Борн М. Атомная физика. Пер. с англ. под ред. Б. В. Медведева. Изд. 3-е. М., «Мир», 1970. 485 с.
- Kaplan I. Nuclear Physics. Addison—Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1956.
- Coben I. J. Chem. Ed., 1961, v. 38, p. 20.

## ЗАДАЧИ

1. Вычислить: а) радиус, б) скорость, в) энергию электрона на четвертой боровской орбите атома водорода.
2. Определить длину волны фотона, возникающего при переходе с орбиты с  $n = 4$  на орбиту с  $n = 1$  в атоме водорода.
3. Используя модель атома Бора, определить энергию основного состояния иона  $\text{Li}^{2+}$ .
4. Вычислить энергию ионизации атома водорода, используя уравнение Бальмера.
5. Из термодинамических соображений установлено, что температура должна входить в уравнение Планка в форме  $(\lambda T)$ . Каковы термодинамические основания, необходимые для этого?
6. Можно предположить, что проблема дуализма волна — частица для фотона может быть решена путем простого представления о фотоне, движущемся в пространстве по пути волны. Почему это представление противоречит нашему обычному понятию о волновом движении?
7. В какой мере совместимо современное представление о дуализме волна — частица с тремя законами логики Аристотеля?

---

**КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА**

---

В предыдущей главе был показан дуализм природы электромагнитного излучения. В определенных экспериментальных условиях свет ведет себя как волна, а в других он несомненно проявляет свойства частицы. Такое представление не соответствует классическим физическим воззрениям: мы всегда наблюдаем частицу, локализованную в пределах определенных конечных границ, в то время как волна стремится распространиться по всему пространству. Любая попытка создать в рамках классической физики модель действенной системы непременно привела бы к неудаче, и мы вынуждены допустить существование такого положения, которое необъяснимо, если исходить из наших классических представлений о природе.

**ВОЛНЫ МАТЕРИИ**

Луи де Бройль в 1924 г. [1] предположил, что дуализм следует отнести не только к излучению, но и к любым материальным частицам, и ввел представление о волнах материи. Признание дуализма свойств излучения было серьезной проблемой, но далеко не такой трудной, как признание существования волн материи. Наши знания об излучении — это только косвенные знания, а с материальными частицами мы сталкиваемся непосредственно, и их свойства нам более знакомы. Например, камень — это «частица», и мы абсолютно уверены в том, что он таковой и останется. Однако если бы камень имел волновые свойства, он должен был бы проявлять признаки волнового движения. Это значит, что если следовать общепринятым идеям о волновом движении, то камень должен распространяться в пространстве. Безусловно, такой классический подход к проблеме несовершенен.

Конечно, простое предположение о наличии у материальной частицы волновых свойств само по себе было бы бессодержательно. Прежде чем принять такую радикально измененную точку зрения, необходимо экспериментальное подтверждение высказанного положения. Мы уже видели, что существует связь между волновым и корпускулярным характером фотона в выражении для его энергии

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

Частота является величиной, связанной с волновым движением, а энергия системы может быть выражена и через корпускулярные характеристики, такие, как масса и скорость. В теории относительности энергия частицы, обладающей массой  $m$ , определяется по уравнению

$$E = mc^2 \quad (2-2)$$

где  $c$  — скорость света.

Приравнивая эти два выражения, получаем

$$h\nu = mc^2$$

или

$$h\nu/c = mc = p$$

где  $p$  — момент фотона.

Переходя к длине волны, получим для фотона

$$\lambda = h/mc = h/p \quad (2-3)$$

Если теперь рассмотреть материальную частицу с массой и скоростью  $v$ , то длина ее волны выразится так:

$$\lambda = h/mv = h/p \quad (2-4)$$

Длину волны такой частицы часто называют *длиной волны де Бройля*. Для любой частицы с массой  $m$  и известной скоростью длину волны де Бройля можно рассчитать. Например, для электрона с энергией около  $1,6 \cdot 10^{-17}$  Дж, а это довольно низкая энергия, длина волны де Бройля будет порядка  $1,2 \text{ \AA}$ . Эта величина примерно соответствует параметрам кристаллических решеток. Используя близость значений кристаллических параметров и длины волны де Бройля для электрона с энергией около  $1,6 \times 10^{-17}$  Дж, Дэвиссон и Джермер [2] показали, что электрон в действительности имеет волновой характер. Применяя кристалл никеля как дифракционную решетку, они получили дифракционную картину, которую можно было легко объяснить с помощью волнового движения электрона. Если об истинности корпускулярного характера электрона еще мог возникнуть вопрос, то волновые свойства для таких бесспорно материальных частиц, как нейтрон и атом гелия, были обнаружены.

Конечно, трудно ответить на вопрос о том, являются ли эти волны истинными волнами, такими, как их механические аналоги (волны на поверхности воды, волны колеблющейся струны). Возможно, что сходство имеется только в математическом описании. В XIX веке всегда стремились любому физическому явлению придать механическую картину, понятную из жизненного опыта. Однако научные открытия XX века таким образом представить и истолковать уже нельзя и, по-видимому, математическое толкование — это лучшее, на что следует положиться. Можно в какой-то мере устранить эту трудность в понимании, обратившись к истории развития идей о строении атома. Начиная от теории атома Томсона и переходя к теории атома Бора, мы видим постоянную тенденцию к усложнению модели. В каждой из этих моделей чув-

ствляется последовательное приближение к *истинной объективной реальности*. Нет и не может быть такого научного положения, которое не могло бы быть развито еще дальше, и такое развитие всегда способствует прогрессу науки. Фактически, если бы была предложена атомная модель, соответствующая *истинному* строению атома, мы не должны были бы считать это счастливым случаем. Преимущество каждой из следующих моделей по сравнению с предыдущей именно и состоит в лучшем соответствии экспериментальным данным. Если мы не можем предложить модель, согласующуюся с разумной физической картиной, то следует удовлетвориться математическим описанием.

## ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

В волновых свойствах электрона заложен первый из двух основных принципов квантовой механики. Вторым является *принцип неопределенности Гейзенберга*, который находит свое выражение в статистической природе наших наблюдений. Мы уже видели ранее, что до появления квантовой механики модели систем атомных размеров обычно строили в соответствии с повседневным опытом. С появлением дилеммы волна — частица впервые оказалось невозможным построение такой *детерминистской* модели. Это может вызвать сомнения в необходимости рассмотрения волнового характера частиц. Но одновременно возникает вопрос, позволит ли последовательное корпускулярное рассмотрение создать такую модель. Весьма возможно, что для атома все может быть совсем иным, нежели для макроскопического мира.

Утверждая, что определенный *объект* — частица, мы должны суметь измерить корпускулярные свойства этого объекта, например такие, как количество движения и положение в пространстве. Это не было бы трудной задачей, если бы *объектом* был, например, мяч, но для электрона измерение этих величин требует особого подхода. Для выполнения этих измерений положение электрона можно определить, используя микроскоп (рис. 2-1).

Существуют пределы точности определения положения электрона, которые зависят от разрешающей способности микроскопа.

Например, составляющая ошибки измерения вдоль оси  $x$  определяется выражением  $\Delta x \sim \lambda / \sin \alpha$ . Поскольку нас интересует определение точного положения электрона, ясно, что ошибка измерения  $\Delta x$  должна быть по возможности меньше. Из выражения для  $\Delta x$  легко видеть, что этого можно достигнуть использованием освещения с очень малой длиной волны  $\lambda$ . В этих целях можно применить источник гамма-излучения. Но тут появляется новая

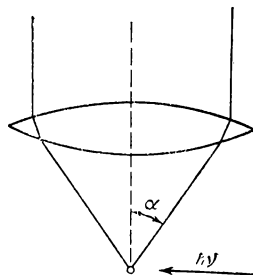


Рис. 2-1. Схема действия  $\gamma$ -лучевого микроскопа.

проблема. Когда фотон с большой энергией, такой, как гамма-квант, сталкивается с электроном, то имеет место эффект Комптона. Гамма-квант рассеивается электроном, и результирующий момент электрона будет порядка  $p = h/\lambda$ ; но очевидно, что этот момент в некотором смысле является неопределенным. Для того чтобы увидеть электрон, необходимо, чтобы в микроскоп вошел рассеянный гамма-квант; при этом составляющая вдоль оси  $x$  должна быть значительной. Это приводит к неопределенности составляющей момента электрона вдоль оси  $x$ :

$$\Delta p_x \approx (h/\lambda) \sin \alpha$$

Если теперь взять произведение ошибок измерений положения и момента, то получается приближенное соотношение

$$\Delta x \Delta p_x \approx (\lambda/\sin \alpha) (h \sin \alpha/\lambda) \approx h \quad (2.5)$$

выражающее известный принцип неопределенности Гейзенберга [3], впервые сформулированный Гейзенбергом в 1927 г.

Принцип неопределенности делает невозможным утверждение, что электрон, имеющий определенную скорость, находится в том или ином месте пространства, т. е. мы вынуждены прибегнуть к вероятностному описанию. Действительно, если известно положение электрона в пространстве в данное мгновение, то можно говорить о вероятном значении его момента; если же мы знаем момент электрона, то не можем и надеяться точно определить его положение. Таким образом, оказывается, что даже если бы не было трудностей дуализма (волна—частица), детерминистская модель атома в рамках классической теории в действительности противоречит фундаментальным научным принципам.

Важно, чтобы это положение было понятно уже сейчас, в предверии квантовой механики. Концепции, которые мы будем использовать, это не концепции нашего каждодневного опыта, так как последние противоречат наблюдениям в микромире. Вполне возможно, что дилемма «волна—частица» — иллюзия. Единственное, что мы действительно можем утверждать, это то, что поведение электрона может быть описано уравнением такой же общей формы, какую имеет уравнение волнового движения. И тем не менее независимо от того, к какому философскому выводу можно придти в отношении характеристик атома, мы должны принять, что невозможно построить детерминистскую модель на основании классических представлений, поскольку какой бы тип модели мы ни использовали, он должен согласовываться с опытом. Это значит, что необходимо признать волноподобное поведение системы и вероятностный характер наших наблюдений.

## ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА

Как было сказано, движение электрона следует описывать волновым уравнением. Обычно математически волновое движение выражается дифференциальным уравнением второго порядка.

Например, передача колебания вдоль натянутой струны может быть выражена уравнением

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \quad (2-6)$$

где  $c$  — скорость распространения волны;  $\Phi$  — волновая функция, характеризующая смещение струны, которое, в свою очередь, является функцией переменной  $x$  в любой момент времени  $t$  и, следовательно, представляет собой амплитуду.

Найдено, что уравнение этого вида применимо почти ко всем формам волнового движения, начиная от колебания струны и кончая электромагнитным излучением. В трехмерном декартовом пространстве волновое уравнение будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \quad (2-7)$$

или более просто

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \quad (2-7a)$$

Оператор Лапласа  $\nabla^2$  в декартовых координатах выражается следующим образом:

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$$

Типичным примером такой волновой функции  $\Phi$  является уравнение синусоиды

$$\Phi = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) \quad (2-8)$$

Другим примером могло бы быть уравнение косинусоиды или любой другой функции, являющейся решением дифференциального уравнения волнового движения. Эти типы волнового движения нам хорошо известны. Однако не обязательно непосредственно распространять уравнение на волны материи. Мы еще никогда не сталкивались с волнами материи и можем только предполагать, какой вид будет иметь описывающее их уравнение. Правильность же выбора того или иного уравнения можно будет оценить только по получаемым с его помощью результатам.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Перейдем к вопросу, каким образом выразить волновые свойства электрона. Наиболее подходящим для этой цели является волновое уравнение, которое влечет за собой необходимость использования волновой функции. Для известных форм волнового движения можно дать вполне разумную физическую интерпретацию волновой функции, но какой смысл будет иметь волновая функция частицы, сказать не так легко. Эрвин Шредингер блестяще продемонстрировал возможности волновой механики в этом направлении еще до того, как появилось приемлемое толкование

волновой функции. Сейчас может показаться, что волновая функция имеет только математический смысл и никакой физической интерпретации в действительности и не требуется. Это как будто бы подтверждается наличием умозрительных трудностей, связанных с дуализмом волна—частица. Такая точка зрения должна в особенности импонировать тем, кто любую попытку дать физическое описание всем природным процессам считает помехой для развития науки. Однако, безусловно, следует поддерживать попытки описания природных процессов в рамках концепций, имеющих определенную связь с нашим физическим миром. Макс Борн, применив вероятностные идеи принципа неопределенности, дал общепринятую в настоящее время трактовку волновой функции [4]. По Борну, волновая функция частицы — это не амплитудная функция, а скорее, мера вероятности события. Когда волновая амплитуда велика, велика и вероятность события, малая амплитуда отвечает столь же малой вероятности события. В этой интерпретации мы до некоторой степени упустили из виду физический мир, ибо это не то волновое движение, к которому мы привыкли. Однако такая концепция согласуется с приемлемой трактовкой квантовомеханических положений о движении электромагнитных волн.

Если луч света падает на поверхность, перпендикулярную его направлению, то интенсивность этого луча может быть определена как число фотонов, проходящих через единичную площадь  $dx dy$  этой поверхности в 1 с. Так как скорость фотона постоянна, за определенное время он пройдет расстояние  $dz$  и, таким образом, распространится в элементарном объеме  $dx dy dz$ . Интенсивность, определяемая как число фотонов, проходящих через единицу площади, пропорциональна фотонной плотности, или числу фотонов в элементарном объеме. В соответствии с квантовой теорией интенсивность  $I$  светового луча пропорциональна квадрату амплитуды электрического вектора  $E$ :

$$I = (c/4\pi) E^2$$

Это уравнение показывает, что имеется определенная связь между плотностью частиц и квадратом волновой функции.

В более точном приближении плотность можно рассматривать как вероятностную. Вероятностный характер такой системы легко продемонстрировать на примере рассмотрения дифракции светового луча при прохождении узкой щели. Если за щелью поместить фотографическую пластинку, то после необходимой экспозиции получается дифракционная картина, на которой будут видны темные и светлые области, соответствующие высокой и низкой интенсивности. Там, где интенсивность падающих на пластинку фотонов велика, после экспозиции появится темная область, а там, где интенсивность мала, — светлая. Если рассмотреть луч с очень малой интенсивностью, то очевидно, что мы не сможем точно указать, в какое место пластинки попадают фотоны. В наиболее темных местах пластинки вероятность попадания фотонов будет,



конечно, наибольшей. Однако каждая область ограничена нерезко, что приводит к бесконечному множеству точек, в которых фотон мог бы удариться о пластинку. Итак, наши знания о местоположении фотона могут быть выражены с помощью вероятности, и мы приходим к заключению, что квадрат волновой функции выражает вероятность нахождения фотона в данном элементарном объеме.

Безусловно, имеется аналогия между дифракцией светового луча и дифракцией пучка электронов. Можно было ожидать, что квантовая интерпретация, приемлемая для фотона, окажется применимой и для электрона. Поэтому можно постулировать, что квадрат волновой функции электрона пропорционален вероятности нахождения электрона в элементарном объеме  $dx dy dz$ . Такое толкование — это просто постулат, который может оказаться соответствующим или не соответствующим действительности. До сих пор такая интерпретация, по-видимому, отвечает экспериментальным наблюдениям. Одним из наиболее значительных подтверждений применимости этого постулата является направленность связи в молекулах. Положения, в которых плотность электронов, участвующих в связи, наибольшая, соответствуют положениям атомов в молекуле. Например, в молекуле  $H_2S$  атомы водорода образуют с атомом серы связи под углом  $92^\circ$ , а в соответствии с теоретическим расчетом электронная плотность имеет максимум при угле, равном  $90^\circ$ , т. е. совпадение хорошее.

Обычно волновую функцию электрона обозначают  $\Psi$ .

Очень часто  $\Psi$  содержит мнимую величину  $i = \sqrt{-1}$ . Так как вероятность нахождения электрона в данном элементарном объеме должна быть величиной вещественной, обычно вместо  $\Psi^2$  используют произведение  $\Psi\Psi^*$ , где  $\Psi^*$  — величина, комплексно сопряженная  $\Psi$ . Произведение  $\Psi\Psi^*$  — всегда величина вещественная, тогда как  $\Psi^2$  может оказаться и мнимой величиной.

Рассмотрим, например,  $\Psi$ , равную комплексному числу  $a \pm ib$ . Комплексно сопряженную величину  $\Psi^*$  можно получить, заменив  $i$  на  $-i$ , другими словами,  $a \mp ib$ . Произведение  $\Psi\Psi^*$  будет равно вещественной величине  $a^2 + b^2$ . Если окажется, что  $\Psi$  — вещественная величина, то в этом случае она и ее комплексно сопряженная величина будут тождественно равны.

## Нормированные и ортогональные волновые функции

Как было указано, квадрат волновой функции пропорционален, но не равен вероятности нахождения электрона в данном элементарном объеме  $dx dy dz$ . Это вытекает из того факта, что если  $\Psi$  — это решение волнового уравнения, то умножение на любую постоянную величину  $A$  даст волновую функцию  $A\Psi$ , которая также будет решением волнового уравнения. Поэтому нельзя говорить, что интеграл  $\int \Psi\Psi^* dx dy dz$  равен вероятности; он лишь пропорционален вероятности нахождения электрона в данном объеме. Но поскольку умножение на постоянную величину возможно, обычно удобно умножать волновую функцию на такую постоянную, которая сделает квадрат результирующей волновой функции равным вероятности.

По определению, вероятность определенности равна единице. Если известно, что электрон находится в каком-либо объеме, то вероятность нахождения его в этом объеме равна единице, т. е.

$$\int \Psi\Psi^* dx dy dz = 1 \quad (2-9)$$

Если волновая функция удовлетворяет этому выражению, то говорят, что она *нормирована*, и величина  $\Psi\Psi^* dx dy dz$  равна вероятности нахождения электрона в элементарном объеме  $dx dy dz$ . Очень часто  $\Psi$  — нормированная волновая функция. Если же  $\Psi$  ненормированная функция, то ее можно умножить на постоянную величину  $A$ , подобрав эту величину таким образом, чтобы произведение  $A\Psi$  было нормированной функцией.

Нормированная волновая функция  $A\Psi$  должна удовлетворять требованию

$$\int A\Psi A\Psi^* dx dy dz = 1$$

Постоянную величину  $A^2$  можно вынести из-под знака интеграла

$$A^2 \int \Psi\Psi^* dx dy dz = 1 \quad \text{или} \quad A^{-2} = \int \Psi\Psi^* dx dy dz \quad (2-10)$$

Величину  $A$  называют *нормирующим множителем*, который может быть определен из уравнения (2-10).

Если обозначить две разные приемлемые волновые функции для данной системы через  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$ , то волновые функции будут нормированными при условии

$$\int \Psi_i \Psi_i^* dx dy dz = 1 \quad \text{и} \quad \int \Psi_j \Psi_j^* dx dy dz = 1$$

Если, кроме того, окажется, что

$$\int \Psi_i \Psi_j^* dx dy dz = 0 \quad \text{или} \quad \int \Psi_i^* \Psi_j dx dy dz = 0$$

их называют *взаимно ортогональными*.

## Волновое уравнение

Уравнение движения электрона, как и ньютоновские уравнения движения, не имеет вывода. В случае электрона это уравнение довольно сложно. Это обусловливается, по-видимому, тем, что в нем отражаются различные стороны явления. Окончательное уравнение должно отражать волновой характер электрона и вероятностный характер наших измерений. Это вынуждает нас воспользоваться волновым уравнением и попытаться придать ему корпускулярный характер с помощью соотношения де Бройля. Для учета волновых свойств электрона воспользуемся общим уравнением волнового движения в частных производных (2-7) или в более простой форме (2-7а).

Обозначим волновую функцию электрона вместо  $\Phi$  (амплитудная функция волны)  $\Psi$  и заменим скорость света  $c$  в уравнении (2-7а) на скорость частицы  $v$ , тогда получим аналогичное уравнение для волнового движения частицы

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2-7б)$$

Волновая функция  $\Psi$  является функцией пространственных координат и времени. Чаще всего нас будет интересовать уравнение *стоячих волн*. Это значит, что оно не должно содержать времени как переменной. Волновое уравнение, содержащее *время*, применяется при рассмотрении *излучения*; при изучении вопросов, свя-

занных с энергией электронной системы, используют уравнение, не содержащее времени.

Для того чтобы получить волновое уравнение в виде, не содержащем времени, делают допущение, что функция  $\Psi_{(xyz,t)}$  может быть заменена произведением функций  $\Psi_{(xyz,t)} = \Psi_{(xyz)} \cdot g(t)$ , где  $\Psi_{(xyz)}$  — функция только пространственных координат, а  $g(t)$  — функция только времени. Допущение, что переменные можно разделить с помощью такой подстановки, является обычным подходом к решению уравнения в частных производных и будет использовано во многих случаях. Чтобы отделить временную зависимость от волнового уравнения, можно использовать несколько волновых функций  $g(t)$ , таких как  $\exp(2\pi i \nu t)$  или  $\sin(2\pi \nu t)$ . В данном случае нетрудно найти такую функцию, разделяющую временную и пространственные координаты. Если сделать подстановку  $\Psi_{(xyz,t)} = \Psi_{(xyz)} \exp(2\pi i \nu t)$  в уравнение (2-7б), то получится

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} e^{2\pi i \nu t} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi_{(xyz)} e^{2\pi i \nu t}$$

Так как оператор  $\nabla^2$  содержит только пространственные координаты и не зависит от времени, временную функцию в левой части уравнения можно считать постоянной величиной. В правой же части уравнения функцию  $\Psi_{(xyz)}$  можно считать постоянной по отношению к оператору  $\partial^2/\partial t^2$ . После преобразования получим уравнение

$$e^{2\pi i \nu t} \nabla^2 \Psi_{(xyz)} = \frac{1}{v^2} \Psi_{(xyz)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (e^{2\pi i \nu t})$$

или после двукратного дифференцирования

$$e^{2\pi i \nu t} \nabla^2 \Psi_{(xyz)} = \frac{1}{v^2} \Psi_{(xyz)} \frac{\partial}{\partial t} (2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t})$$

$$e^{2\pi i \nu t} \nabla^2 \Psi_{(xyz)} = \frac{1}{v^2} \Psi_{(xyz)} (-4\pi^2 \nu^2) e^{2\pi i \nu t}$$

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \Psi_{(xyz)} \quad (2-11)$$

Уравнение (2-11) уже не содержит переменной  $t$ , и таким образом удалось получить волновое уравнение, содержащее только пространственные координаты системы.

Теперь, когда волновая часть уравнения имеет свойственную ей форму, необходимо еще отразить в уравнении корпускулярный характер электрона. Как известно, корпускулярным аналогом выражения  $c = \lambda \nu$  является соотношение  $v = \lambda \nu = h\nu/p$ . Подстановка последнего выражения в уравнение (2-11) дает

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \Psi_{(xyz)} \quad (2-12)$$

Соотношение между моментом  $p$  и кинетической энергией  $E_k$  имеет вид

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Подставляя значение  $p^2$  в уравнение (2-12), получим

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} = - \frac{4\pi (2E_k m)}{h^2} \Psi_{(xyz)}$$

Так как кинетическая энергия равна разности между общей энергией  $E$  и потенциальной энергией  $E_n$ , т. е.  $E_k = E - E_n$ , волновое уравнение можно выразить в виде

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \Psi_{(xyz)}$$

или

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \Psi_{(xyz)} = 0 \quad (2-13)$$

Таким образом, выделяя из общего дифференциального уравнения волнового движения ту его часть, которая зависит от пространственных координат, и используя уравнение де Бройля для придания ему корпускулярного характера, мы получили хорошо известное *уравнение Шредингера* [5], не зависящее от времени.

### Принцип суперпозиции

Легко заметить, что для одномерного случая уравнение (2-11) примет вид

$$\frac{d^2 \Psi_{(x)}}{dx^2} = - \frac{4\pi^2 v^2}{v^2} \Psi_{(x)}$$

Его можно упростить, обозначив  $4\pi^2 v^2 / v^2 = \alpha^2$

$$d^2 \Psi_{(x)} / dx^2 + \alpha^2 \Psi_{(x)} = 0 \quad (2-14)$$

Одним из решений такого дифференциального уравнения будет

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x \quad (2-15)$$

Это легко проверить, проведя два последовательных дифференцирования функции

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x$$

$$d\Psi_{(x)} / dx = \alpha (A \cos \alpha x - B \sin \alpha x)$$

$$d^2 \Psi_{(x)} / dx^2 = -\alpha^2 (A \sin \alpha x + B \cos \alpha x) = -\alpha^2 \Psi_{(x)}$$

Интересно отметить, что

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x$$

так же, как

$$\Psi_{(x)} = B \cos \alpha x$$

и

$$\Psi_{(x)} = C e^{i\alpha x}$$

являются решениями уравнения (2-14). В соответствии с принципом суперпозиции любая линейная комбинация решений также является решением. Пусть, например, выражения

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x \text{ и } \Psi_{(x)} = C e^{i\alpha x}$$

являются решениями дифференциального уравнения

$$d^2\Psi_{(x)}/dx^2 + \alpha^2\Psi_{(x)} = 0$$

В этом случае выражение

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x \pm C e^{i\alpha x}$$

также будет решением дифференциального уравнения.

Это решение является общим, так как коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и параметр  $\alpha$  могут принимать любые значения. Таким образом, существует бесконечное множество решений этого дифференциального уравнения. Частное решение может быть получено при наложении граничных условий; в этом случае определяют конкретные значения коэффициентов и параметров.

### Частица в одномерном ящике

Одним из простейших применений квантовой механики является рассмотрение движения частицы внутри ящика. Выберем прямоугольный ящик с размерами  $abc$  вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно и предположим, что частица может двигаться только внутри ящика. Иными словами, она не существует вне ящика. Такое ограничение справедливо, когда потенциальная энергия на сторонах ящика равна бесконечности. Это значит, что частица отражается, когда она приходит в контакт со сторонами ящика и не может проникнуть сквозь них. В любом месте внутри ящика частица имеет потенциальную энергию, равную нулю.

Для простоты рассмотрим сначала одномерный ящик. В трехмерном ящике волновая функция может быть представлена как  $\Psi_{(x,y,z)}$ , а в одномерном ящике — как  $\Psi_{(x)}$ . Частица должна быть какой-либо реальной частицей, такой, как электрон, а волновая функция — функцией, определяющей реальную частицу. Такую функцию называют «хорошей» функцией, или функцией класса  $Q$ . Вообще говоря, она должна быть *непрерывной, конечной и однозначно определенной* во всем пространстве.

Решение любой проблемы квантовой механики заключено в решении волнового уравнения (2-13). Для одномерной системы волновое уравнение упрощается:

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_{\Pi})\Psi_{(x)} = 0$$

Мы уже предположили, что пока частица остается в ящике, ее потенциальная энергия равна нулю. Тогда волновое уравнение примет вид

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}E\Psi_{(x)} = 0 \quad (2-16)$$

Из этого уравнения, полагая, что  $\alpha^2 = 8\pi^2mE/h^2$ , получим уравнение, идентичное (2-14). Его решением, а значит, и решением волнового уравнения для частицы в одномерном ящике, как было показано, является (2-15).

Общее решение дифференциального уравнения само по себе дает не очень много сведений. Однако нам известны ограничения, накладываемые на данную частную систему, называемые *граничными условиями*. Так как частица не должна существовать вне ящика, необходимо, чтобы волновая функция была равна нулю на стенках ящика. Это значит, что для одномерного ящика, показанного на рис. 2-2,  $\Psi_{(x)} = 0$  в точке  $x = 0$ . Итак, в точке  $x = 0$

$$0 = A \sin \alpha 0 + B \cos \alpha 0$$

$$0 = A (0) + B (1)$$

Для того чтобы равенство соблюдалось, постоянная  $B$  должна быть равна нулю. Это граничное условие упрощает волновую функцию

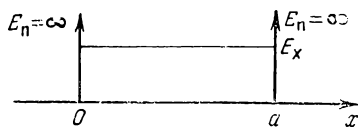


Рис. 2-2. Частица с энергией  $E_x$  в одномерном ящике.

$$\Psi_{(x)} = A \sin \alpha x$$

Очевидно, что на другой стенке волновая функция тоже должна быть равна нулю, т. е. в точке  $x = a$  опять  $\Psi_{(x)} = 0$ . Это условие предполагает два возможных решения. Для точки  $x = a$  волновая функция выражается как

$$0 = A \sin \alpha a$$

Это равенство справедливо при условии, что  $A = 0$ . Это, конечно, сохранило бы в силе равенство, но не привело бы к нужному решению. Такое решение является *тривиальным*. Однако имеется другой способ сохранения равенства. Известно, что синус угла равен нулю при угле, кратном  $\pi$ . Таким образом, если  $\alpha = n\pi/a$ , где  $n$  — целое число, то равенство также сохранится. В этих граничных условиях волновое уравнение для частицы принимает вид

$$\Psi_{(x)} = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (2-17)$$

Единственной величиной, которую еще остается определить, является коэффициент  $A$ . Он может быть определен путем нормирования волновой функции. Поскольку частица должна быть в ящике, вероятность ее нахождения в ящике равна единице. Зная, что вероятность выражается квадратом волновой функции, можно записать

$$\int_0^a \Psi \Psi^* dx = 1$$

что дает

$$\int_0^a A^2 \sin^2 \alpha x dx = 1$$

или

$$\frac{1}{A^2} = \int_0^a \sin^2 \alpha x \, dx$$

Если это выражение решить относительно  $A$  и результат подставить в волновое уравнение, то окажется, что полностью нормированная волновая функция для частицы в одномерном ящике равна

$$\Psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (2-18)$$

Очевидно, совсем не обязательно определять волновую функцию для нахождения энергии частицы. Энергию можно найти, если известно значение параметра, который входит в выражения  $\alpha^2 = 8\pi^2 mE/h^2$  и  $\alpha = n\pi/a$ . Приравнявая эти два значения  $\alpha$ , получим

$$8\pi^2 mE/h^2 = n^2 \pi^2/a^2$$

или, решая относительно энергии

$$E = n^2 h^2 / 8ma^2 \quad (2-19)$$

Необходимо отметить две отличительные особенности, присущие энергии частиц. Во-первых, очевидно, что энергия квантована. Тогда, в силу того, что параметр  $n$  может принимать только целочисленные значения, и в соответствии с квантовой теорией, разработанной Максом Планком в 1900 г., энергия имеет дискретный характер. Одним из достоинств квантовой механики является то, что дискретность вытекает из основных постулатов, а не из предположений *«ad hoc»*, как это было в модели атома Бора. Во-вторых, имеется связь между размером ящика и энергией частицы. Чем меньше становится ящик, тем больше энергия частицы.

### Частица в трехмерном ящике

Для частицы в трехмерном ящике волновая функция будет функцией всех трех пространственных координат. Волновое уравнение для такой частицы, движущейся в области с нулевой потенциальной энергией, имеет вид

$$\nabla^2 \Psi_{(xyz)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi_{(xyz)} = 0. \quad (2-20)$$

Это дифференциальное уравнение в частных производных с тремя переменными. Первым шагом в его решении является предположение, что переменные можно разделить друг от друга, составив три индивидуальных дифференциальных уравнения, содержащих по одной переменной. Для таких уравнений часто можно найти определенное решение.

Однако найти выражение, которое позволяет разделить переменные, удастся не всегда; сначала обычно предполагают, что общая волновая функция может быть представлена как произведение волновых функций

$$\Psi_{(xyz)} = X_{(x)}Y_{(y)}Z_{(z)}$$

где  $X_{(x)}$  — волновая функция, зависящая только от переменной  $x$ ,  $Y_{(y)}$  — волновая функция, зависящая только от переменной  $y$ , и т. д.

Если это выражение для  $\Psi_{(xyz)}$  подставим в волновое уравнение (2-20), получим

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) X_{(x)}Y_{(y)}Z_{(z)} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E X_{(x)}Y_{(y)}Z_{(z)} = 0$$

Так как оператор  $\partial^2/\partial x^2$  не действует на  $Y_{(y)}$  и  $Z_{(z)}$ , а оператор  $\partial^2/\partial y^2$  — на  $X_{(x)}$  и  $Z_{(z)}$  и т. д., волновое уравнение можно преобразовать в следующее:

$$Y_{(y)}Z_{(z)} \frac{\partial^2 X_{(x)}}{\partial x^2} + X_{(x)}Z_{(z)} \frac{\partial^2 Y_{(y)}}{\partial y^2} + X_{(x)}Y_{(y)} \frac{\partial^2 Z_{(z)}}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E X_{(x)}Y_{(y)}Z_{(z)} = 0 \quad (2-21)$$

Если теперь разделить уравнение (2-21) на произведение  $X_{(x)}Y_{(y)}Z_{(z)}$ , получим

$$\frac{1}{X_{(x)}} \cdot \frac{\partial^2 X_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{1}{Y_{(y)}} \cdot \frac{\partial^2 Y_{(y)}}{\partial y^2} + \frac{1}{Z_{(z)}} \cdot \frac{\partial^2 Z_{(z)}}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad (2-22)$$

Следует отметить, что каждый член в левой части уравнения (2-22) является функцией только одной переменной и что сумма этих членов является постоянной величиной, равной  $-8\pi^2 m E/h^2$ . Если теперь предположить  $y$  и  $z$  постоянными, а  $x$  изменять, то очевидно, что сумма трех членов будет также постоянной. Такое положение может существовать только, если член  $(1/X_{(x)}) \times \partial^2 X_{(x)}/\partial x^2$  не зависит от  $x$ , и поэтому является постоянной величиной. То же самое одинаково справедливо для членов, содержащих  $y$  и  $z$ . Итак, разделение переменных выполнено. Если постоянные величины представить в виде  $-\alpha_x^2$ ,  $-\alpha_y^2$ ,  $-\alpha_z^2$  для членов, содержащих переменные  $x$ ,  $y$  или  $z$  соответственно, то получаются следующие обычные дифференциальные уравнения:

$$(1/X_{(x)}) \partial^2 X_{(x)}/\partial x^2 = -\alpha_x^2 \quad (2-23a)$$

$$(1/Y_{(y)}) \partial^2 Y_{(y)}/\partial y^2 = -\alpha_y^2 \quad (2-23б)$$

$$(1/Z_{(z)}) \partial^2 Z_{(z)}/\partial z^2 = -\alpha_z^2 \quad (2-23в)$$

Из уравнений (2-22) и (2-23) получим

$$\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad (2-24)$$



Отсюда видно, что каждая степень свободы может внести свой собственный вклад в волновое уравнение, т. е.

$$\alpha_x^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \quad (2-25a)$$

$$\alpha_y^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y \quad (2-25б)$$

$$\alpha_z^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z \quad (2-25в)$$

Теперь, когда переменные разделены, необходимо решить каждое из уравнений. В рассматриваемом случае все три результирующих уравнения имеют один и тот же вид, поэтому будет достаточным решить одно из них, например уравнение, содержащее переменную  $x$ . После преобразования оно примет точно такой же вид, как и волновое уравнение, которое было решено для одномерного ящика:

$$d^2 X_{(x)} / dx^2 + \alpha_x^2 X_{(x)} = 0$$

Нормированным решением его будет

$$X_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x$$

Аналогичное решение может быть получено для уравнений, содержащих переменные  $y$  и  $z$ . Так как  $\Psi_{(xyz)} = X_{(x)} Y_{(y)} Z_{(z)}$ , общая волновая функция будет иметь вид

$$\Psi_{(xyz)} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z \quad (2-26)$$

Важно отметить, что каждой степени свободы соответствует квантовое число, что подчеркивалось и Зоммерфельдом при квантовых расчетах атома водорода.

Теперь, когда  $\alpha_x = n_x \pi / a$ ,  $\alpha_y = n_y \pi / b$  и  $\alpha_z = n_z \pi / c$ , общая энергия для частицы в трехмерном ящике может быть выражена как

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2-27)$$

Из этого уравнения определенно следует, что энергия частицы квантована. Было бы интересно узнать, применим ли классический подход к механике атомов и молекул, как, например, в кинетической теории газов. Собственно говоря, между квантовомеханическим и классическим подходами не существует противоречия. Если выбрать соответствующие квантовые числа и ящики разумных размеров, то разность между уровнями энергии окажется столь малой, что распределение энергии будет почти *непрерывным*.

## Вырождение

Очевидно, для полного описания энергетических состояний частицы в трехмерном ящике необходимо рассмотреть три квантовых числа. Идея квантовых чисел, например в атомных спектрах, появилась при попытке понять положения спектральных линий, т. е. энергии, которым они соответствуют. Рассмотрение новых линий обязательно приводит к появлению нового квантового числа, которое должно быть связано с соответствующими новыми энергетическими уровнями. Отсюда следует, что каждое

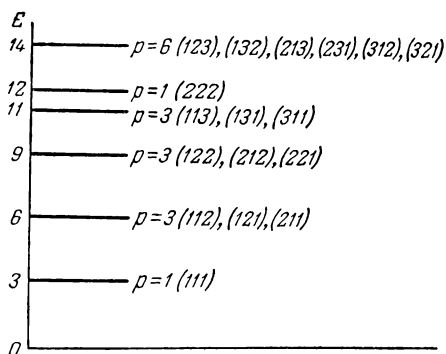


Рис. 2-3. Вырождение энергетических уровней для частицы в трехмерном ящике (энергетическая шкала выражена в единицах  $h^2/8ma^2$ ).

новое квантовое число вносит вклад в энергию системы. Однако часто оказывается, что по различным причинам определенный набор квантовых чисел может и не быть единственным в определении энергии частицы. Если рассмотреть частицу в трехмерном ящике, имеющем форму куба с размером  $a = b = c$ , то энергию можно выразить соотношением

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Видно, что для низшего квантового состояния (111), в котором  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  равны единице,  $E = 3h^2/8ma^2$ . Имеется лишь один набор квантовых чисел, который соответствует этому энергетическому состоянию; этот уровень называют *невырожденным*. Если теперь рассмотрим второе энергетическое состояние, очевидно, что будет три набора (112), (121) и (211) квантовых чисел  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$ , которые отвечают одному и тому же энергетическому уровню  $E = 3h^2/4ma^2$ . Такой уровень называют *вырожденным*, в данном случае уровень трижды вырожден. Для частицы в кубическом ящике, как это видно из рис. 2-3, почти все энергетические уровни в какой-то степени вырождены.

Математическая обработка систем с вырожденными энергетическими состояниями и способы снятия вырождения часто являются важными проблемами. Для частицы в трехмерном ящике вырождение может быть снято использованием ящика, в котором  $a \neq b \neq c$ . Если ребра ящика  $a$ ,  $b$  и  $c$  не будут кратны одной и той же величине, то все энергетические уровни будут невырожденными. Таким образом, довольно просто можно получить невырожденные энергетические уровни для частицы в ящике; однако для атомов и молекул это далеко не всегда так.

## АТОМ ВОДОРОДА

Хотелось бы думать, и некоторые действительно так думают, что волновая механика дает в основном решение всех теоретических проблем химии и физики. Однако в действительности это не так. Независимо от того, как далеко может зайти квантовая механика в этом направлении, всегда возникает практический барьер. Обычно можно написать дифференциальное уравнение для какого-либо частного случая, но результирующее дифференциальное уравнение редко разрешимо без применения приближенных методов. Дело в том, что существует очень мало квантомеханических задач, которые можно решить без какого-либо приближения, и водородоподобный атом — это одна из них. Сам по себе этот факт подчеркивает важность проблемы атома водорода. К тому же в этой проблеме есть много такого, что будет использовано в дальнейших главах.

Проблема естественно, заключается в том, чтобы решить уравнение Шредингера, составленное для атома водорода. До сих пор мы записывали уравнение Шредингера в виде [см. ур. (2-13)], который оказался удовлетворительным для описания движения одиночной частицы с массой  $m$ . В атоме водорода две частицы: электрон и ядро. Для такой системы волновое уравнение удобно записать в виде

$$\frac{1}{m} \nabla^2 \Psi_{(xyz)} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_{\Pi}) \Psi_{(xyz)} = 0 \quad (2-28)$$

Теперь, когда мы рассматриваем движение двух частиц в атоме водорода, волновое уравнение принимает вид

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 \Psi + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_{\Pi}) \Psi = 0 \quad (2-29)$$

где  $m_1$  — масса электрона;  $m_2$  — масса ядра;  $\Psi$  — волновая функция атома как целого.

Для того чтобы вычислить потенциальную энергию, необходимо рассмотреть кулоновское притяжение между электроном и ядром. В этом случае потенциальная энергия определяется работой, необходимой для удаления в бесконечность электрона, находящегося в равновесном положении на расстоянии  $r$  от ядра.

Так как работа представляет собой произведение силы на расстояние, потенциальная энергия может быть определена как

$$E_{\Pi} = - \int F dr = - \int_r^{\infty} \left[ \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} dr = - \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \right]_r^{\infty}$$

$$E_{\Pi} = - Ze^2/r \quad (2-30)$$

где  $Ze$  — заряд ядра водородоподобного атома;  $e$  — заряд электрона.

Если в уравнение (2-29) подставить значение потенциальной энергии, уравнение для атома водорода примет вид

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 \Psi + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad (2-31)$$

### Преобразование координат

Общая энергия  $E$  в волновом уравнении состоит из двух частей: энергии трансляционного движения атома как целого и энергии электрона по отношению к протону. Интересна именно

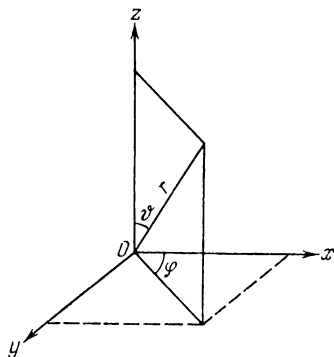


Рис. 2-4. Схема перехода к сферическим координатам.

последняя составляющая энергии. И опять возникает проблема разделения переменных. Для того чтобы получить желаемое уравнение, необходимо выделить и отбросить трансляционную составляющую общего волнового уравнения. Чтобы осуществить такое разделение, необходимо ввести новую систему переменных —  $x$ ,  $y$  и  $z$ , которые являются декартовыми координатами центра массы атома водорода, и переменных  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$ , которые являются полярными координатами электрона по отношению к ядру. Координаты центра массы системы в общем случае задаются уравнением

$$q = \sum_i m_i q_i \Big/ \sum_i m_i \quad (2-32)$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -той частицы;  $q_i$  — координата  $i$ -той частицы.

Для атома водорода декартовы координаты центра массы имеют вид

$$x = (m_1 x_1 + m_2 x_2) / (m_1 + m_2) \quad (2-33a)$$

$$y = (m_1 y_1 + m_2 y_2) / (m_1 + m_2) \quad (2-33б)$$

$$z = (m_1 z_1 + m_2 z_2) / (m_1 + m_2) \quad (2-33в)$$

а переход к сферическим координатам, как это видно из рис. 2-4, дает

$$r \sin \theta \cos \phi = x_2 - x_1 \quad (2-34a)$$

$$r \sin \theta \sin \phi = y_2 - y_1 \quad (2-34б)$$

$$r \cos \theta = z_2 - z_1 \quad (2-34в)$$

Используя эти уравнения преобразования, нетрудно получить волновое уравнение, выраженное в декартовых координатах центра масс системы и в полярных координатах  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$ . Например, рассмотрим координату  $z$ . Решим уравнение (2-33в) относительно  $z_2$ :

$$z_2 = \left( \frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) z - \frac{m_1}{m_2} z_1$$

Если теперь значение  $z_2$  подставить в уравнение (2-34в), то получим

$$r \cos \vartheta = \frac{m_1 + m_2}{m_2} z - \frac{m_1}{m_2} z_1 - z_1$$

или

$$z_1 = z - \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \cos \vartheta$$

Умножим правую часть на отношение  $m_1/m_1$ :

$$z_1 = z - \frac{\mu}{m_1} r \cos \vartheta \quad (2-35)$$

Здесь  $\mu$  — приведенная масса системы, равная

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (2-36)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение преобразования для любой координаты, и после соответствующей подстановки получается волновое уравнение, выраженное через новые переменные  $x, y, z, r, \vartheta$  и  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{m_1 + m_2} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \\ & + \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) \right] + \frac{8\pi^2}{h^2} \cdot (E - E_{\text{п}}(r)) \Psi = 0 \end{aligned} \quad (2-37)$$

Волновая функция  $\Psi$  является функцией переменных  $x, y, z, r, \vartheta$  и  $\varphi$ , и энергия  $E$  содержит как трансляционную энергию атома, так и энергию электрона по отношению к протону.

Цель перехода к новым координатам — возможность разделения переменных. В принципе это разделение производится тем же способом, как и в описании поведения частицы в ящике. Однако в этом случае алгебраические преобразования более сложны. Как обычно, можно предположить, что общая волновая функция  $\Psi_{(xyzr\vartheta\varphi)}$  выражена произведением двух волновых функций, например

$$\Psi_{(xyzr\vartheta\varphi)} = F_{(xyz)} \cdot \Psi_{(r\vartheta\varphi)}$$

При подстановке этого выражения в уравнение (2-37) получим следующие два уравнения:

$$\frac{\partial^2 F_{(xyz)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F_{(xyz)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F_{(xyz)}}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2(m_1 + m_2)}{h^2} E \cdot F_{(xyz)} = 0 \quad (2-38)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi_{(r\vartheta\varphi)}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi_{(r\vartheta\varphi)}}{\partial \varphi^2} + \\ & + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi_{(r\vartheta\varphi)}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \cdot (E - E_{\text{п}}(r)) \Psi_{(r\vartheta\varphi)} = 0 \end{aligned} \quad (2-39)$$

Первое из этих уравнений содержит только переменные  $x$ ,  $y$  и  $z$  и не содержит потенциальной энергии. Оно идентично волновому уравнению свободной частицы, и поэтому описывает трансляционную энергию атома в целом. Второе уравнение, которое выражает энергию электрона по отношению к протону, представляет особый интерес.

### Разделение переменных

Поскольку нас интересует только вторая часть общего волнового уравнения, трансляционную часть рассматривать не будем. Итак, мы имеем необходимое волновое уравнение для электрона по отношению к ядру. Это уравнение является дифференциальным уравнением с частными производными второго порядка, и для его решения следует применить стандартный метод, уже использованный нами ранее. Это потребует разделения переменных таким образом, чтобы получить три независимых уравнения, каждое из которых будет содержать только одну переменную.

Для того чтобы разделить переменные, необходимо предположить, что волновая функция  $\Psi_{(r\vartheta\varphi)}$  может быть представлена в виде произведения трех волновых функций

$$\Psi_{(r\vartheta\varphi)} = R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)}$$

Сделав подстановку в уравнение (2-39), получим уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \times \\ & \times R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)} \right) + \\ & + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)} = 0 \end{aligned}$$

которое после деления на  $R_{(r)}\vartheta_{(\vartheta)}\Phi_{(\varphi)}$  даст

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2 R_{(r)}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_{(r)}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Phi_{(\varphi)} r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Phi_{(\varphi)}}{\partial \varphi^2} + \\ & + \frac{1}{\vartheta_{(\vartheta)} r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \vartheta_{(\vartheta)}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = 0 \end{aligned}$$

Умножив это выражение на  $r^2 \sin^2 \vartheta$ , получим

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \vartheta}{R_{(r)}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_{(r)}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Phi_{(\varphi)}} \frac{\partial^2 \Phi_{(\varphi)}}{\partial \varphi^2} + \\ & + \frac{\sin \vartheta}{\vartheta_{(\vartheta)}} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \vartheta_{(\vartheta)}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2\mu r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = 0 \\ \text{или} \quad & \frac{\sin^2 \vartheta}{R_{(r)}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_{(r)}}{\partial r} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\vartheta_{(\vartheta)}} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \vartheta_{(\vartheta)}}{\partial \vartheta} \right) + \\ & + \frac{8\pi^2\mu r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = - \frac{1}{\Phi_{(\varphi)}} \frac{\partial^2 \Phi_{(\varphi)}}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (2-40)$$

Это приводит к уравнению, аналогичному для частицы в трехмерном ящике. Левая часть уравнения (2-40) содержит только переменные  $r$  и  $\vartheta$ , тогда как правая часть уравнения — только переменную  $\varphi$ . Несмотря на то, какие независимые значения могут принимать  $r$ ,  $\vartheta$  и  $\varphi$ , сумма слагаемых левой части должна быть всегда равна правой части уравнения. А это может быть только тогда, когда обе части уравнения равны одной и той же постоянной величине. Если эта постоянная будет  $m^2$ , то, очевидно, переменную  $\varphi$  можно сразу же выделить из уравнения (2-40):

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2 \quad (2-41)$$

Таким образом мы находим, что первая из трех переменных может быть выделена из начального волнового уравнения. Теперь вопрос заключается в том, чтобы разделить оставшиеся переменные  $r$  и  $\vartheta$ . Приравняв постоянной  $m^2$  выражение, содержащее  $R(r)$  и  $\theta(\vartheta)$ , получим

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \vartheta}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2 \vartheta}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = m^2 \end{aligned}$$

После деления на  $\sin^2 \vartheta$  это уравнение превращается в следующее:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\theta(\vartheta) \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) - \\ - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = 0 \end{aligned}$$

а дальнейшее преобразование приводит к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) = \\ = \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\theta(\vartheta) \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) \end{aligned}$$

Каждая часть уравнения содержит только одну переменную, и поэтому их можно приравнять одной и той же постоянной величине.

Если правую часть приравнять постоянной  $\beta$ , то после умножения на  $\theta(\vartheta)$  получим

$$\frac{m^2 \theta(\vartheta)}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) - \beta \theta(\vartheta) = 0 \quad (2-42)$$

Это необходимая форма для  $\theta$ -уравнения. Оставшаяся часть исходного уравнения — это  $R$ -уравнение. После умножения его на  $R(r)$  и деления на  $r^2$  получим

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{\beta}{r^2} R(r) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) R(r) = 0 \quad (2-43)$$

Итак, удалось успешно разделить три переменные и получить три независимых дифференциальных уравнения:

$$1) \frac{d^2 \Phi_{(\varphi)}}{d\varphi^2} + m^2 \Phi_{(\varphi)} = 0$$

$$2) \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\theta_{(\vartheta)}}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2 \theta_{(\vartheta)}}{\sin^2 \vartheta} + \beta \theta_{(\vartheta)} = 0$$

$$3) \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{(r)}}{dr} \right) - \frac{\beta}{r^2} R_{(r)} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - E_{\text{п}}(r)) R_{(r)} = 0$$

### Ф-Уравнение

Первое из этих уравнений — это Ф-уравнение и очевидно, что оно имеет тот же вид, что и волновое уравнение для частицы в ящике. Его решение, выраженное через синус и косинус, будет иметь вид

$$\Phi_m(\varphi) = A \sin m\varphi + B \cos m\varphi \quad (2-44)$$

Для того чтобы волновая функция была приемлемой, она должна быть «хорошей» функцией. Одним из требований к такой функции является ее *однозначность*. Ввиду этого ограничения функция  $\Phi_m(\varphi)$  должна иметь одинаковые значения для  $\varphi = 0$  и  $\varphi = 2\pi$ . В случае, если  $\varphi = 0$ , очевидно, что

$$\Phi_m(0) = A \sin(0) + B \cos(0) = B$$

а когда  $\varphi = 2\pi$ , то

$$\Phi_m(2\pi) = A \sin m2\pi + B \cos m2\pi$$

Так как значение  $\Phi_m(\varphi)$  должно быть одинаковым в соответствии с этими двумя условиями, необходимо, чтобы

$$B = A \sin m2\pi + B \cos m2\pi$$

Это равенство может иметь место только тогда, когда  $m = 0$  или когда оно принимает положительные или отрицательные целочисленные значения, характеризующие квантовое число, показывающие, что  $m$  является аналогом магнитного квантового числа в модели Бора—Зоммерфельда.

Очень часто для атома водорода используют экспоненциальное решение Ф-уравнения:

$$\Phi_m(\varphi) = C e^{\pm im\varphi} \quad (2-45)$$

При вычислении постоянной  $C$  наиболее удобно выбрать ее таким образом, чтобы волновая функция  $\Phi(\varphi)$  была нормированной волновой функцией. Тогда

$$\int_0^{2\pi} \Phi \Phi^* d\varphi = 1$$



что приводит к выражению

$$\int_0^{2\pi} C^2 e^{\mp im\varphi} e^{\mp im\varphi} d\varphi = 1$$

или

$$C^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi C^2 = 1$$

Очевидно, что значение постоянной  $C$ , которое приводит к нормированию волновой функции, будет равно  $1/\sqrt{2\pi}$ , и поэтому окончательный вид нормированной волновой функции будет

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi} \text{ при } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2-46)$$

### $\theta$ -Уравнение

Решения  $\theta$ -уравнения и радиального уравнения, к сожалению, не так просты, как решение  $\Phi$ -уравнения. Однако иногда  $\theta$ -уравнению придают форму, которая была известна в математике за много лет до появления квантовой механики. Это частное уравнение, называемое *уравнением Лежандра*, имеет нормированное решение

$$\theta_{l,m}(\vartheta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (2-47)$$

где  $P_l^{|m|}$  — присоединенная функция Лежандра степени  $l$  и порядка  $|m|$ .

Очевидно, что вид решения довольно сложен, но, как видно из табл. 2-2 (см. стр. 67), для частных значений параметров  $l$  и  $m$  решение значительно упрощается.

Несмотря на сложность решения, можно сделать некоторые выводы. Так, можно показать, что в уравнении (2-42)  $\beta = l(l+1)$ , причем разрешенными значениями  $l$  являются  $0, 1, 2, 3, \dots$  [ $l$  — новый параметр в уравнении (2-47), и его свойства во многом подобны свойствам побочного квантового числа в атоме Бора—Зоммерфельда.] Нетрудно заметить, что теперь появляются новые ограничения для квантового числа  $m$ . В нормирующем множителе решения  $\theta$ -уравнения встречается множитель  $(l-|m|)!$ . Если предположить, что  $|m|$  будет больше  $l$ , то получится факториал отрицательного числа. Поскольку отрицательного факториала быть не может, максимальное значение должно равняться  $l^*$ . Итак, для квантового числа  $m$  принимаются следующие ограничения:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ . Это те же самые ограничения, которые были необходимы для магнитного квантового числа в модели Бора—Зоммерфельда.

---

\* Следует напомнить, что использованный здесь метод установления ограничений для квантового числа  $m$  не является обычным методом определения этих ограничений.

## Сферические гармоники

Решения  $\theta$ -уравнения и  $\Phi$ -уравнения содержат тригонометрические функции и поэтому определяют угловой характер волновой функции электрона. Оказалось, что общую волновую функцию наиболее удобно исследовать, если ее разделить на *радиальную* и *угловую* части:

$$\Psi_{(r\vartheta\varphi)} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Множитель  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  относится к сферическим гармоникам и дается уравнением

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \theta_{l,m}(\vartheta) \Phi_m(\varphi) \quad (2-48)$$

Это та часть общей волновой функции, которая будет в основном фигурировать при рассмотрении направленной связи.

## Радиальное уравнение

Осталось решить еще радиальное уравнение (2-43). Оно, как и  $\theta$ -уравнение, может быть приведено к виду, который давно известен в математике. Это частное уравнение является уравнением Лягерра, и его нормированным решением будет

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^2}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (2-49)$$

В этом уравнении  $\rho = (2Z/na_0)r$ ,  $a_0 = h^2/4\pi^2\mu e^2$  и  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  представляет собой присоединенный полином Лягерра. Как и в случае  $\theta$ -уравнения, вид решения радиального уравнения довольно сложен, однако полезные выводы из него можно сделать. Во-первых, появляется новый параметр — квантовое число  $n$ . Ввиду сложных математических выкладок можно лишь указать, что  $n$  принимает целочисловые значения 1, 2, 3, ... Как отношение к радиальной волновой функции, которая определяет положение электрона относительно ядра, так и сходство в ограничениях показывают, что  $n$  — это квантовомеханический аналог главного квантового числа в теории Бора.

Во-вторых, используя тот же подход, который применялся при рассмотрении магнитного квантового числа, можно отметить новое ограничение для квантового числа  $l$ . Из нормирующего множителя решения радиального уравнения ясно, что член  $(n-l-1)$  требует, чтобы максимальное значение  $l$  было равно  $(n-1)$ . Если бы  $l$  могло принимать большие значения, то в результате получился бы факториал отрицательного числа. Итак, квантовое число  $l$  ограничено значениями  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ .

## Квантовые состояния

Из решения общего волнового уравнения получено три квантовых числа. Те же квантовые числа были введены ранее в форме квантовых постулатов Бора—Зоммерфельда, что было основным

недостатком этой теории. Поэтому весьма важно отметить, что квантовые числа появляются теперь как результат основных постулатов волновой механики. Однако, к сожалению, их уже нельзя изобразить наглядно, как это было в теории Бора. Мы по-прежнему имеем одно квантовое число для каждой степени свободы, но идея прецессирующих орбит теряет смысл.

Квантовые числа и разрешенные для них значения можно суммировать следующим образом:

Квантовое число	
радиальное . . . . .	$n = 1, 2, 3, \dots$
азимутальное . . . . .	$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
магнитное . . . . .	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

В соответствии с этими ограничениями могут быть только определенные значения квантового числа  $l$ , разрешенные для данного значения  $n$ . Ниже приведены разрешенные значения  $l$  для первых четырех энергетических уровней:

Значения $n$ . . . . .	1	2	3	4
Разрешенные значения $l$ . . . . .	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

Отметим, что значение  $l = 0$  встречается для каждого  $n$ ,  $l = 1$  — для всякого  $n$ , большего единицы, и т. д. Ввиду довольно важной роли, которую играет квантовое число  $l$  в геометрическом строении и энергетических состояниях атома, его значениям дали следующие специальные обозначения:

Значения $l$ . . . . .	0	1	2	3
Обозначение состояния . . . . .	$s$	$p$	$d$	$f$

В литературе чаще пользуются символами электронных состояний, подуровней, нежели числовыми значениями квантового числа  $l$ .

Для первого энергетического уровня значение радиального квантового числа равно единице ( $n = 1$ ); квантовое число  $l$  может иметь только значение  $l = 0$ . Это состояние обычно обозначают как  $1s$ , где  $1$  — это значение квантового числа  $n$ , а  $s$  соответствует  $l = 0$ . Для  $n = 2$  азимутальное квантовое число может иметь значения  $l = 0$  и  $l = 1$ . Это дает два состояния:  $2s$  и  $2p$  соответственно. Для случая  $n = 3$  из разрешенных значений квантового числа видно, что могут существовать три состояния:  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$  для  $l = 0, 1, 2$  соответственно. Наконец, для четвертого энергетического уровня ( $n = 4$ ) могут иметь место четыре состояния  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  и  $4f$ . Эти состояния определяют энергию электронов, и если квантовое число вносит вклад в энергию, подобно квантовому числу  $n$ , то каждому из написанных состояний соответствует свое значение энергии.

### Спин электрона

В дополнение к тонкой структуре спектра, которую можно объяснить с помощью квантового числа  $l$ , экспериментально найдено, что спектры щелочных металлов имеют дублетную

структуру. Оказалось, что спектральные линии, которые когда-то считались единичными линиями, в действительности являются двумя очень близко расположенными друг к другу линиями. Объяснить это с помощью модели Бора—Зоммерфельда было невозможно. В 1925 г. Уленбек и Гаудсмит [6] объяснили это явление тем, что электрон кроме орбитального движения имеет момент количества движения, обусловленный вращением его вокруг собственной оси, и этому вращению соответствует *магнитный момент*. Это приводит к новому квантовому числу, называемому *спиновым* квантовым числом  $m_s$ . Значение спинового момента количества движения равно  $\pm 1/2$  в единицах  $h/2\pi$ . Положительные и отрицательные значения спина обусловлены его направлением. Например, если спин электрона направлен по часовой стрелке, то он взаимодействует с орбитальным магнитным моментом электрона с энергией, отличающейся от энергии взаимодействия электрона, спин которого направлен против часовой стрелки. Различие в энергиях, обусловленное противоположным направлением спинов электронов, относительно мало, но все же достаточно для того, чтобы привести к наблюдаемой дублетной структуре. Из предположения о физически вращающемся электроны вытекает ряд серьезных трудностей, но соответствие теории с практикой пока еще достаточно для того, чтобы сохранить теорию.

В 1928 г. был найден квантовомеханический ответ на вопрос об электронном спине. Волновое уравнение в виде, предложенном Шредингером, было нерелятивистским. Желая привести волновую механику в соответствие с теорией относительности, Дирак вывел волновое уравнение, которое естественно привело к спино-вому моменту количества движения электрона. По теории Дирака, электрон имеет такой же момент количества движения и магнитный момент, как и вращающийся электрон по Уленбеку и Гаудсмиту. Однако, как и в случае с тремя другими квантовыми числами, квантовомеханические свойства электронного спина являются результатом последовательных математических расчетов и не приводят к проблемам, возникающим из физической картины электрона, вращающегося вокруг собственной оси.

### Энергетические состояния атома водорода

При описании энергетических состояний водородоподобного атома энергия входит только в радиальное уравнение, и, следовательно, энергетическое состояние атома можно узнать, решив это уравнение. По определению, потенциальная энергия электрона по отношению к ядру равна 0, когда эти две частицы находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга; по мере приближения электрона к ядру значение потенциальной энергии становится все более и более отрицательным. Следовательно, энергия электрона отрицательна, и поэтому нас прежде всего будут инте-

решать отрицательные энергетические состояния. Если рассмотреть только отрицательные состояния, то можно показать, что разрешенные значения энергии электрона задаются уравнением

$$E_n = -2\pi^2\mu Z^2 e^4 / n^2 \hbar^2 \text{ при } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2-50)$$

Отсюда видно, что выражение для энергии электрона, вытекающее из волновой механики, идентично уравнению, получающемуся из теории Бора.

Квантовое число  $n$ , которое появляется при квантовомеханическом рассмотрении атома, напоминает главное квантовое число в теории Бора, и поэтому может быть связано с электронной оболочкой. При наглядном изображении электрона, вращающегося по определенной орбите, такая аналогия недействительна. Однако с точки зрения энергетического состояния электрона такая наглядная картина в достаточной мере применима. Так,  $n = 1$  соответствует первому, или  $K$ -уровню,  $n = 2$  —  $L$ -уровню и т. д.

Интересно отметить, что так как энергия электрона в водородоподобном атоме, в соответствии с волновым уравнением, определяется только квантовым числом  $n$ , то энергетические уровни должны быть вырожденными. Основным состоянием атома водорода будет  $1s$ -состояние, и порядок последующих энергетических уровней будет таким:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s \dots$$

Поскольку квантовые числа  $l$ ,  $m$  и  $m_s$  не вносят ничего в энергию электронного состояния, все возможные состояния в данном радиальном уровне энергетически равны. Это значит, что в спектре будут наблюдаться только единичные линии, такие, как предсказывал Бор. Однако хорошо известно, что в спектре водорода существует тонкая структура, изучение которой было толчком к развитию теории Бора — Зоммерфельда для атома водорода. Очевидно, простая форма волнового уравнения не вполне адекватно описывает атом водорода, и, таким образом, мы находимся в положении, лишь немного лучше того, когда опирались на модель атома Бора.

Собственно говоря, найденная последовательность энергетических уровней является результатом расчетов, основанных на нерелятивистском подходе к водородоподобному атому в отсутствие внешнего электрического или магнитного поля. Используя релятивистскую форму волнового уравнения, можно снять орбитальное вырождение, что приведет к экспериментально наблюдаемой тонкой структуре. К сожалению, из-за крайней сложности математического аппарата релятивистское решение трудно применять практически. Для более сложных атомов, как мы увидим, орбитальное вырождение можно снять, учитывая эффект электрон-электронного отталкивания.

## МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Как уже отмечалось, точное решение квантовомеханической задачи может быть получено только в очень редких случаях. Водородоподобный атом — один из таких случаев. Однако чтобы получить решение для любой атомной системы, имеющей более одного электрона, необходимо применять различные приближенные методы. При этом возникает трудность учета кулоновского

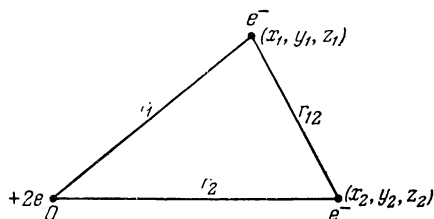


Рис. 2-5. Координаты электронов в атоме гелия.

отталкивания электронов. Если рассмотреть, например, атом гелия с двумя электронами, то потенциальная энергия будет обусловлена не только эффектом взаимодействия ядра с каждым из электронов, но и кулоновским отталкиванием между двумя электронами. Расположение электронов ядра в атоме гелия показано на рис. 2-5, где ядро помещено в начало координат, а  $x_1, y_1, z_1$  и  $x_2, y_2, z_2$  — координаты двух электронов. Потенциальную энергию можно представить в виде

$$E_{\text{п}} = -2e^2/r_1 - 2e^2/r_2 - e^2/r_{12}$$

а результирующее волновое уравнение для атома гелия как

$$\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = 0 \quad (2-51)$$

где  $\nabla_1^2$  и  $\nabla_2^2$  — операторы Лапласа для первого и второго электронов.

Итак, в атоме гелия движение одного электрона зависит от движения второго электрона; если же обратиться к более сложным атомам, то волновое уравнение должно будет учитывать кулоновское отталкивание между всеми электронами.

Трудность решения этого уравнения заключается в том, что невозможно разделить волновые функции различных электронов. Эта проблема может быть разрешена с помощью метода Хартри [7], в котором каждый данный электрон рассматривается так, как если бы он двигался в центральном электрическом поле, являющемся результатом усредненного распределения заряда ядра и всех остальных электронов. Вначале вычисляют функцию потенциальной энергии системы, состоящей из ядра и всех электронов. Затем вычисляют волновую функцию определенного электрона, рассматривая движение выбранного электрона в усредненном поле остальных электронов и ядра. Решение волнового уравнения для первого электрона позволит лучше рассчитать усредненное центральное поле, которое затем может быть использовано для волнового уравнения второго электрона, и т. д. Поступая таким образом, получают последовательно улучшающиеся волновые функ-

ции электронов и продолжают расчеты до тех пор, пока улучшение становится уже заметным. В этом случае поле называют *самосогласованным*.

Одним из важных следствий электрон-электронного отталкивания является снятие орбитального вырождения, предпола-

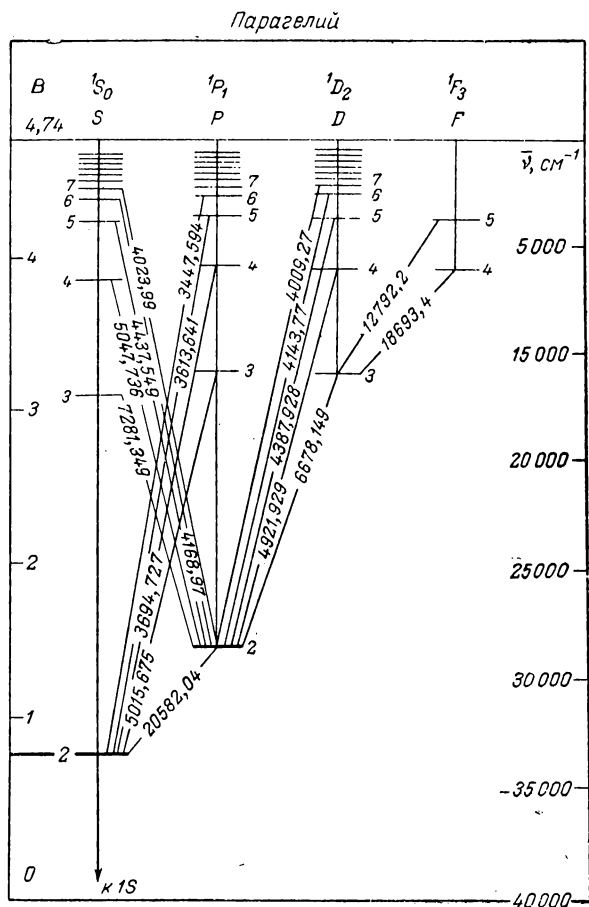


Рис. 2-6. Диаграмма энергетических уровней для парагелия (длины волн различных переходов приведены на соответствующих линиях в Å).

гаемого решением волнового уравнения для атома водорода. В то время как для атома водорода все уровни являются вырожденными и, следовательно, имеют одну и ту же энергию, в более сложных атомах уровни, как найдено, расщеплены. Это расщепление можно проиллюстрировать схемой уровней парагелия, по-

казанной на рис. 2-6, из которой видно, что порядок уровней следующий:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p \approx 3d < 4s \dots$$

У более тяжелых элементов порядок уровней может быть изменен; так, например, в некоторых случаях  $ns$ -состоянию будет соответствовать более низкая энергия, чем  $(n-1)d$ -состоянию.

### ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ АТОМА ВОДОРОДА

В теории атома Бора постулировалось, что электрон вращается вокруг ядра по определенным круговым орбитам. Эти орбиты были выбраны потому, что они — простейшие, дававшие соответствие между теоретической моделью и экспериментом. Такие круговые орбиты проводили к симметричному атому и не вносили никакого вклада в понимание геометрических форм молекул. Одним из наиболее выдающихся достижений квантовомеханического подхода к атомной структуре как раз и было определение общего вида распределения электронной плотности и его связи с молекулярной структурой.

Было предположено, что квадрат волновой функции является мерой вероятности распределения электрона. Ранее было показано, что волновая функция состоит из двух частей: угловой составляющей, обозначаемой  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ , и радиальной составляющей  $R_{n,l}(r)$ . В дальнейшем будет показано, что радиальная составляющая волновой функции дает распределение электрона вдоль расстояния от ядра, тогда как угловая — будет определять геометрическую форму различных энергетических состояний.

Нормированные решения  $\vartheta$ -уравнения, так же как и радиального уравнения, в общем случае достаточно сложны. Однако они значительно упрощаются при введении определенных значений параметров. Для  $\Phi$ -уравнения разрешенные значения параметра  $m$  равны  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , что приводит к нормированным функциям  $\Phi(\varphi)$ , показанным в табл. 2-1, в которой приведены комплексные и вещественные формы функций. Примеры нормированных  $\vartheta(\vartheta)$ -функций и радиальных функций даны в табл. 2-2 и 2-3 соответственно.

Таблица 2-1. Нормированные функции

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

$\Phi_0(\varphi)$	$\Phi_1(\varphi)$	$\Phi_{-1}(\varphi)$
$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$ или $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}$ или $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \varphi$



Таблица 2-2. Нормированные функции

$$\theta_{l,m}(\vartheta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$$

$l$	0	1
$\theta(\vartheta)$	$\theta_{0,0}(\vartheta) = \frac{\sqrt{2}}{2}$	$\theta_{1,0}(\vartheta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta$ $\theta_{1,\pm 1}(\vartheta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \vartheta$

Таблица 2-3. Нормированные функции

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2L}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\rho/2} - \rho^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

Энергетические уровни	$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
$K$	1	0	$R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
$L$	2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
	2	1	$R_{2,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$

Таблица 2-4. Нормированные волновые функции водородоподобных атомов

Энергетические уровни	$n$	$l$	$m$	$\Psi$
$K$	1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
$L$	2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
	2	1	0	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cdot \cos \vartheta$
	2	1	$\pm 1$	$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cdot \sin \vartheta \cos \varphi$
				$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cdot \sin \vartheta \sin \varphi$
$M$	3	0	0	$\Psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$

Нормированная общая волновая функция для атома водорода получается из соотношения

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Как уже было показано, выбор того или иного вида функций не является произвольным. Он ограничен разрешенными значениями квантовых чисел. Используя возможные комбинации этих функций в пределах ограничений квантовых чисел, получим нормированные общие волновые функции, приведенные в табл. 2-4.

### Кривые радиального распределения

Волновая функция для атома водорода в основном состоянии имеет вид

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Квадрат этой функции должен дать вероятность распределения электрона по отношению к ядру. Тот факт, что вероятность рас-

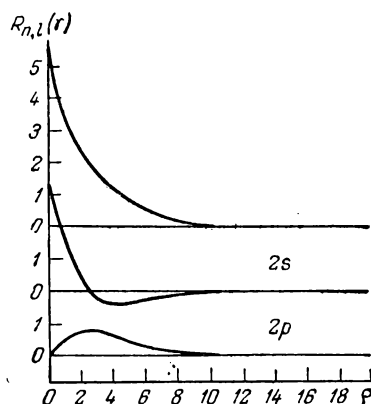


Рис. 2-7. Радиальные волновые функции для 1s-, 2s- и 2p-подуровней атома водорода.

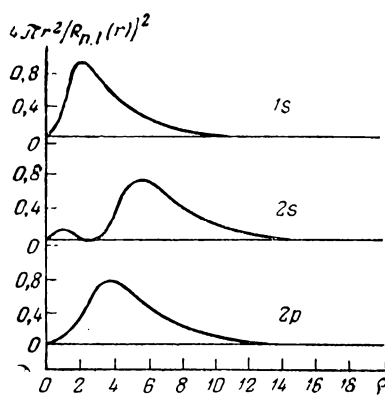


Рис. 2-8. Функции радиального распределения в единицах  $a_0$  для 1s-, 2s- и 2p-подуровней атома водорода.

пределения вообще существует, противоречит идеям теории Бора, по которой электрон был привязан к определенной орбите на заданном расстоянии от ядра. Из квантовомеханических кривых распределения (рис. 2-7, 2-8) видно, что существует конечная вероятность нахождения электрона даже на очень больших расстояниях от ядра. Эта вероятность исчезающе мала, и наиболее вероятно, что электрон находится на расстоянии от ядра, меньшем чем 1—2 Å.

Более наглядно выразить распределение электронной плотности можно с помощью функции радиального распределения. Это — мера вероятности нахождения электрона в сферическом

слое между расстояниями  $r$  и  $r + dr$  от ядра. Объем, лежащий между двумя сферами, имеющими радиусы  $r$  и  $r + dr$ , равен  $4\pi r^2 dr$ , а вероятность нахождения электрона в этом элементарном объеме должна быть выражена уравнением

$$D_{(r)} dr = 4\pi r^2 \Psi \Psi^* dr$$

или

$$D_{(r)} dr = 4/a_0^3 r^2 \exp(-2r/a_0) dr \quad (2-52)$$

График функции радиального распределения в единицах  $a_0$  показан на рис. 2-8. Интересно отметить, что хотя электрон имеет конечную вероятность нахождения на большом удалении от ядра, максимум вероятности находится на расстоянии  $a_0$ , которое в точности равно вычисленному радиусу первой электронной орбиты в атоме Бора.

Кроме основного состояния, атом водорода может находиться также в различных возбужденных состояниях. Функции радиального распределения для этих состояний могут быть выражены точно так же, как и функция основного состояния. Примеры некоторых из этих функций  $2s$  и  $2p$  также представлены на рис. 2-8.

### Угловая составляющая волновой функции

Одноэлектронные волновые функции полученного типа для атома водорода часто называют *атомными орбиталями*. Наиболее характерной чертой атомных орбиталей является их зависимость от углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ , которая определяет геометрические характеристики атома. Так как радиальная зависимость волновой функции примерно одинакова, для различных  $l$ -подуровней при данном значении  $n$ ,  $s$ - и  $p$ -подуровни с одним и тем же значением  $n$  с хорошей степенью приближения можно рассматривать, основываясь только на их угловой зависимости. Эта угловая зависимость представляется сферической гармоникой  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)$  (табл. 2-5).

Сферическая гармоника  $s$ -орбитали, как это следует из табл. 2-5, будет иметь вид  $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ .

Из этого равенства видно, что  $s$ -орбиталь *не зависит* от углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ ; какие бы значения ни принимали углы, угловая часть волновой функции является постоянной, и поэтому *сферически* симметрична, т. е.  $s$ -орбитали можно представить в виде, показанном на рис. 2-9.  $p$ -Орбитали также имеют вполне определенную геометрическую форму. Если изобразить каждую из трех  $p$ -орбиталей, то они будут образовывать идентичные *гантелеобразные* фигуры, лежащие взаимно перпендикулярно друг к другу. Точнее говоря, одна  $p$ -орбиталь образует гантелеобразную фигуру, расположенную вдоль оси  $x$  декартовой системы координат, другая — вдоль оси  $y$  и третья — вдоль оси  $z$ .

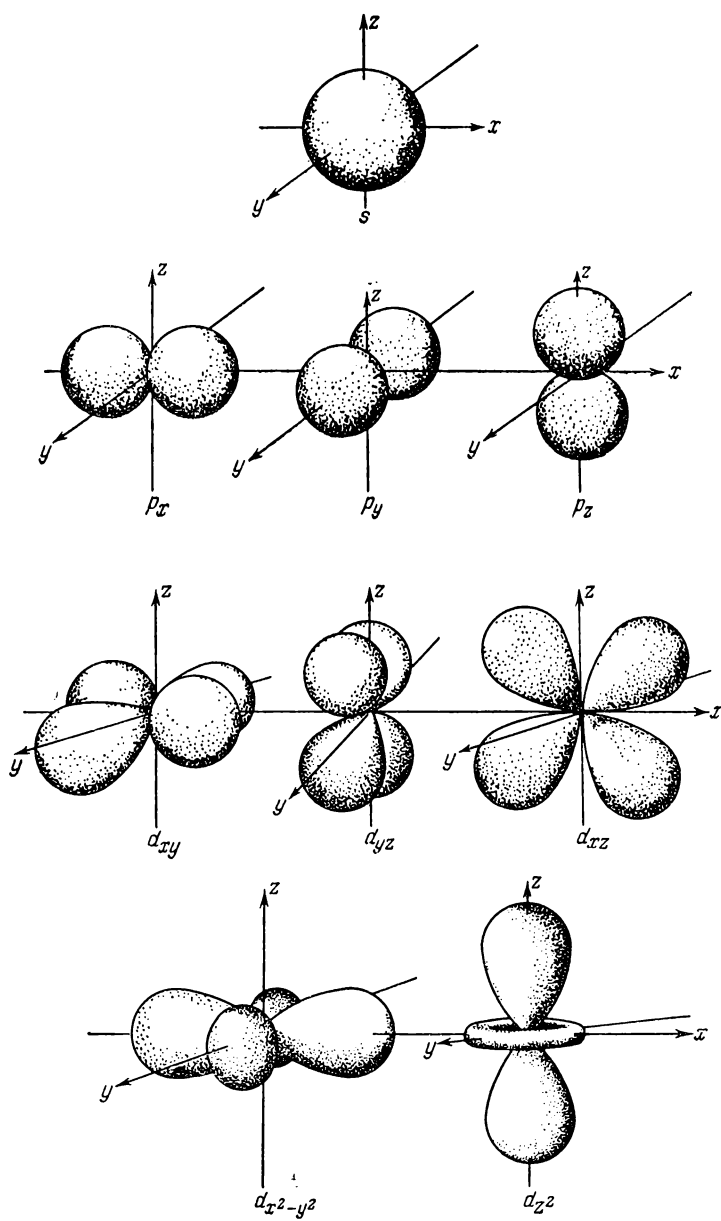


Рис. 2-9. Конфигурация  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

Таблица 2-5. Сферические гармоники  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \theta_{l,m}(\vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi)$  для  $s$ -подуровня и трех  $p$ -подуровней атома водорода с определяющими их квантовыми числами  $l$  и  $m$

$l$	$m$	$Y(\vartheta, \varphi)$
0	0	$Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
1	1	$Y_{1,1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
1	-1	$Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$

Хотя сферические гармоники для  $d$ -орбиталей и не приведены в табл. 2-5, на рис. 2-9 изображены для них угловые зависимости. Если хотя бы получить истинное геометрическое изображение орбиталей, применяя контурные поверхности\*. Однако при рассмотрении химической связи кривые угловых зависимостей более удобны и, по-видимому, более подходящи для использования, чем контурные поверхности.

Тот факт, что атом в квантовой механике имеет определенную геометрическую форму, весьма важен. На этом основывается квантовомеханический подход к стереохимии. В противоположность атому Бора, который мало помогает в понимании геометрических моделей молекул, квантовомеханический подход приводит, как мы увидим, к некоторым вполне удовлетворительным результатам.

### Атомные спектры и обозначения термов

В выражения энергии электрона через  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -состояния входят только два из четырех квантовых чисел, необходимых для полного описания энергии электрона в атоме. Это вызывает сильное вырождение, поскольку не учитывается ни *межэлектронное отталкивание*, ни *спин-орбитальное взаимодействие*. Хотя эти эффекты могут быть относительно малы, они, тем не менее, снимают вырождение для данной электронной конфигурации, включающей электроны вне заполненного подуровня. Чтобы узнать, как эти дополнительные взаимодействия снимают вырож-

\* Контурная поверхность ограничивает ту часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона  $\int |\Psi|^2 d\tau$  имеет определенное значение, например 0,9. (Прим. ред.).

дение данной электронной конфигурации, полезно рассмотреть два крайних случая: связь *Рассела—Саундерса*, или *LS*-связь, с одной стороны, и *jj*-связь — с другой.

Более распространенной является связь *Рассела—Саундерса*, для которой предполагают, что взаимодействие между индивидуальными орбитальными моментами и индивидуальными спиновыми моментами более сильное, чем спин-орбитальное, или *ls*-взаимодействие. Это допущение оказывается справедливым для легких элементов, у которых  $Z \leq 30$ . По схеме *Рассел—Саундерса* все угловые моменты ( $l_i$ ) электронов в атоме суммируют, получая *резльтирующий орбитальный угловой момент* с квантовым числом  $L$ , которое может быть равно нулю или целому числу. Согласно квантовому принципу сложения векторных величин оно представляет собой сумму значений  $l$  для всех электронов. Суммирование упрощается тем, что электроны заполненного уровня не вносят вклада в  $L$ , так как их суммарный орбитальный угловой момент, так же как и суммарный спиновый угловой момент, равен нулю. Поэтому учитывают только электроны, находящиеся на незаполненных подуровнях.

В качестве примера рассмотрим общий случай, когда два электрона имеют азимутальные квантовые числа  $l_1$  и  $l_2$ .

Тогда

$$L = l_1 + l_2; \quad l_1 + l_2 - 1; \quad l_1 + l_2 - 2; \quad \dots \quad l_1 - l_2$$

Для трех электронов значение  $L$  можно получить, найдя его сначала для двух электронов, а затем векторно прибавляя к нему значение  $l$  для третьего электрона. Для иллюстрации рассмотрим три электрона с конфигурацией  $sp^2$ . Для  $s$ -электрона  $l = 0$ , поэтому  $L_1 = 0$ . Для двух  $p$ -электронов величина  $l$  имеет значения  $l_1 = l_2 = 1$ , поэтому  $L_2$  будет принимать значения

$$L_2 = 1 + 1; \quad 1 + 1 - 1; \quad 1 + 1 - 2 \quad (= l - l)$$

или

$$L_2 = 2, 1, 0$$

Подобным же образом в результате суммирования отдельных спинов получают результирующий спиновый угловой момент с квантовым числом  $S$ , равным сумме  $s$  для отдельных электронов, т. е.  $S = \sum_i s_i$ .

Наконец, так же как могут складываться  $l$  и  $s$ , давая для одного электрона величину  $j$  (спин-орбитальное взаимодействие), так и значения  $L$  и  $S$  могут суммироваться, давая серию значений  $J$  для всех электронов. Величину  $J$  называют *квантовым числом полного углового момента*; его возможные значения

$$J = L + S; \quad L + S - 1; \quad L + S - 2; \quad \dots \quad |L - S|$$

Число  $J$  может быть только положительным или нулем; оно будет целым числом, если  $S$  — целое число, и дробным, если  $S$  — дробное число ( $1/2$ ,  $3/2$ ,  $5/2$  и т. д.).

Таким образом, состояние атома с заданными значениями  $L$  и  $S$  характеризуется группой компонентов с относительно близкими значениями энергии. Число компонентов равно числу возможных значений  $J$  и называется *мультиплетностью* состояния. Например, если  $S = 1/2$ , то  $J = L + 1/2$  и  $J = L + 1/2 - 1 = L - 1/2$ , т. е. мультиплетность равна двум, и говорят, что состояние является *дублетным*. Если  $S = 1$ , то  $J = L + 1$ ;  $J = L + 1 - 1 = L$ ;  $J = L + 1 - 2 = L - 1$ .

Мультиплетность равна 3, состояние атома является триплетным.

В общем случае, если  $L > S$ , мультиплетность равна  $2S + 1$ . Если  $L < S$ , возможно только одно значение для  $J$ , хотя  $2S + 1$  может быть больше единицы. Например, неспаренный  $s$ -электрон вне заполненного подуровня будет иметь  $l = 0 = L$  и  $s = 1/2 = S$ , так что число  $J$  может быть только  $1/2$ . Таким образом, состояние атома является *синглетным*, хотя  $2S + 1 = 2$ .

Для более полной характеристики электронного состояния атома Расселом и Саундерсом в 1925 г. была предложена схема обозначений, основанная на спектральной символике. Буквенные обозначения термов  $S, P, D, F, G, H \dots$  соответствуют значениям числа  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ . Слева вверху буквенного обозначения терма пишут его мультиплетность, т. е.  $2S + 1$ , а справа внизу ставят число, обозначающее соответствующее значение  $J$ , т. е.  $^{2S+1}L_J$ .

Например, если  $L = 2$  и  $S = 1$ , обозначение терма будет  $^3D$ , и так как возможны три значения  $J$ , а именно 3, 2, 1, то имеется три триплетных состояния  $^3D_3, ^3D_2$  и  $^3D_1$ .

Рассмотрим какой-либо конкретный атом и составим обозначения термов для различных энергетических состояний, в которых он может находиться. Так, электронная конфигурация атома углерода в основном состоянии будет  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Значения  $L$  и  $S$  определяются только двумя  $p$ -электронами. Число  $L$  может принимать значения 2, 1 и 0, что соответствует состояниям  $D, P$  и  $S$ , число  $S$  может быть равно 0 или 1, тогда мультиплетность соответственно равна 1 и 3. Поэтому состояниями атома углерода являются  $^3D, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P$  и  $^1S$ . Однако по принципу Паули не все эти состояния разрешены. Для  $p^2$ -конфигурации разрешенными состояниями являются только  $^3P, ^1D$  и  $^1S$ . В табл. 2-6 приведены разрешенные по Расселу—Саундерсу состояния для эквивалентных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов. Отметим, что состояние атома или иона с заполненными подуровнями всегда будет  $^1S_0$ .

Итак, для атома углерода возможны следующие состояния:  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$  и  $^1S_0$ . Теперь необходимо выяснить, которому из них соответствует наименьшая энергия, т. е. какое из них является *основным состоянием*. Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим *правила Хунда*.

1. Из всех состояний Рассела—Саундерса, разрешенных по принципу Паули, наиболее устойчивым является состояние с наибольшей мультиплетностью.

Таблица 2-6. Разрешенные состояния по Расселу—Саундерсу для эквивалентных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов

Эквивалентные электроны	Энергетические состояния (термы)	Эквивалентные электроны	Энергетические состояния (термы)
$s^1$	$^2S$	$d^1$ или $d^9$	$^2D$
$s^2$	$^1S$	$d^2$ или $d^8$	$^1(SDG), ^3(PF)$
$p^1$ или $p^5$	$^2P$	$d^3$ или $d^7$	$^2D, ^2(PDFGH), ^4(PF)$
$p^2$ или $p^4$	$^1S, ^1D, ^3P$	$d^4$ или $d^6$	$^1(SDG), ^3(PF), ^1(SDFGI)$ $^3(PDFGH), ^5D$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$		$^2D, ^2(PDFGH), ^4(PF),$ $^4(SDFGI), ^4(DG), ^6S$
$p^6$	$^1S$	$d^5$	

2. Из группы термов с данным значением  $S$  наименьшей энергии соответствует терм с наибольшим значением  $L$ .

3. Из состояний с данными  $L$  и  $S$  при конфигурации, содержащей меньше половины электронов на данном подуровне, наиболее устойчивым будет состояние с наименьшей величиной  $J$ . Для конфигурации с числом электронов больше половины наиболее устойчивым будет состояние с наибольшей величиной  $J$ . Мультиплетность в первом случае называют нормальной, а во втором случае — обращенной.

Под действием внешнего магнитного поля на атом может происходить дальнейшее расщепление термов. При этом состояние с квантовым числом полного углового момента  $J$  расщепляется на  $2J + 1$  подуровней, соответствующих числу значений, которые может иметь магнитное квантовое число  $m$ . Этими значениями являются  $-J, \dots, 0, \dots, +J$ .

Для  $p^2$ -конфигурации существуют различные энергетические уровни, приведенные на рис. 2-10. Из рисунка видно, что эта конфигурация 15-кратно вырождена. Если значения  $n$  для обоих  $p$ -электронов различны, то число энергетических уровней может быть еще большим. Например, для конфигурации  $2p3p$  число уровней, возникающих под действием магнитного поля, равно 36.

Во многих случаях термы могут быть определены по атомным спектрам, изучая которые, можно получить сведения об электронной конфигурации. В табл. 3-4 приведены обозначения термов основного состояния для атомов различных элементов и их электронные конфигурации.

В заключение скажем несколько слов относительно более сложной  $jj$ -связи. Чтобы схема связи Рассела—Саундерса была применима, необходимо допустить сильное взаимодействие между индивидуальными  $l_i$ - и индивидуальными  $s_i$ -векторами. Однако в некоторых случаях взаимодействие между  $l_i$  и  $s_i$ , т. е. спин-орбитальное взаимодействие, для каждого электрона сильнее, чем взаимодействие индивидуальных орбитальных моментов и



индивидуальных спинов. Это наблюдается у атомов тяжелых элементов, в которых велики силы центрального поля. В этом случае имеют дело с так называемой  $jj$ -связью. Моменты  $l_i$  и  $s_i$  для каждого электрона складываются, давая значение  $j_i$ , а сумма этих

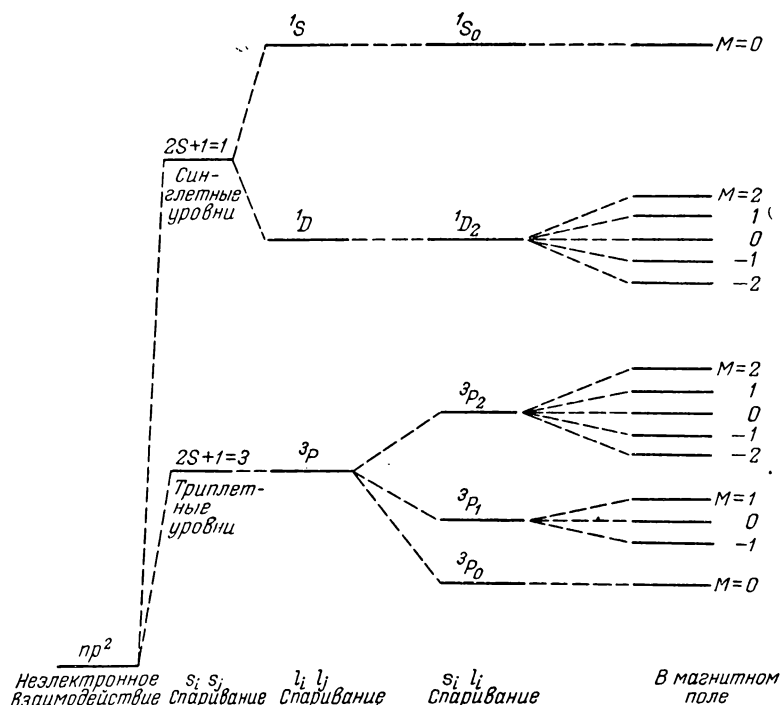


Рис. 2-10. Энергетические уровни для электронной конфигурации  $(np)^2$ .

последних для всех электронов в атоме определяет полное значение  $J$ . Число термов остается тем же, как и в случае  $LS$ -связи, но правила отбора иные.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. de Broglie L. Ann. Phys., 1925, Bd. 3, S. 22.
2. Davisson C., Germer L. Phys. Rev., 1927, v. 30, p. 705.
3. Heisenberg W. Z. Phys., 1927, Bd. 43, S. 172.
4. Born M. Z. phys. Chem., 1926, Bd. 37, S. 863; Bd. 38, S. 803.
5. Schrodinger E. Ann. Phys., 1926, Bd. 79, S. 361, 489; Bd. 80, S. 437; Bd. 81, S. 109.
6. Uhlenbeck G., Goudsmit S. Naturwiss., 1925, Bd. 13, S. 953; Nature, 1926, Bd. 117, S. 264.
7. Hartree D. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1928, v. 24, p. 89.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Г л е с с т о н С. Теоретическая химия. Пер. с англ. Под ред. Б. Б. Кудрявцева. М., Издательство, 1950. 632 с.
- Messiah A. Quantum Mechanics. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1965.
- Sherwin C. W. Quantum Mechanics. Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1959.
- Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Квантовая механика. М., «Наука», 1972. 368 с.
- Lippett J. W. Wave Mechanics and Valency. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1960.
- К о з м а н У. Введение в квантовую химию. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издательство, 1960. 560 с.
- Г а й т л е р В. Элементарная квантовая механика. Пер. с англ. Под ред. К. П. Гурова. М., Издательство, 1948. 136 с.
- К о у л с о н Ч. Валентность. Пер. с англ. Под ред. Н. Д. Соколова. М., «Мир», 1965. 426 с.
- Г е р ц б е р г Г. Атомные спектры и строение атомов. Пер. с англ. Под ред. Я. А. Смородинского. М., Издательство, 1948. 280 с.
- Bartlett N. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 218.
- Sanderson R. T. J. Chem. Ed., 1964, v. 41, p. 187.

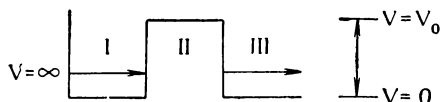
## ЗАДАЧИ

1. Вычислить энергию фотона, если ему соответствует длина волны 6000 Å.
2. Вычислить массу фотона, если его энергия равна  $3,2 \cdot 10^{-19}$  Дж.
3. Определить длину волны шара с массой 100 г, движущегося со скоростью 75 км в час. Какова возможность обнаружения волновых свойств шара с помощью существующих приборов?
4. Если бы постоянная Планка имела значение, равное единице, то как бы это сказалось на движении автомобиля?
5. Каково влияние принципа неопределенности на закон причинности?
6. Почему вывод выражения  $\lambda = h/p$  применим для фотона, но не применим для электрона?
7. Показать, что функция  $\Psi = A \sin \alpha x \pm B \cos \alpha x \pm C e^{i\alpha x}$  есть решение уравнения  $d^2\Psi/dx^2 + \alpha^2\Psi = 0$ .
8. Использовать выражение  $g(t) = A \sin 2\pi\nu t + B \cos 2\pi\nu t + C e^{2\pi i \nu t}$ , чтобы исключить время в уравнении (2-7).
9. Если  $\Psi = A \sin \alpha x$ , то показать, что  $(1/\Psi) \partial^2\Psi/\partial x^2$  не зависит от  $x$ .
10. Вывести одномерный аналог уравнения (2-11), используя независящую от времени волновую функцию  $\Psi = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$ .
11. Определить расстояние между энергетическими уровнями атома водорода, заключенного в одномерный ящик с  $a = 10$  см. Каково его значение в кинетической теории газов?
12. Может ли быть невырожденным энергетическое состояние частицы в кубическом ящике при условии, что три квантовых числа разные.

13. Рассмотреть основное энергетическое состояние электрона, движущегося в бесконечном одномерном ящике с  $a = 10^{-13}$  см. Сравнить полученное значение с энергиями  $\beta$ -частиц, возникающих при радиоактивном распаде.

14. Изобразить графически  $\Psi$  и  $|\Psi|^2$  для первых пяти энергетических уровней частицы в одномерном ящике.

15. Рассмотреть случай, когда частица находится в потенциальном ящике (область I) с высотой стенки  $V_0$  (область II). Частица проходит сквозь стенку. Объяснить, как это может случиться, составить (использовав экспоненциальную форму  $\Psi$ ) и решить волновое уравнение для частицы в каждой из трех областей.



(Для областей I и III  $V = 0$ , для области II  $V > E$ .)

16. Решить задачу состояния частицы в одномерном ящике с размерами  $-a/2$  и  $+a/2$ . Не допускать равенства нулю коэффициентов  $A$  и  $B$  и определить квантовое число.

17. Энергия атома водорода зависит только от квантового числа  $n$ . Является ли вырождение в данном случае следствием реального условия существования атома водорода или оно обусловлено недостатками теории?

18. Как можно учесть действие магнитного поля в волновом уравнении? Как оно будет влиять на энергию и вырождение состояния электрона?

19. Из решения уравнения для  $\Phi_m(\varphi)$  и общего вида постоянных нормировки для  $\theta_{(\theta)}$ - и  $R_{(r)}$ -уравнений установить значения пространственных квантовых чисел и наложенные на них ограничения.

20. Каково соотношение между четырьмя измерениями и четырьмя квантовыми числами? Есть ли необходимость в пятом квантовом числе для случая пяти измерений?

21. Получить графически гантелеобразную форму угловой зависимости  $p_z$ -орбитали.

---

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ**

---

Периодическая система элементов относится к наиболее выдающимся открытиям в химии. Важность такой систематизации химических элементов несомненна, однако временами мы склонны забывать о трудностях, с которыми сталкивались те, кто первыми работали в этой области. В свете современных сведений связь между электронным строением атомов и свойствами элементов очевидна, вместе с тем необходимо учесть, что во времена начала развития периодической системы количество, а очень часто и качество экспериментальных данных, на которых могла бы основываться классификация элементов, были недостаточны.

**ПРЕДЫСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА**

В начале XIX столетия число известных элементов было слишком мало, чтобы можно было основывать на них периодическую классификацию. Кроме того, не было установлено различие между понятиями атомный и эквивалентный вес, а без этого невозможно было дальнейшее развитие химии. В дополнение к этим затруднениям принятые величины атомных весов многих элементов были ненадежными. Вскоре после 1800 г. определением атомных весов занялись Берцелиус, а затем Стас. Точность их определений оставляла желать лучшего, но все же в результате их работ одно из главных препятствий к открытию периодической классификации было устранено. Однако удовлетворительной формулировки периодического закона пришлось ждать до 60-х годов.

Установление связи между атомным и эквивалентным весом произошло только в середине XIX столетия. Когда Джон Дальтон в 1907 г. ввел в химию атомную теорию, он предположил, что атомы разных элементов образуют соединение таким образом, что один атом одного элемента присоединяет к себе один атом другого элемента. Если соединяются водород и кислород, образуя воду, то получившаяся молекула воды должна иметь формулу  $\text{HO}$ , а не  $\text{H}_2\text{O}$ , как это известно теперь. Если принять атомный вес водорода за 1, то атомный вес кислорода окажется равным 8. Против этого еще в 1809 г. возражал Гей-Люссак. Путь к решению этой задачи дала гипотеза физика Амадео Авогадро. В 1811 г.

Авогадро опубликовал статью, в которой провел резкое различие между атомами и молекулами. Он указал, что проблема в целом может быть решена при допущении, что молекулы в элементарных газах состоят из двух или более атомов. Однако во время опубликования работы Авогадро на нее было обращено мало внимания. Только в 1843 г. она была возрождена Жераром, который воспользовался ею при определении молекулярных весов и объемов. В это же время он пришел к выводу, что молекула воды должна иметь состав  $\text{H}_2\text{O}$ .

Несмотря на установление различия между атомным весом и «соединительным» (эквивалентным) весом элемента, только после первого международного съезда химиков в Карлсруэ в 1860 г., на котором Канницаро доложил работу, основанную на гипотезе Авогадро, последняя начала получать признание, которого заслуживала. В результате в последующие годы стали общепризнанными молекулярные веса наиболее важных соединений.

### Триады Деберейнера

Хотя атомные веса были известны еще не для всех элементов, для некоторых небольших групп элементов уже в XIX веке было замечено большое сходство химических и физических свойств. В 1829 г. Иоганн Вольфганг Деберейнер сделал первую существенную попытку показать связь между химическими свойствами элементов и их атомными весами. Он заметил, что некоторые сходные элементы можно объединить по три в группы, которые он назвал *триадами*. Интересной особенностью этих триад было то, что атомный вес среднего члена триады был очень близок к среднему арифметическому из атомных весов двух остальных членов триады. Такую триаду составляли, например, хлор, бром и иод. Для нее среднее арифметическое из атомных весов хлора и иода, равное 81, очень близко к атомному весу брома. Другие триады: сера, селен, теллур; литий, натрий, калий. В каждом случае можно видеть, что указанное соотношение между атомными весами хорошо соблюдается.

В последующие годы было сделано много попыток классификации, в которых идеи Деберейнера были расширены и намечены другие группы сходных частиц, веществ и т. п. Например, Дюма заметил такую же зависимость для молекулярных весов ряда углеводородных радикалов:

Радикалы . . . . .	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
Молекулярный вес . . . . .	1	15	29	43	57	71

Нетрудно увидеть, что при переходе от одного радикала к другому молекулярный вес увеличивается на 14 единиц. Если значение молекулярного веса для первого члена обозначить через  $a$ , а разность через  $d$ , то молекулярный вес любого радикала можно

выразить формулой  $a + nd$ . Здесь соотношение, найденное для триад Деберейнера, также сохраняется. Если рассматривать три последовательных члена ряда, то молекулярный вес среднего члена окажется равным среднему арифметическому из молекулярных весов двух других членов. Подобные наблюдения указывали на существование некоторой связи между химическими свойствами и молекулярным весом, но сами по себе эти наблюдения особого значения не имели.

## Спираль де Шанкуртуа

Только в 1862 г. была создана периодическая классификация элементов, приближающаяся к современным представлениям. В это время профессор геологии А. Е. де Шанкуртуа доложил

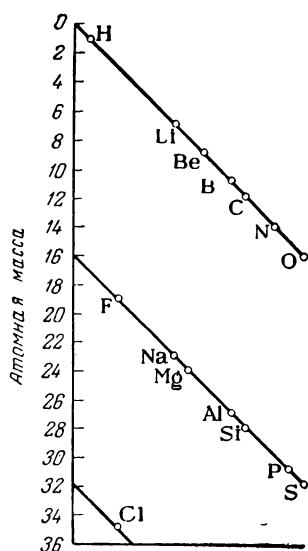


Рис. 3-1. Спираль де Шанкуртуа.

во французской Академии наук ряд работ о своей «теллуровой» спирали, в которых указывал на связь между свойствами элементов и их атомными весами. Де Шанкуртуа наносил на поверхности вертикального цилиндра 16 линий на равных расстояниях параллельно оси цилиндра. На спирали, расположенной под углом  $45^\circ$  к оси цилиндра, он расположил элементы в порядке возрастающих атомных весов. Таким образом, элементы, атомные веса которых отличались на 16 или же на число, кратное 16, попадали на одну и ту же вертикальную линию. Как видно из рис. 3-1, в некоторых случаях элементы, которые расположены непосредственно один под другим, имеют сходство. Де Шанкуртуа заметил, что в дополнение к 16 вертикальным линиям могут быть проведены другие соединяющие линии и что элементы, расположенные на этих линиях, также

в каком-то отношении сходны. На основании такого распределения де Шанкуртуа предположил, что свойства элементов находятся в зависимости от атомных весов. Это близко подходит к основной идее более поздней *периодической* классификации, но несравнимо с последующим вкладом в науку Менделеева и Мейера. Тем не менее де Буабодран и Лаппаран пытались показать некоторую долю участия де Шанкуртуа в открытии периодического закона, но их мнение не разделяло большинство химиков. Комментируя «теллуровую» спираль, английский химик доктор В. А. Тилден в 1900 г. сказал [1]: «автор имел представление о том, что свойства элемента каким-то

образом связаны с атомным весом, но эти представления были весьма запутаны его собственными фантастическими идеями, и нет уверенности в том, что он действительно видел в этой зависимости что-либо похожее на периодичность».

### Закон октав

Вскоре после спирали де Шанкуртуа Джон Александр Рейна Ньюлендс в Англии сделал еще одну попытку сопоставить химические свойства элементов с их атомными весами. Этого нельзя было сделать, пока не выяснилось различие между атомным весом и эквивалентным весом. В 1864 г. была опубликована первая из работ Ньюлендса, посвященных периодичности свойств элементов. Расположив элементы по порядку возрастания их атомных весов, Ньюлендс заметил поразительное сходство между каждым восьмым элементом. В 1865 г. Ньюлендс опубликовал другую статью с таблицей (табл. 3-1), в которой снова расположил элементы в группы по семь; он нашел, что при небольшом изменении порядка некоторых элементов те элементы, которые принадлежат к одной группе, оказываются на одной горизонтальной линии.

Таблица 3-1. Периодическая таблица элементов Ньюлендса

№	№	№	№	№	№	№	№
H 1	F 8	Cl 15	Co и Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt и Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
G* 3	Mg 10	Cd 17	Zn 25	Sr 31	Cd 38	Ba и V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce и La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di* и Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Sc 28	Ro* и Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

\* Символ G означает бериллий (от латинского glucinum), это обозначение было принято во Франции в XIX в. Через Di (от греческого διδῑμος — близнец) здесь обозначен предполагавшийся ранее элемент дидим, оказавшийся смесью двух элементов: неодима и празеодима. Ro — родий, современное обозначение Rh. (Прим. ред.)

К несчастью, Ньюлендс сделал ошибку, назвав найденную им закономерность законом октав по аналогии с музыкальной шкалой. Во время доклада на заседании Лондонского Химического общества в 1866 г. периодическую систему Ньюлендса осмеяли: один химик спросил его с насмешкой, не пробовал ли он расположить элементы в алфавитном порядке. В 1887 г. Ньюлендсу дали, наконец, медаль Дэви в знак признания его заслуг, но даже и после этого его работы в развитии периодического закона [2] фактически не получили должного признания.

Вслед за первыми статьями Ньюлендса появилась таблица Одлинга (табл. 3-2). Замечательно сходство его таблицы с таблицей, предложенной Д. И. Менделеевым в 1869 г. (табл. 3-3). Тем не менее Одлинг не сумел сделать выводов из своей таблицы, вследствие чего не получил признания как участник в развитии периодической системы элементов.

			Mo 96 — Pd 106,5	W 184 Au 196,5 Pt 197
Li 7	Na 23	—	Ag 108	—
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27,5	—	—	Tl 203
C 12	Si 28	—	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79,5	Te 129	—
F 19	Cl 35,5	Br 80	I 127	—
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87,5	Ba 137	
	Ti 48	Zr 89,5	—	Th 231
	Cr 52,5	—	V 138	
	Mn 55	—	—	

H = 1			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
		Ni =			
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
Li = 7	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

82



## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Несмотря на большое значение ранних работ различных ученых, главная заслуга в развитии периодической системы принадлежит русскому ученому Дмитрию Ивановичу Менделееву и немецкому ученому Юлиусу Лотару Мейеру. Независимо друг от друга они открыли, что свойства элементов могут быть выражены как периодическая функция от их атомных весов, и сделали возможной периодическую классификацию, которая мало изменилась в течение последующих лет. Менделеев опубликовал свое первое сообщение о периодической системе в 1869 г. на несколько месяцев раньше появления в печати таблицы Мейера. Однако нет сомнения, что оба ученых достойны славы за открытие периодического закона, независимо от даты опубликования. Это было признано Королевским Обществом, присудившим в 1882 г. и Д. И. Менделееву, и Мейеру медаль Дэви.

Первое сообщение в Русском Химическом Обществе Д. И. Менделеев сделал в марте 1869 г.; в нем он дал распределение элементов в порядке возрастающих атомных весов, показанное в табл. 3-3. Можно видеть, что расположение элементов, предложенное Менделеевым, мало отличается от того, которое за пять лет до этого дал Одлинг. Однако Менделеев первый оценил значение этой периодичности. В первой статье он считает групповое сходство элементов настолько важным, что в случае необходимости изменяет порядок элементов, вопреки значениям атомных весов, чтобы сохранилось групповое сходство химических свойств. Он указывал, что это может служить доказательством неправильности известных в то время значений атомных весов, и, в частности, особенно отметил атомные веса теллура и иода. Интересно и важно, что Д. И. Менделеев оставил свободные места в своей таблице и для еще не открытых элементов и даже высказал мнение, что химические и физические свойства этих элементов можно правильно предсказать на основании их положения в таблице. Летом 1871 г. Д. И. Менделеев опубликовал более точную формулировку периодического закона и более известную сейчас форму таблицы (табл. 3-4). Хотя эта форма таблицы несколько отличается от короткой формы, используемой иногда и теперь, в основном она та же самая.

В 1871 г. Д. И. Менделеев на основании периодического закона предсказал свойства неизвестных элементов, расположенных ниже бора, алюминия и кремния. Он назвал их соответственно эка-бор, эка-алюминий и эка-силиций. Начиная с открытия галлия Лекоком де Буабодраном в 1875 г., все три пустых места заполнились: эка-бор стал скандием, эка-алюминий — галлием и эка-силиций — германием. Ниже сопоставлены свойства эка-

82 Таблица 3-4. Периодическая таблица Д. И. Менделеева (1871 г.)

Ряд	Группа I R <sub>2</sub> O	Группа II RO	Группа III R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Группа IV RH <sub>4</sub> , RO <sub>2</sub>	Группа V RH <sub>5</sub> , R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Группа VI RH <sub>2</sub> , RO <sub>3</sub>	Группа VII RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Группа VIII RO <sub>4</sub>
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	Fe = 56
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Ni = 59
5	(Cu = 63)							
6	Rb = 85	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	Ru = 104
		Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Pd = 106
7	(Ag = 108)							
8	Cs = 133	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	Rh = 104
9	(—)	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	Ag = 108
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	—
11	(Au = 199)							
12	—	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	U = 240	—	Os = 195
		—	—	Th = 231	—	—	—	Pt = 198
								Ir = 197
								Au = 199

Таблица 3-5. Периодическая таблица по Лотару Мейеру

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B 11 C 12	Al 27,3 Si 28	—	—	—	?In 113,4 Sn 117,8	—	Tl 202,7
	N 14	P 30,9	Ti 48	As 74,9	Zr 89,7	Sb 122,1	—	Pb 206,4
	O 16	S 32	V 51,2	Se 78	Nb 93,7	Te 128	Ta 182,2	Bi 207,5
	F 19,1	Cl 35,4	Cr 52,4	Br 79,75	Mo 95,6	I 126,5	W 183,5	
			Mn 54,8 Fe 55,9 Ni 58,6		Ru 103,5 Rh 104,1 Rb 106,2		Os 198,6? Ir 196,7 Pt 196,7	
Li 7,0	Na 22,9	Co = K 39		Rb 85,2	Ag 107,7	Cs 132,7	Au 192,2	
?Be 9,3	Mg 23,9	Ca 39,9	Cu 63,3 Zn 64,9	Sr 87	Cd 111,6	Ba 136,8	Hg 199,3	

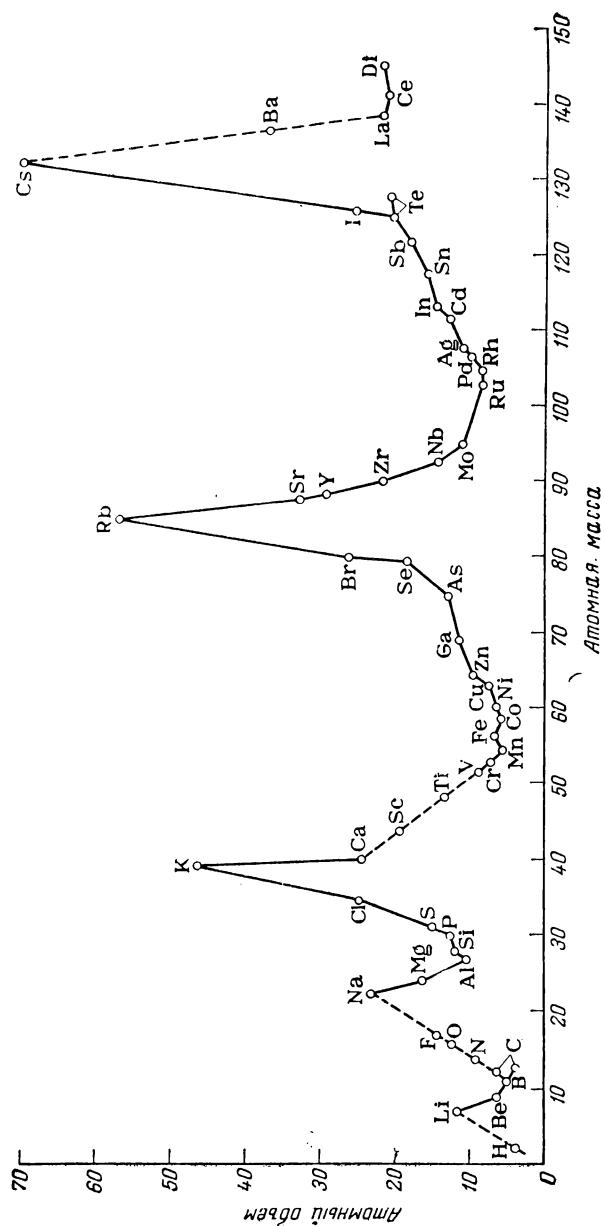


Рис. 3-2. Кривая атомных объемов Лотара Мейера.

силиция, предсказанные Д. И. Менделеевым, и открытого элемента германия:

	Эка-силиций (1871 г.)	Германий (1886 г.)
Атомный вес . . . . .	72	72,32
Атомный объем, см <sup>3</sup> . . . . .	13	13,22
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	5,5	5,47
Удельная теплоемкость, кал/(г·град) . . . . .	0,073	0,076
Цвет . . . . .	Темно-серый	Серовато-белый
Плотность, г/см <sup>3</sup>		
двуокиси . . . . .	4,7	4,703
тетрахлорида . . . . .	1,9	1,887
$t_{\text{кип}}$ , °С		
тетрахлорида . . . . .	100	86
тетраэтилпроизводного . . . . .	160	160

Замечательное сходство является полным подтверждением правильности периодического закона. В декабре 1869 г. появилась в печати статья Лотара Мейера «Природа химических элементов как функция их атомного веса». Это произошло вскоре после опубликования Д. И. Менделеевым первой статьи о периодическом законе. В своей статье Мейер предложил периодическую систему (табл. 3-5), очень похожую на ту, которую дал Д. И. Менделеев. Касаясь главным образом физических свойств, Мейер указывал, что в целом свойства элементов являются периодической функцией их атомных весов. Эта периодичность очень отчетливо была показана Мейером на кривой атомных объемов. Если атомный вес элемента разделить на плотность элемента в свободном виде, то получается величина, называемая *атомным объемом*. Мейер построил кривую, показанную на рис. 3-2. Несмотря на недостатки и неточности величин, использованных Мейером, нельзя сомневаться в периодическом изменении атомного объема. В каждом периоде наибольшее значение имеет атомный объем щелочного металла, и каждый член данной группы занимает определенное место в соответствующем периоде.

### ДЛИННАЯ ФОРМА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

После периодической системы Д. И. Менделеева, опубликованной в 1871 г., появилось много различных форм периодической системы. Каждая таблица показывала изменения и соотношения, которые ее автор считал наиболее значительными. Буквально из сотен таблиц наиболее популярной и легкоизображаемой является так называемая развернутая или длинная форма (табл. 3-6)\*. Впервые предложенная в более простой форме Рэнгом в 1893 г. она была затем видоизменена Вернером в 1905 г.

\* В табл. 3-6 приведены атомные веса по углеродной шкале атомных весов Международной таблицы 1965 г.; в квадратных скобках — массовые числа наиболее долгоживущих изотопов. (Прим. ред.)



Подгруппы таблицы Менделеева разделены, вследствие чего получается 18 вертикальных столбцов, называемых семействами, отражающими, как будет видно, последовательное заполнение *s*-, *p*- и *d*-орбиталей с 2, 6 и 10 электронами соответственно. Элементы каждого столбца являются истинными аналогами. Инертные газы помещены справа на конце таблицы, отражая заполнение *s*- и *p*-подуровней на внешнем валентном слое. Имеется семь горизонтальных рядов, называемых периодами; в первом периоде 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18 и в шестом и седьмом — по 32. Всего получается 118 элементов, из которых известно 103 \*. Мы увидим далее, что такое расположение становится вполне целесообразным при рассмотрении электронного строения атома. Чтобы не слишком удлинять таблицу, 14 элементов из шестого, так же, как и из седьмого периодов, принадлежащие к группе IIIB, помещают под главной частью таблицы и называют лантаноидами (стоящие тотчас после лантана) и актиноидами (стоящие после актиния) \*\*.

У длинной формы таблицы есть много достоинств, но есть и недостатки. Подробно их обсуждали Фостер [3] и Лудер [4]. В последнее время предложено множество других периодических таблиц; некоторые из них будут рассмотрены в дальнейшем. Длинная форма таблицы обладает тем преимуществом, что дает понимание электронной основы периодической системы и в то же время четко отражает сходство, различие и ход изменений химических свойств элементов. Поэтому последующее обсуждение периодической системы будет происходить на основе длинной формы таблицы.

## ОСНОВА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Периодический закон Д. И. Менделеева был общепризнан, хотя в нем имелись и некоторые аномалии. Так, согласно периодическому закону, свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов, и поэтому не может быть двух элементов с одинаковым атомным весом и разными химическими и физическими свойствами. Однако в таблице Менделеева порядок расположения по возрастающему атомному весу нарушен для кобальта и никеля, для теллура и иода. Д. И. Менделеев поместил теллур до иода, учитывая его свойства и полагая, что атомный вес теллура неверен. Однако это не подтвердилось. Кроме того, было неясно положение в периодической системе VIII группы и редкоземельных элементов, и не нашлось места

---

\* В 1966 г. искусственно получен 104-й элемент — курчатовий Ku, а в последние годы 105-й элемент. (*Прим. ред.*)

\*\* В последние годы появилась тенденция ряд лантаноидов начинать не с церия (Ce), а с лантана (La) и заканчивать его не лютецием (Lu), а иттербием (Yb), а ряд актиноидов начинать не с тория (Th), а с актиния (Ac). (*Прим. ред.*)

для инертных газов, открытых в самом конце XIX века. Очевидно, периодичность элементов обуславливал не атомный вес, а что-то другое, связанное со строением атомов. Первым крупным успехом в разрешении этого вопроса было наблюдение характеристических рентгеновских лучей.

Если мишень бомбардировать быстрыми электронами, то наблюдается обычно два разных вида рентгеновских лучей. Один вид дает непрерывный спектр, подобный изображенному на рис. 3-3. Конец спектра, которому соответствует наибольшая

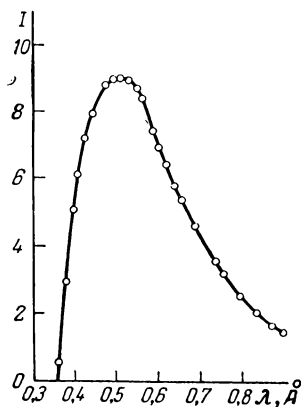


Рис. 3-3. Непрерывный рентгеновский спектр вольфрама при потенциале, равном 35 000 В.

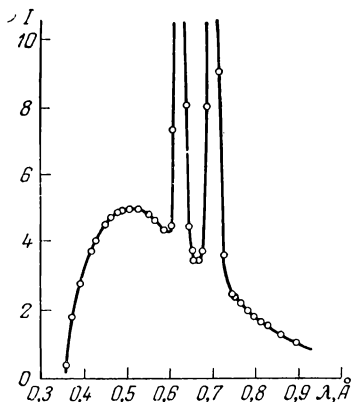


Рис. 3-4. Характеристический рентгеновский спектр молибдена, наложенный на непрерывный спектр.

энергия, определяется разностью потенциалов ускоряющего электрического поля. На непрерывный спектр часто накладывается характеристический спектр; длины волн линий характеристического спектра оказались зависящими от материала мишени и не зависели от потенциала поля, ускоряющего электроны до тех пор, пока энергия электронов была больше некоторой величины. На рис. 3-4 изображен рентгеновский спектр молибдена, на котором две характеристические линии накладываются на непрерывный спектр.

Первые серьезные работы по изучению характеристических лучей были выполнены Бэркла и Сэдлером, начиная с 1908 г. Изучая поглощение этих лучей, они установили, что характеристические лучи можно разделить на два типа, различающиеся проникающей способностью. Более проникающее излучение стали называть *K*-лучами, а менее проникающее — *L*-лучами. Хотя точность измерения поглощения была невелика, Бэркла и Сэдлер заметили, что энергия *K*- и *L*-лучей увеличивается по мере увеличения атомного веса элемента мишени.

В 1913 г. Мозли впервые подробно изучил характеристические спектры различных элементов [5]. Применяв рентгеновский спектрометр, разработанный Брэггом (рис. 3-5), Мозли изучил спектры 38 элементов. Анализируя характеристические линии, он показал, что их можно разделить на две серии, соответствующие  $K$ - и  $L$ -лучам, наблюдавшимся ранее Бэркля и Сэдлером. На рис. 3-6 изображена фотография  $K$ -серии спектров элементов от титана до меди. Элементы расположены в порядке возрастания атомных весов, и можно видеть, что для каждого элемента  $K$ -излучение состоит из двух линий:  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ . Кажущееся расхождение у кобальта, для которого наблюдались четыре линии, можно приписать примесям железа и никеля в образце кобальта.

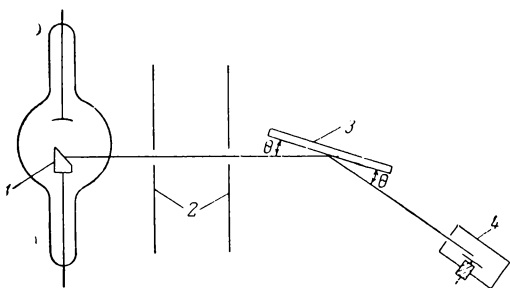


Рис. 3-5. Схема спектрометра Брэгга, использованного Мозли при изучении характеристических рентгеновских спектров:

1 — антикатод; 2 — экраны; 3 — кристалл; 4 — прибор, фиксирующий рентгеновские лучи.

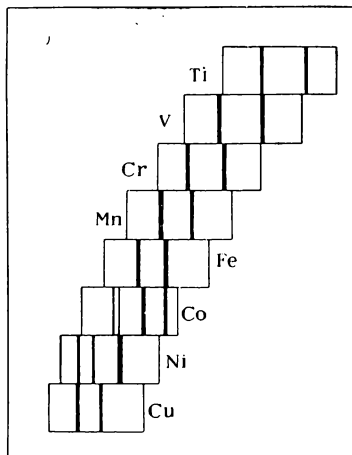


Рис. 3-6. Рентгеновские  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  линии различных элементов, наблюдавшиеся Мозли.

Легко заметить, что длина волны характеристических  $K$ -лучей равномерно уменьшается с увеличением порядкового номера. Единственное отклонение, обнаруженное при переходе от кальция к титану, указывает на то, что в этом месте недостает одного элемента, как было установлено позже, — скандия. Такая техника исследования немедленно нашла применение для разрешения важных в то время вопросов, касающихся периодической системы.

В 1913 г. существовали три пары элементов, которые по своим химическим и физическим свойствам не могли быть помещены в ряд в порядке увеличения атомных весов. Это были аргон и калий, кобальт и никель, теллур и йод. С помощью рентгеновских спектров было установлено, что хотя они и нарушают общий порядок расположения элементов по возрастанию атомных весов, но расположены правильно в отношении порядкового номера. Это показало, что порядковый номер имеет большее значение,



чем атомный вес, и, возможно, является ключом к пониманию периодической системы элементов.

Мозли нашел эмпирическую формулу, в которой частота  $\nu K_{\alpha}$ -линии характеристического рентгеновского спектра элемента связана с порядковым номером:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - k) \quad (3-1)$$

где  $K$  и  $k$  — постоянные;  $Z$  — порядковый номер элемента.

Точность этого соотношения легко проверить, если на оси ординат отложить  $\sqrt{\nu}$ , а на оси абсцисс порядковый номер; получается прямая линия 1 (рис. 3-7).

Для сравнения дана другая линия 2, при построении которой вместо порядковых номеров использованы атомные веса.

Для объяснения зависимости между частотой и порядковым номером Мозли воспользовался теорией строения атома водорода, развитой Бором. Согласно модели Бора, рентгеновское излучение должно возникнуть при переходе электрона на  $K$ - или  $L$ -уровень. Бор показал, что частота  $\nu$  в эмиссионном спектре водорода может быть выражена формулой

$$\nu = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3} Z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3-2)$$

где  $\mu$  — приведенная масса;  $h$  — постоянная Планка;  $Z$  — порядковый номер элемента;  $n_f$  и  $n_i$  — квантовые числа конечного и начального состояния электрона.

Если эту основную формулу применить к тяжелому атому с большим числом электронов, можно ожидать, что эффективный заряд ядра, действующий на данный электрон, будет меньше, чем весь заряд ядра  $Ze$  вследствие экранирующего действия электронов, расположенных между ядром и данным электроном. Более точно эффективный заряд может быть обозначен  $(Z - S)$ , где  $S$  — постоянная величина, называемая постоянной экранирования, оценивающая степень экранирования ядра от данного электрона в атоме остальными электронами. Если теперь ввести эффективный заряд ядра в уравнение Бора, то получим

$$\nu = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3} (Z - S)^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3-3)$$

Для данной  $K$ -линии величина  $2\pi^2\mu e^4/h^3 (1/n_f^2 - 1/n_i^2)$  постоянна; она может быть обозначена через  $K^2$ , что приводит к выражению

$$\nu = K^2(Z - S)^2 \text{ или } \sqrt{\nu} = K(Z - S)$$

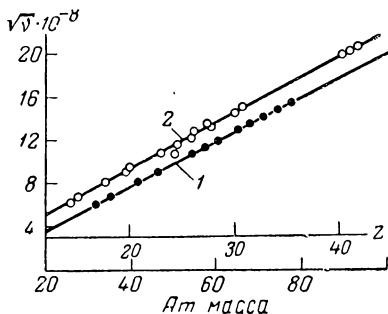


Рис. 3-7. Соотношение между частотами характеристических рентгеновских линий и атомными номерами (1) и атомными весами (2). (Точки на кривой 1 рассчитаны по формуле Мозли.)

которое и является уравнением, найденным Мозли эмпирически. Основываясь на своих наблюдениях, Мозли пришел к выводу, что порядковый номер равен числу положительных зарядов в ядре атома. Эта величина оказалась более важной, чем атомный вес. Стало возможно с большей точностью предсказывать места еще не известных элементов, разъяснилась аномалия положения теллура и иода. Так появилась новая формулировка периодического закона: *свойства элементов находятся в периодической зависимости от их порядковых (атомных) номеров*. В настоящее время известно, что периодичность обусловлена числом и распределением электронов в электронной оболочке атома.

## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА

По мере того как росло понимание роли электрона в свойствах элементов, появлялось и понимание периодической системы. Около 1923 г. стало очевидно, что для объяснения линий спектра надо определить различные энергетические состояния атома, для чего необходимы четыре квантовые числа. Из всех возможных состояний электрон переходит в то, которому соответствует наименьшая энергия; этому состоянию соответствуют следующие значения квантовых чисел:  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ ,  $m_s = 1/2$ . Но, как видно из спектров, все электроны тяжелого атома не могут одновременно находиться в этом состоянии. Поэтому нельзя ожидать дальнейшего развития науки об атоме, пока не будет найден закон, показывающий, как должны быть распределены электроны по возможным энергетическим состояниям. Такой закон был открыт в 1925 г. и получил название *принцип исключения Паули*. Согласно этому закону, в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы. По существу, принцип Паули утверждает, что в каждом энергетическом состоянии атома может находиться только один электрон. Если состояние, отвечающее тому или иному набору значений всех четырех квантовых чисел, не вырождено, то каждая определенная комбинация этих чисел определит новое энергетическое состояние и в каждом из этих состояний может находиться только один электрон. Так, ключ к электронному строению атомов, а отсюда и к свойствам элементов был найден в четырех квантовых числах и их ограничении принципом исключения Паули.

Если рассмотреть четыре квантовых числа и их возможные значения

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

$$m_s = \pm 1/2$$

Таблица 3-7. Возможные распределения электронов в атоме

$n$	$l$	$m$	$m_s$	Число электронов в подуровне	Состояние электрона	$n$	$l$	$m$	$m_s$	Число электронов в подуровне	Состояние электрона		
2	0	0	$\pm 1/2$	2	$s$	4	0	0	$\pm 1/2$	2	$s$		
		+1	$\pm 1/2$	6	$p$			+1	$\pm 1/2$	6	$p$		
		0	$\pm 1/2$					0	$\pm 1/2$				
		-1	$\pm 1/2$					-1	$\pm 1/2$				
3	0	0	$\pm 1/2$	2	$s$		2	+2	$\pm 1/2$	10	$d$		
		+1	$\pm 1/2$	6	$p$			+1	$\pm 1/2$				
		0	$\pm 1/2$					0	$\pm 1/2$				
		-1	$\pm 1/2$					-1	$\pm 1/2$				
	2	+2	$\pm 1/2$	10	$d$		3	-2	$\pm 1/2$	14	$f$		
		+1	$\pm 1/2$					+3	$\pm 1/2$				
		0	$\pm 1/2$					+2	$\pm 1/2$				
		-1	$\pm 1/2$					+1	$\pm 1/2$				
		+0	$\pm 1/2$					0	$\pm 1/2$				
		-1	$\pm 1/2$					-1	$\pm 1/2$				
		-2	$\pm 1/2$					-2	$\pm 1/2$				
		-3	$\pm 1/2$					-3	$\pm 1/2$				

то будет видно, что возможны только определенные комбинации. Рассмотрим первый, или  $K$ -слой, для которого главное квантовое число  $n = 1$ . Если  $n = 1$ , то азимутальное квантовое число может быть равно только нулю, так как его наибольшее значение равно  $(n - 1)$ . При  $l = 0$  магнитное квантовое число также может быть равно только нулю. Но спиновое квантовое число может быть и  $+1/2$ , и  $-1/2$ . Отсюда следует, что для первого уровня возможны только две разрешенные комбинации квантовых чисел. Это значит, что в первом уровне может быть только два электрона и, поскольку  $l = 0$ , эти электроны будут в  $s$ -состоянии. Возможные комбинации четырех квантовых чисел второго, третьего и четвертого уровней показаны в табл. 3-7. Следует отметить, что  $s$ -состояние есть для каждого уровня и в этом состоянии может быть не больше двух электронов. Для второго уровня возможны и  $s$ -, и  $p$ -состояния;  $p$ -состояния могут быть и во всех последующих уровнях.

$d$ -Состояние появляется впервые для третьего, а  $f$ -состояние — для четвертого уровня.

Чем меньше значение квантового числа, тем меньше энергия состояния электрона, и поэтому, допуская, что квантовые состояния не вырождены, следует ожидать следующий порядок увеличения энергии состояний:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s$$

Согласно принципу построения в первую очередь должно быть заполнено состояние  $1s$ , затем  $2s$ ,  $2p$  и т. д. Один электрон атома

водорода должен находиться в  $s$ -состоянии на первом уровне, образуя электронную конфигурацию  $1s$ . Для атома гелия, имеющего два электрона, электронная формула должна быть  $1s^2$ , для атома лития —  $1s^2 2s$ . Подобные формулы можно написать для атома каждого элемента.

При попытке связать электронную конфигурацию атома элемента с положением в периодической системе видно, что длинная форма периодической таблицы может быть разделена на четыре главные секции, как показано на рис. 3-8. Секция, обозначенная  $s$ , содержит по два элемента каждого периода, секция  $p$  содержит по шесть,  $d$  — по десять,  $f$  — по 14 элементов. Это приводит к мысли о связи периодической системы с  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -состояниями, так как в этих состояниях может находиться соответственно 2, 6, 10 и 14 электронов.

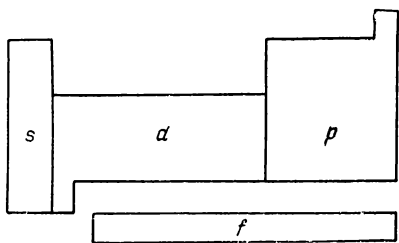


Рис. 3-8. Секции длинной формы периодической таблицы, в которых происходит заполнение  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -подуровней.

Поскольку в основе периодической системы лежат опытные данные, она может служить руководством при решении вопроса о порядке заполнения орбиталей атомов электронами в последовательном ряду элементов\*.

В табл. 3-8 помещены принятые в настоящее время электронные формулы (конфигурации) атомов элементов. Интересно, что порядок заполнения не совсем такой, какой можно было бы ожидать. До восемнадцатого элемента, имеющего в атоме 18 электронов, заполнены первый и второй уровни, а в третьем уровне — подуровни  $s$  и  $p$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Казалось бы, что у атомов последующих элементов должно заполняться состояние  $3d$ . Однако 19-й элемент, калий, находится в той секции периодической системы, в которой стоят по два элемента, а это значит, что 19-й электрон находится в состоянии  $s$ , а не в состоянии  $d$ . Электронная формула калия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Кальций, 20-й элемент, находится в той же секции и дополняет  $4s$ -состояние, образуя конфигурацию  $\dots 4s^2$ . Следующий элемент будет первым в той секции периодической системы, где размещается по 10 элементов; это указывает на начало заполнения электронами  $d$ -подуровней. Так как  $d$ -электроны появляются только в третьем уровне, то это должен быть  $3d$ -электрон, и электронная формула скандия будет  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ . Как видно, простой порядок заполнения не соблюдается

\* Последовательность заполнения электронных орбиталей в том или ином атоме обстоятельно рассмотрена в работах В. М. Клечковского, установившего правило заполнения. Эти работы объединены в книге: Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательности заполнения ( $n + l$ -групп. М., Атомиздат, 1968. (Прим. ред.)

Таблица 3-8. Электронные конфигурации и обозначения термов \* атомов в их основном состоянии

Порядковый номер элемента	Элемент	Электронная конфигурация	Основное состояние	Порядковый номер элемента	Элемент	Электронная конфигурация	Основное состояние
1	H	1s	$^2S_{1/2}$	34	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	$^3P_2$
2	He	1s <sup>2</sup>	$^1S_0$	35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$	$^2P_{3/2}$
3	Li	[He]2s	$^2S_{1/2}$	36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	$^1S_0$
4	Be	2s <sup>2</sup>	$^1S_0$	37	Rb	[Kr]5s	$^2S_{1/2}$
5	B	2s <sup>2</sup> 2p	$^2P_{1/2}$	38	Sr	5s <sup>2</sup>	$^1S_0$
6	C	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	$^3P_0$	39	Y	4d5s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$
7	N	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	40	Zr	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	$^3F_2$
8	O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	$^3P_2$	41	Nb	4d <sup>4</sup> 5s	$^6D_{1/2}$
9	F	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	42	Mo	4d <sup>5</sup> 5s	$^7S_3$
10	Ne	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	$^1S_0$	43	Tc	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	$^6S_{5/2}$
11	Na	[Ne]3s	$^2S_{1/2}$	44	Ru	4d <sup>7</sup> 5s	$^5F_5$
12	Mg	3s <sup>2</sup>	$^1S_0$	45	Rh	4d <sup>8</sup> 5s	$^4F_{9/2}$
13	Al	3s <sup>2</sup> 3p	$^2P_{1/2}$	46	Pd	4d <sup>10</sup>	$^1S_0$
14	Si	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	$^3P_0$	47	Ag	4d <sup>10</sup> 5s	$^2S_{1/2}$
15	P	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	48	Cd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	$^1S_0$
16	S	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	$^3P_2$	49	In	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	$^2P_{1/2}$
17	Cl	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	50	Sn	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	$^3P_0$
18	Ar	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	$^1S_0$	51	Sb	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$
19	K	[Ar]4s	$^2S_{1/2}$	52	Te	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	$^3P_2$
20	Ca	4s <sup>2</sup>	$^1S_0$	53	I	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$
21	Sc	3d4s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$	54	Xe	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	$^1S_0$
22	Ti	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	$^3F_2$	55	Cs	[Xe]6s	$^2S_{1/2}$
23	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	$^4F_{3/2}$	56	Ba	6s <sup>2</sup>	$^1S_0$
24	Cr	3d <sup>5</sup> 4s	$^7S_3$	57	La	5d6s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$
25	Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	$^6S_{5/2}$	58	Ce	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	$^3H_4$
26	Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	$^5D_4$	59	Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	$^4I_{9/2}$
27	Co	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	$^4F_{9/2}$	60	Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	$^5I_4$
28	Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	$^3F_4$	61	Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	$^6H_{5/2}$
29	Cu	3d <sup>10</sup> 4s	$^2S_{1/2}$	62	Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	$^7F_0$
30	Zn	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	$^1S_0$	63	Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	$^8S_{7/2}$
31	Ga	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	$^2P_{1/2}$	64	Gd	4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	$^9D_2$
32	Ge	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	$^3P_0$	65	Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	$^6H_{15/2}$
33	As	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	66	Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	$^5I_8$

Порядковый номер элемента	Элемент	Электронная конфигурация	Основное состояние	Порядковый номер элемента	Элемент	Электронная конфигурация	Основное состояние
67	Ho	$4f^{11}6s^2$	$4I_{15/2}$	86	Rn	$6s^26p^6$	$1S_0$
68	Er	$4f^{12}6s^2$	$3H_6$	87	Fr	$[Rn]7s$	$2S_{1/2}$
69	Tm	$4f^{13}6s^2$	$2F_{7/2}$	88	Ra	$7s^2$	$1S_0$
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	$1S_0$	89	Ac	$[Rn]6d7s^2$	$2D_{3/2}$
71	Lu	$4f^{14}5d6s^2$	$2D_{3/2}$	90	Th	$6d^27s^2$	$3F_2$
72	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$	$3F_2$	91	Pa	$5f^26d7s^2$	$4K_{11/2}$
73	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$	$4F_{3/2}$	92	U	$5f^36d7s^2$	$5L_6$
74	W	$4f^{14}5d^46s^2$	$5D_0$	93	Np	$5f^57s^2$	$6H_{5/2}$
75	Re	$4f^{14}5d^56s^2$	$6S_{5/2}$	94	Pu	$5f^67s^2$	$7F_0$
76	Os	$4f^{14}5d^66s^2$	$5D_4$	95	Am	$5f^77s^2$	$8S_{7/2}$
77	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$	$4F_{9/2}$	96	Cm	$5f^76d7s^2$	$9D_2$
78	Pt	$4f^{14}5d^96s$	$3D_3$	97	Bk	$5f^86d7s^2$ или $5f^97s^2$	$9H_{17/2}$
79	Au	$6s$	$2S_{1/2}$	98	Cf	$5f^{10}7s^2$	$5I_8$
80	Hg	$6s^2$	$1S_0$	99	Es	$5f^{11}7s^2$	$4I_{15/2}$
81	Tl	$6s^26p$	$2P_{1/2}$	100	Fm	$5f^{12}7s^2$	$3H_6$
82	Pb	$6s^26p^2$	$3P_0$	101	Md	$5f^{13}7s^2$	$2F_{7/2}$
83	Bi	$6s^26p^3$	$4S_{3/2}$	102	No	$5f^{14}7s^2$	$1S_0$
84	Po	$6s^26p^4$	$3P_2$	103	Lr	$5f^{14}6d7s^2$	$2D_{5/2}$
85	At	$6s^26p^5$	$2P_{3/2}$				

\* Подробно о термах см. гл. 2. (Прим. ред.)

и состояние  $4s$  заполняется раньше, чем  $3d$ . Таким образом, в электронной структуре всех трех переходных рядов элементов всегда наблюдается запаздывание на один подуровень, а в структуре редкоземельных элементов отставание еще больше. Третий переходный ряд начинается с лантана — 57-го по порядку элемента с электронной конфигурацией атома. . .  $6s^25d^1$ ; церий, следующий после лантана, — первый из 14 элементов, в которых заполняется  $f$ -подуровень. Так как  $f$ -электроны впервые появляются в четвертой оболочке,  $4f$ -подуровень до этих пор оставался не занятым. Электронная формула церия должна быть. . .  $6s^25d^14f^1$ , но на самом деле  $5d$ -электрон переходит в  $f$ -состояние, и конфигурация получается  $6s^24f^2$ . В электронной структуре  $f$ -элементов наблюдаются отставание на два подуровня. Такой неожиданный порядок заполнения электронных состояний объясняется расщеплением

электронных уровней энергии по мере того, как в атоме накапливается все больше электронов. Это расщепление показано на рис. 3-9.

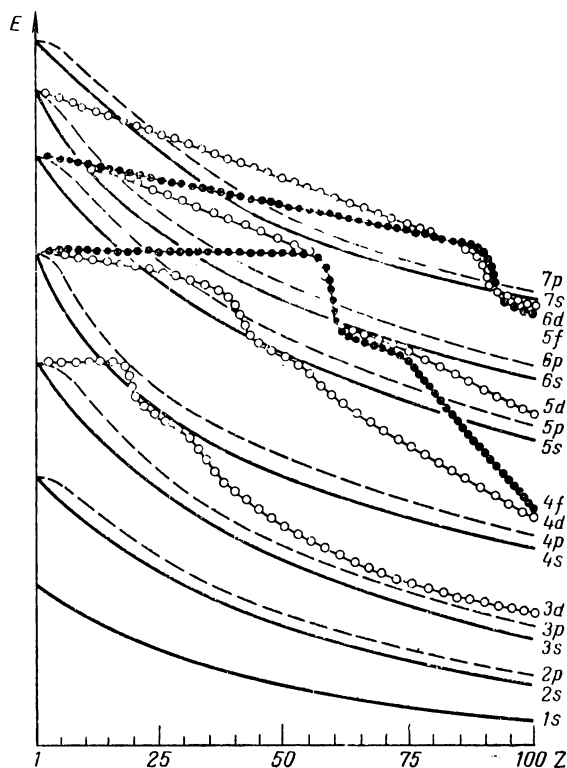


Рис. 3-9. Зависимость энергии атомных орбиталей от атомного номера элемента.

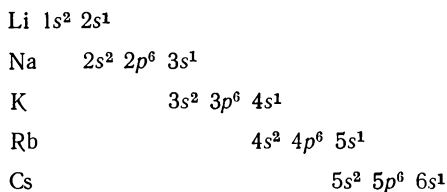
Как видно,  $ns$ -состояние перекрывается с  $(n - 1)$   $d$ -состоянием, а  $4f$  перекрывается даже с еще более высокими состояниями.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОСТРОЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

### Периодическое сходство элементов

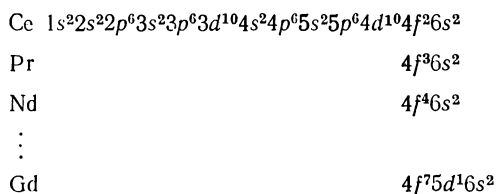
Сначала периодические системы строились на основании наблюдаемого сходства химических и физических свойств определенных групп элементов; например, щелочные металлы помещали в одну группу потому, что все они обладали удивительно похожими свойствами. Однако выяснения причины этого сходства пришлось ждать до тех пор, пока не была создана удовлетвори-

ная модель строения атома. Согласно современной модели, из электронных формул щелочных металлов



видно, что каждый член этого семейства имеет один электрон в  $s$ -состоянии во внешнем слое и идентичное внутреннее электронное строение. Это подобие электронной конфигурации и ведет к сходству химических и физических свойств щелочных металлов. Такое же сходство наблюдается и в остальных группах периодической системы.

В дополнение к подобию по вертикали таблицы для некоторых элементов существует сходство и по горизонтали. Особенно ярко это выражено у лантаноидов, но довольно заметно оно и у переходных элементов. Различие электронных конфигураций у 14 лантаноидов сводится почти исключительно к степени заполнения  $4f$ -подуровня; если сравнить электронные формулы четырех элементов



то единственное различие замечается в последовательном увеличении занятости  $4f$ -подуровня и появлении одного электрона в  $5d$ -состоянии у гадолиния. Поскольку эти подуровни расположены ниже валентных подуровней, они мало влияют на свойства элементов, вследствие чего и проявляется большое сходство всех редкоземельных элементов.

Учитывая, что сущность периодической системы заключается в электронном строении атомов элементов, многие авторы пытались [6] распределить элементы так, чтобы лучше выявить это строение, как, например, в таблице, предложенной Лонгэ-Хиггинсом [7] (табл. 3-9). В этой таблице внимание сосредоточено на порядке заполнения электронных подуровней в зависимости от увеличения энергии состояний. Таблица Лонгэ-Хиггинса удобна, но она не дает ничего принципиально нового по сравнению с длинной формой периодической таблицы.



7\* Таблица 3-9. Периодическая таблица Лонгэ-Хиггинса, основанная на электронных конфигурациях

[illegible]

## Классы элементов

Исходя из электронной конфигурации, можно различать четыре класса элементов: инертные газы, типичные элементы, переходные элементы и внутрирядные переходные элементы. Эта классификация основывается на том, в какой степени заполнены подуровни  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ , т. е. на том, заполнены или нет те или иные орбитали. При заполненном подуровне следует обратить внимание на числа электронов в различных уровнях (слоях) у данного атома и числа электронов в соответствующих уровнях у атома предыдущего по порядковому номеру или у следующего инертного газа.

### *Инертные газы*

За исключением гелия, имеющего электронную формулу  $1s^2$ , все элементы этого класса имеют во внешнем уровне заполненные  $s$ - и  $p$ -подуровни. Поэтому они могут быть охарактеризованы конфигурацией  $ns^2np^6$ . Это самый маленький класс элементов, состоящий всего из шести членов. Все эти элементы до недавнего времени считали химически неактивными вследствие большой устойчивости заполненных  $s$ - и  $p$ -подуровней. В 1962 г. Барлеттом были получены соединения криптона, ксенона и радона. Несмотря на синтез этих соединений все же нужно признать высокую устойчивость этих элементов, обусловленную заполненными  $s$ - и  $p$ -орбиталями внешнего уровня. Из-за отсутствия полной инертности у наиболее тяжелых элементов этого класса возникли предложения о переименовании класса этих элементов в благородные газы, редкие газы, М8-элементы и аэрогены. Все эти названия, безусловно, обоснованные, однако при сравнении с другими название «инертные газы» нам кажется тоже вполне оправданным\*.

### *Типичные элементы*

У этого класса элементов все уровни, кроме внешнего, заполнены. Сюда относятся элементы, атомы которых во внешнем слое имеют от  $ns^1$ - до  $ns^2np^5$ -электронов. В этом классе, если строго придерживаться указанного выше электронного распределения, будет 46 членов, включая элементы подгрупп меди и цинка, а также иттербий и 102-й элемент (нобелий).

---

\* Образование ксеноном окисла  $\text{XeO}_4$  и солей ксеноновой кислоты ( $\text{H}_4\text{XeO}_6$ ) дает основание для помещения элементов He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn в VIII группу периодической таблицы Д. И. Менделеева в качестве главной подгруппы, наряду с Fe, Ru и Os как побочной подгруппой. Понятия «химическая активность» и «химическая инертность» по существу не применимы к химическим элементам. Поэтому элементы He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn лучше было бы назвать «элементы благородных газов», тем более, что представление об агрегатном состоянии не может быть применено к химическому элементу, из-за чего названия «инертные газы», «благородные газы» следует считать явно неудовлетворительными. Однако здесь и далее в тексте будет употребляться старое традиционное название «инертные газы». (Прим. ред.)

Из них обоснованно поместить в этот класс лишь элементы подгруппы цинка. Это нашло отражение в длинной периодической табл. 3-6, где семейство цинка обозначено IIБ по предложению Сандерсона [9]. Атомы Cu, Ag и Au со степенью окисления  $+I$  имеют полностью заполненный  $d$ -подуровень и потому ведут себя как ионы типичных элементов. Последнее, однако, не справедливо для состояний этих элементов с высшими степенями окисления. Можно было бы привести ряд аргументов в пользу помещения итербия и 102-го элемента в число типичных элементов, но по своим химическим и физическим свойствам они, безусловно, в большей степени принадлежат к числу внутрирядных переходных элементов.

Химические свойства элементов этого класса в большой степени определяются стремлением их атомов получить, отдать или обобщить электроны таким образом, чтобы приобрести электронную конфигурацию инертного газа с бóльшим или меньшим порядковым номером или так называемую конфигурацию псевдоинертного газа ( $n - 1$ )  $s^2p^6d^{10}$ . К этому классу относятся многие металлы и все неметаллы.

### *Переходные элементы*

Переходные элементы имеют два незаполненных внешних слоя, в том числе, что особенно характерно, подуровни  $(n - 1) d$ . Вследствие особой устойчивости атома с незаполненным, наполовину заполненным и полностью заполненным этим подуровнем в электронном распределении в атомах переходных элементов есть некоторые особенности. Это видно из конфигурации электронов хрома и меди в первом переходном ряду элементов:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d		1	2	3	5	5	6	7	8	10
4s		2	2	2	1	2	2	2	1	2

Существует четыре ряда переходных элементов, соответствующих незаполненным 3d-, 4d-, 5d- и 6d-подуровням. Ряды начинаются с элементов группы Sc, Y, La и Ac; из них три первых кончаются соответственно на Ni, Pd и Pt.

Если строго придерживаться электронного строения, то надо отнести лютеций (71) и лоуренсий (103) к переходным элементам, что было сделано Сандерсоном [9] в предложенной им периодической системе \*, однако по химическим свойствам их можно отнести и к внутрирядным переходным элементам.

---

\* Подобная же точка зрения развивалась в течение ряда лет в СССР Т. З. Смирновым. (Прим. ред.)

## *Внутрирядные переходные элементы*

Элементы, относящиеся к этому классу, выделены из элементов переходных рядов. Это обусловлено особенностью строения электронных оболочек их атомов. В их атомах незаполненными оказываются три уровня, в том числе  $(n - 2)$   $f$ -подуровни. В общем виде электронная конфигурация атомов элементов этого класса  $(n - 2) f^{1-14} (n - 1) s^2 p^6 d^1$  или  $0 ns^2$ .

Кроме того, соблюдается правило особой устойчивости незаполненного, наполовину заполненного и полностью заполненного подуровня. Это позволяет объяснить существование у лантаноидов кроме степени окисления III и других степеней окисления. Особенностью этих элементов является большее сходство их химических свойств по сравнению со сходством свойств элементов других классов.

Нет сомнения, что существует вторая группа внутрирядных переходных элементов, в которых заполняется  $5f$ -подуровень, однако неясно, где действительно начинается этот ряд, где появляются  $5f$ -электроны. Трудность отнесения электрона к определенному подуровню атома для элементов, стоящих после актиния, заключается в близости величин энергии для  $5f$ - и  $6d$ -состояний. Энергии, выделяющейся при образовании химической связи, достаточно для перехода электрона с одного на другой энергетический уровень. Первый  $5f$ -электрон должен был бы появиться у атома тория. Однако многие свойства этого элемента указывают на то, что его следовало бы поставить в подгруппу IV-A под гафнием, а не в III-A под церием. Протактиний и уран по их свойствам тоже больше подходят к подгруппам IV-A и VI-A, нежели к празеодиму и неодиму. Однако сейчас есть обстоятельные спектроскопические и химические доказательства, подтверждающие мнение, что элементы, стоящие после актиния, образуют второй редкоземельный ряд и что  $5f$ -электроны впервые появляются у протактиния.

Несомненно, что у атомов этого ряда элементов, как и у других переходных рядов, относительная энергия заполняемого уровня становится меньше по мере последовательного прибавления электронов. Уже для нептуния, плутония и следующих элементов энергия  $5f$ -подуровня становится ниже, чем энергия подуровня  $6d$ .

В заключение можно сказать, что классификация элементов на основе электронной конфигурации их атомов очень трудна, если вообще возможна. Вследствие этого возникли другие классификации, каждая из которых имеет свои достоинства и свои недостатки. По-видимому, принятие той или иной классификации не столь важно, как оценка основных принципов, на которых она основана.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Tilden W. A Short History of the Progress of Scientific Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1899.
2. Taylor W. J. Chem. Educ., 1949, v. 26, p. 491.
3. Foster L. J. Chem. Educ., 1939, v. 16, p. 409.
4. Luder W. J. Chem. Educ., 1943, v. 20, p. 21.
5. Moseley H. Phil. Mag., 1913, v. 26, p. 1024; 1914, v. 27, 703.
6. Quam G., Quam M. J. Chem. Educ., 1934, v. 11, p. 27, 217, 288.
7. Longuet-Higgins H. J. Chem. Educ., 1957, v. 34, p. 30.
8. Bartlett N. Proc. Chem. Soc., 1962, v. 218.
9. Sanderson R. T. J. Chem. Educ., 1964, v. 41, p. 187.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Tilden W. A Short History of the Progress of Scientific Chemistry. Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1899.
- Mazurs E. G. Types of Graphical Representations of the Periodic System of Chemical Elements. E. Mazurs, 65 Madison Ave., La Grange, Illinois, 1957.
- Rich R. Periodic Correlation. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965.
- Main Smith J. Chemistry and Atomic Structure. Ernest Benn Ltd. London, 1924.
- Sanderson R. T. Chemical Periodicity. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960; and Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.
- Sanderson R. T. J. Chem. Ed., 1964, v. 41, p. 187.
- Фигуровский Н. А. Открытие и утверждение периодического закона Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969. 45 с.
- Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., Госатомиздат, 1969. 271 с.
- Астахов К. В. Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969. 79 с.
- Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения ( $n + l$ )-групп. М., Госатомиздат, 1968. 432 с.

## ЗАДАЧИ

1. Написать выражения для электронных конфигураций следующих атомов: Cu, Cr, Eu, Yb, Tl, Th.
2. Конфигурации атомов первых четырех элементов, указанных в задаче 1, содержат иррегулярности, что обусловлено стабильностью полностью или наполовину заполненного подуровня. Указать конфигурации их аналогов из второго и третьего рядов переходных элементов и лантаноидов. Подтверждают ли они этот аргумент?
3. Можно ли построить периодическую таблицу на основании свойств элементов, электронных конфигураций атомов или их комбинаций в свете современных представлений?
4. Привести аргументы в пользу и против помещения в периодической таблице меди, серебра и золота вместе с элементами главной подгруппы.

5. Сколько электронов может быть на подуровнях  $g$  и  $h^*$ ? Почему эти подуровни не нужны для описания основных состояний атомов известных элементов?

6. Какие три различных типа элементов известны? Приведите общую электронную конфигурацию для каждого типа элементов.

7. Сравнить следующие периодические таблицы и показать преимущества каждой из них:

- а) длинная форма таблицы (табл. 3-6, стр. 87);
- б) Лонгэ-Хиггенса [J. Chem. Ed., 1957, v. 34, p. 30];
- в) Симмонса [J. Chem. Ed., 1947, v. 24, p. 588; 1948, p. 658];
- г) Сандерсона [J. Chem. Ed., 1964, v. 41, p. 187];
- д) спиральная Гриффа [J. Chem. Ed., 1964, v. 41, p. 191].

---

\* Подуровнями  $g$  и  $h$  называют те, для которых азимутальное квантовое число равно 4 и 5 соответственно (Прим. ред.).

---

**ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ**

---

Рассмотрение свойств элементов периодической системы показало, что свойства, которые зависят от электронной конфигурации атома, изменяются периодически по мере увеличения атомного номера элемента, а свойства (их гораздо меньше), которые определяются общим числом электронов, подобной периодичности не имеют.

Ниже приведены некоторые наиболее характерные свойства, зависящие от распределения электронов в атоме.

**Свойства атомов элементов**

атомный радиус (и объем), ионный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления (валентность), оптические и магнитные свойства.

**Свойства элементов в свободном виде (простого вещества)**

ковкость, твердость, коэффициенты расширения и преломления, паразор, плотность, стандартный окислительно-восстановительный потенциал, температура кипения и плавления, теплота образования соединений определенного типа, теплота плавления, испарения и сублимации, теплота сольватации ионов, теплопроводность, электропроводность, энергия связи.

Прежде чем рассматривать некоторые наиболее важные периодические свойства, отметим, что во многих случаях сходство свойств элементов имеет место не в пределах одной группы (по вертикали), а в рамках либо периода (по горизонтали), либо по диагонали между элементами соседних групп. Например, сходство химических и физических свойств Fe, Co и Ni значительно сильнее сходства с соответствующими им аналогами по группам. И действительно, общеизвестно, что в переходных рядах аналогия в свойствах элементов, расположенных по горизонтали, проявляется в большей мере по сравнению с элементами, расположенными по вертикали. Это совсем не удивительно, поскольку электроны, обуславливающие различие свойств элементов, находятся на предпоследнем ( $n - 1$ )-уровне электронной оболочки атома.

Это справедливо, однако, только для ряда 3d-элементов. У 4d- и 5d-переходных рядов преобладает подобие свойств элементов, расположенных по вертикали. Наиболее яркий пример тому Zr и Hf, которые из-за большого химического сходства в природе

встречаются всегда совместно и разделение их для химиков-неоргаников является более трудной проблемой, чем разделение любой другой пары элементов. Такое подобие наблюдается для всех 4d- и 5d-элементов, но оно несколько меньше у более тяжелых элементов.

Сходство элементов по горизонтали особенно характерно для внутрирядных переходных (редкоземельных) элементов, поскольку электроны, обуславливающие различие их свойств, расположены глубоко в оболочке атомов на  $(n - 2)$ -уровне и в большинстве случаев оказывают только очень незначительное влияние. Сказанное выше не выдерживается строго для элементов от As до At, в атомах которых 5f- и 6d-энергетические подуровни близки и расположены ближе к «поверхности» атома.

Элементы второго периода C, N и O имеют большую склонность к образованию прочных  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связей, что не характерно для их аналогов по группам. Отличие этих элементов от остальных членов групп обусловлено относительно большой электроотрицательностью и небольшими атомными радиусами.

Аналогия свойств по диагонали проявляется в группах непереходных элементов, в частности для Li—Mg, Be—Al, B—Si, и в меньшей степени для Na—Ca, K—Sr и т. д. Ярко выраженное сходство, как правило, объясняют либо близкими размерами (например, радиусы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  равны соответственно 0,60 и 0,65 Å), либо близкими значениями отношений заряда к радиусу (для  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  они равны соответственно 6,5 и 6,0).

Большинство свойств элементов (и их соединений), как уже отмечалось, проявляет явную периодичность, обусловленную электронной конфигурацией атомов. Из этих свойств можно выбрать наиболее важные, имеющие особое значение при объяснении или предсказании химических свойств элементов: *энергия ионизации, энергия сродства к электрону, проявляемые степени окисления, атомные и ионные радиусы, электроотрицательность, энергия связи, окислительно-восстановительный потенциал*. Эта глава посвящена более или менее детальному рассмотрению некоторых из этих свойств, причем ни порядок расположения, ни объем материала не отражают важности того или иного свойства. Окислительно-восстановительные потенциалы и их периодичность обсуждены в гл. 8.

В заключение отметим, что в современных учебниках по неорганической химии проявляется тенденция по существу не делать акцента на периодичности свойств элементов (см., например, книги Рича [1] и Сендерсона [2]). Вместо этого рассматривают лишь некоторые отдельные периодические свойства. Мы не ставим под сомнение достоинства этой тенденции, но нам кажется, что предложенное в этой главе унифицированное рассмотрение периодических свойств имеет не меньше достоинств.



## АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Связь периодичности с «размерами» атомов и ионов известна с давнего времени. Еще Лотар Мейер представил кривую периодичности атомных объемов, показанную на рис. 3-2. Она, кстати, принесла ему большую славу, чем его периодическая таблица, построенная на основе физических свойств элементов в свободном виде. Таким образом, атомный объем, определяемый простым делением массы моля атомов (в граммах) на плотность, изменяется периодически с изменением атомного веса элементов, и это тем более удивительно, что плотность элемента в свободном виде является функцией таких факторов, как физическое состояние, аллотропия, температура и вид кристаллической структуры. Например, при расчете атомного объема олова может возникнуть вопрос, какое значение плотности [7, 31 (белая форма) или 5,75 (серая форма)] использовать. Аналогично обстоит дело и с углеродом [3,51 (алмаз) или 2,25 (графит)]. Именно поэтому размеры атомов или ионов сейчас рассматривают в единицах их *радиусов*.

Так как непосредственное измерение радиусов изолированных атомов или ионов невозможно, обычно измеряют межъядерные расстояния либо в кристаллах, либо в газовых молекулах. По этим расстояниям вычисляют радиусы. Поскольку все значения радиусов являются расчетными, весьма важно выяснить, какие факторы влияют на эти расчеты. Эти факторы связаны в той или иной мере с такими понятиями, как порядок связи, степень ионности, ковалентный или металлический характер связи (т. е. тип связи), окислительное состояние химически связанных атомов и детальная кристаллическая или молекулярная структура. Из-за различного состояния атомов в молекуле или кристалле не может быть единого типа атомных радиусов, и, следовательно, надо определить несколько видов радиусов и в дальнейшем оперировать ими.

Радиус связанного атома можно считать либо *ионным* (кристаллическим), либо *атомным*. Атомные радиусы разделяют на *металлические*, которые мы находим в металлах, сплавах или в интерметаллических соединениях, и *ковалентные*, характерные для неметаллов и вообще для ковалентных молекул. Ковалентные радиусы в свою очередь подразделяют на *тетраэдрические*, *октаэдрические* и др. Безусловно, нужно различать радиусы при ординарной, двойной и тройной связях. Однако при наличии кратной связи понятие радиуса атома теряет в значительной степени свою определенность, так как в этих условиях атом следует рассматривать как сильно искаженную сферу; в этом случае более целесообразно пользоваться межъядерным расстоянием. Вообще говоря, это справедливо также для всех молекул, имеющих формы плоского квадрата, тригональной бипирамиды или любого другого неправильного многогранника. Имеются еще два дополнительных вида радиусов для связанного атома, близких к атомным ковалент-

ным радиусам. Их называют атомными радиусами по *Брэгу—Слейтеру* и *орбитальными радиусами*, определяемыми по функции радиального распределения для внешних орбиталей атома.

*Ван-дер-ваальсовы радиусы* следует рассматривать как *радиусы несвязанных атомов*. Их находят по межатомным расстояниям в твердом теле или жидкости, где атомы находятся в непосредственной близости друг от друга, но не связаны между собой ионной, ковалентной или металлической связью. Эти радиусы для атомов в ковалентных соединениях по существу идентичны радиусам однозарядных или двухзарядных анионов этих атомов.

### Ковалентные радиусы

За *ковалентный радиус атома при ординарной связи* принимают половину расстояния между ядрами двух одинаковых атомов, связанных ординарной ковалентной связью. Так, известно, что длина связи C—C в алмазе и у большого числа органических молекул равна  $1,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , откуда ковалентный радиус равен  $0,77 \text{ \AA}$ . Аналогично ковалентный радиус атома Si равен  $1,17 \text{ \AA}$ . Вычисленная на основании этих значений длина ординарной связи C—Si равна  $1,94 \text{ \AA}$ , что хорошо совпадает с экспериментально найденным значением длины Si—C в SiC и  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

Применение правила аддитивности в данном и многих других подобных случаях приводит к хорошим результатам (табл. 4-1),

Таблица 4-1. Вычисленные и экспериментально найденные значения длин связей (в  $\text{\AA}$ )

Связь	Атомные радиусы	Длина связи		Разность
		вычисленная	экспериментальная	
C—I	$0,77 + 1,35$	2,12	2,14	—0,02
C—Br	$0,77 + 1,14$	1,91	1,94	—0,03
C—Cl	$0,77 + 1,00$	1,77	1,76	+0,01
C—F	$0,77 + 0,72$	1,49	1,36	+0,13
Si—I	$1,17 + 1,35$	2,52	2,44	+0,08
Si—Br	$1,17 + 1,14$	2,31	2,16	+0,15
Si—Cl	$1,17 + 1,00$	2,17	2,02	+0,15
Si—F	$1,17 + 0,72$	1,89	1,56	+0,33
B—Br	$0,85 + 1,14$	1,99	1,88	+0,11
B—Cl	$0,85 + 1,00$	1,85	1,72	+0,13
B—F	$0,85 + 0,72$	1,57	1,29	+0,28
S—Br	$1,04 + 1,14$	2,18	2,27	—0,09
S—Cl	$1,04 + 1,00$	2,04	1,99	+0,05
S—F	$1,04 + 0,72$	1,76	1,56	+0,20
Cl—Br	$1,00 + 1,14$	2,14	2,14	0,0

однако это приближение становится неудовлетворительным, когда: а) велико различие в электроотрицательности химически связанных атомов (т. е. при увеличении ионности связи) и б) изменяется (увеличивается) кратность связи. Зависимость от электроотрицательности атомов может быть выражена эмпирическим соотношением, предложенным в 1941 г. Шомакером и Стивенсоном:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 (\chi_A - \chi_B) \quad (4-1)$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  — электроотрицательности элементов А и В по Полингу.

Аналогичного простого соотношения между длиной связи и ее кратностью нет, хотя укорочение связи с увеличением кратности подтверждено многими примерами (табл. 4-2).

**Таблица 4-2. Некоторые значения длин кратных связей, силовые постоянные и энергии связи**

Связь	Длина связи, Å	Силовая постоянная, дин/см·10 <sup>6</sup>	Энергия связи, ккал/моль
C—C	1,54	~5,0	83
C=C	1,34	~9,6	146
C≡C	1,20	~16	200
N—N	1,45	—	38
N=N	1,24	—	100
N≡N	1,10	22,4	226
O—O	1,48	—	33 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
O=O	1,21	11,4	118 (O <sub>2</sub> )
O≡O	1,12 (O <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	—	—
C—N	1,47	~4,7	73
C=N	1,34	—	147
C≡N	1,14 (CN <sup>-</sup> )	~18	213
C—O	1,43	~4,5	84
C=O	1,22	~12	~177
C≡O	1,13 (CO)	18,4	256
C—S	1,81 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH)	—	65
C=S	1,55 (CS <sub>2</sub> )	—	128
N—O	1,36	—	—
N=O	1,22	~15,5	—
N≡O	1,06	—	—

Интересно сопоставить длину ковалентной связи с силовой постоянной, энергией связи или энергией диссоциации и с порядком связи, как это сделано в табл. 4-2. В общем случае ковалентный радиус неметаллических атомов совпадает с атомным радиусом, однако для атомов металлов ковалентный радиус всегда меньше атомного (металлического) радиуса. Это видно, например, из сопоставления металлических и ковалентных радиусов ряда металлов:

Атом Радиус, Å	K	Ba	La	Cr	Pd	In
металлический . . . . .	2,31	2,17	1,88	1,59	1,38	1,62
ковалентный . . . . .	2,025	1,98	1,69	1,45	1,28	1,50

## Ионные радиусы

Несмотря на то что измерение межъядерных расстояний в ионном кристалле относительно несложно, все же решить вопрос, какая часть этого расстояния приходится на долю катиона, а какая — на долю аниона, далеко не просто. Чтобы понятие ионного радиуса имело смысл, нужно сделать некоторые допущения, а именно, предположить: а) наличие ионов в твердом теле; б) правильность разделения межъядерного расстояния между ионами и в) постоянство (аддитивность) радиусов.

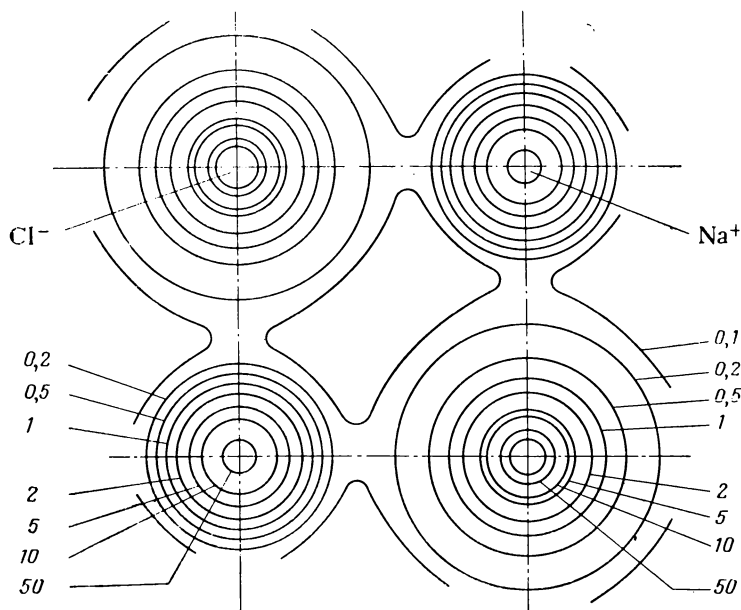


Рис. 4-1. Карта электронной плотности вдоль грани кубической решетки хлористого натрия.

Допущение о наличии ионов в твердом теле кажется, вероятно, химикам-экспериментаторам не подлежащим обсуждению, но приведем, однако, некоторые доказательства для непосвященных в детали вопроса. Весьма убедительными, по общему мнению, являются такие косвенные доказательства, как наличие ионов в расплавленной соли и электропроводность растворов солей, а также успешное вычисление энергии кристалла, основанное на предположении о наличии ионов. Прямые доказательства опираются на карту распределения электронной плотности, имеющейся лишь для небольшого числа ионных кристаллов, изученных методом рентгеноструктурного анализа. Эта карта дает не только относительное положение ядер, но и электронную плотность у ядер. На рис. 4-1 приведена такая контурная карта элек-

тронной плотности (число электронов в  $\text{\AA}^3$ ) для NaCl (каждая линия соединяет места с одинаковой плотностью). Видно, что электронная плотность заряда постепенно падает при удалении от ядра, достигая у внешней кромки 0,1, а в неотмеченной межъядерной области даже меньшей величины. Если проинтегрировать электронную плотность заряда вокруг ядра по всему объему, начиная от произвольной точки с наименьшей плотностью заряда, то для ядра атома натрия суммарный заряд окажется равным 10,05 электронов, а для ядра атома хлора он будет равен 17,70 электронов. Это дает прямое доказательство переноса электрона при образовании ионов  $\text{Na}^+$  ( $10e^-$ ) и  $\text{Cl}^-$  ( $18e^-$ ). Примерно 0,25 зарядов электронов, не учтенные при суммировании, находятся в межъядерном пространстве. Область минимума плотности заряда можно рассматривать как определенную границу между двумя сферическими ионами, содержащими большую часть заряда.

С помощью карты электронной плотности заряда были определены радиусы катионов и анионов (в  $\text{\AA}$ ) следующих соединений:

Соединение	$r_k$	$r_a$
NaCl	1,18	1,64
KCl	1,45	1,70
LiF	0,92	1,09
CaF <sub>2</sub> . . . . .	1,26	1,10
MgO . . . . .	1,02	1,09
CuCl . . . . .	1,10	1,25
CuBr . . . . .	1,10	1,36
NiO . . . . .	0,94	1,15

Если сравнить эти радиусы с металлическими или ковалентными, а также с кажущимися ионными радиусами, определенными обычным методом, то видно, что они ближе всего к кажущимся ионным радиусам (табл. 4-3), за исключением Br, для которого радиус, определенный по карте электронной плотности заряда для CuBr, ближе к значению, найденному для бромида металла группы IA. Нужно отметить и уменьшение значения для радиуса Cl, определенного по карте для CuCl. Значительно меньшая ионность в соединениях  $\text{Cu}^I$ , конечно, не является неожиданной. Разумно принять, что степень близости радиуса, определенного по карте, с кажущимся ионным радиусом может служить своеобразной мерой ионного характера связи или ее ионности. Например, в последнем столбце табл. 4-3 приведены разности значений радиусов, определенных по карте, и ионных радиусов по Полингу. Увеличение в ряду этих значений совпадает с рядом уменьшения ионности связей:  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ \gg \text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ .

Обратимся теперь к сделанным ранее второму и третьему допущениям. Напомним, что второе касается возможности правильного распределения межъядерного расстояния между ионами, а третье предполагает аддитивность полученных радиусов, на

Таблица 4-3. Значения различных типов радиусов

Атом	Радиус, Å				
	атомный	ковалентный	определен- ный по карте рас- пределения электронной плотности	кажущийся ионный	разность между значениями двух последних столбцов
Li	1,52	1,34	0,92	0,60	0,32
Na	1,86	1,54	1,18	0,95	0,23
K	2,27	1,96	1,45	1,33	0,12
Mg	1,60	—	1,02	0,65	0,37
Ca	1,97	—	1,26	0,99	0,27
F	0,71	0,71	1,10	1,36	0,26
Cl	1,00	1,00	1,64 (Na <sup>+</sup> )	1,81	0,17
			1,70 (K <sup>+</sup> )		0,11
			1,25 (Cu <sup>+</sup> )		0,56
Br	1,14	1,14	1,36 (Cu <sup>+</sup> )	1,95	0,59

основании чего могут быть составлены таблицы ионных радиусов. По существу, известны только два приема получения ионных радиусов: эмпирический и полуэмпирический. Мы кратко опишем их, не вдаваясь в детали, которые можно найти в литературе (на- пример, в книге Полинга [3]).

Первые значения ионных радиусов были определены Ланде в 1920 г. в предположении, что в галогенидах лития ионы гало- гена находятся в контакте. Затем в 1926 г. Гольдшмидт, используя эмпирические данные о радиусах, в частности кристаллов, рас- смотренных им как чисто ионные, а также значения для  $r_{F^-} = 1,33$  Å и для  $r_{O^{2-}} = 1,32$  Å, предложенные Васастьерне, рас- ширил число значений ионных радиусов до 80. Позднее Полинг предложил улучшить данные Гольдшмидта, приняв для иона  $O^{2-}$  значение ионного радиуса 1,40 Å. Именно эти исправленные зна- чения общеприняты в настоящее время как гольдшмидтовские эмпирические ионные радиусы. Основанием для предложения По- линга было соответствие выведенным им полуэмпирическим зна- чениями ионных радиусов Гольдшмидта.

Полинг начал исследование с рассмотрения межионных рас- стояний в пяти ионных соединениях NaF, KCl, RbBr, CsI и Li<sub>2</sub>O. Для первых четырех солей большинство факторов, влияющих на размеры ионов, можно считать одинаковыми, поскольку в каждом из этих кристаллов ионы изоэлектронны, однозарядны и отноше- ние радиусов равно примерно 0,75. Полинг предположил, что раз- мер иона обратно пропорционален эффективному ядерному заряду, действующему на внешние электроны. Эффективный ядерный за- ряд (см. стр. 142) равен истинному заряду ядра за вычетом кон- станты экранирования  $\sigma$  от внешних электронов иона. Значения

констант экранирования были получены Полингом теоретически и из значений молекулярных рефракций и рентгеновских термов. Таким образом, для радиуса ряда изоэлектронных ионов можно написать уравнение

$$r_{\text{ион}} = C_n / (Z - \sigma) \quad (4-2)$$

где  $C_n$  — константа, зависящая только от главного квантового числа для внешнего электронного уровня.

Для радиусов ионов каждого из пяти указанных выше кристаллов можно написать два уравнения с двумя неизвестными. Первое из них основано на экспериментальных данных

$$r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}} = \text{межъядерное расстояние} \quad (4-3)$$

а второе полуэмпирическое

$$r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} = (Z_{\text{ан}} - \sigma)/(Z_{\text{кат}} - \sigma) \quad (4-4)$$

Совместное решение этих уравнений приводит к следующим значениям ионных радиусов:

Ион . . . . .	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$r$ , Å . . . . .	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16

Для  $r_{\text{Li}^+}$  было выбрано значение 0,60 Å, соответствующее разности между найденным эмпирическим путем расстоянием  $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$  в  $\text{Li}_2\text{O}$ , равным 2,00 Å, и значением 1,40 Å для  $r_{\text{O}^{2-}}$ .

Используя уравнение (4-2) и значения  $C_n$ , определенные для галогенидов щелочных металлов, можно найти значение радиусов для всех ионов, имеющих электронную конфигурацию атома инертного газа. Однако определенные таким образом ионные радиусы для всех многозарядных ионов правильно передают только размеры этих ионов относительно ионов щелочных металлов и галогенов. Эти относительные значения называют *одновалентными радиусами*; они представляют собой те радиусы, которые имели бы многозарядные ионы, если бы они сохранили свое электронное строение и вошли в ионные соединения как однозарядные ионы. К счастью, для многозарядных ионов можно получить имеющие физический смысл кристаллические радиусы  $r_{\text{кр}}$  из одновалентных радиусов  $r_0$ , помножив последние на множитель, получаемый из уравнения Борна (см. стр. 161):

$$r_{\text{кр}}/r_0 = Z^{-2/(n-1)} \quad (4-5)$$

где  $Z$  — заряд иона;  $n$  — борновский множитель.

В таблицах обычно приводят и в настоящее время используют значения ионных радиусов по Гольдшмидту или Полингу. Эти значения сравнимы. Далее в тексте, если особо не указано, будем пользоваться радиусами по Полингу.

## Радиусы по Брэггу—Слейтеру и орбитальные радиусы

В конечном счете нахождение эмпирических значений атомных и ионных радиусов основано на предложении Брэгга, сделанном в 1920 г., о том, что межъядерное расстояние в кристалле можно рассматривать как сумму радиусов. Брэггом установлен ряд радиусов, сумма которых равна экспериментальным значениям межъядерных расстояний, в нескольких сотнях кристаллов как ионных, так и металлических, со средним отклонением 0,06 Å. После 1920 г. в работах Борна, Ланде, Викова, Хаггенса, Васастьерне, Гольдшмидта, Полинга, Шермана, Захариазена и других исследователей было предложено большое число разновидностей радиусов (см., например, обзорную работу Полинга [3]). Эволюция понятия радиуса включает следующие этапы: установление различных видов радиусов для описания разных видов кристаллов и типов связей и детализацию правил, устанавливающих связь одних видов радиусов с другими, для получения хорошего согласия с экспериментальными данными.

Развитие понятия радиуса, к сожалению, не обошлось без путаницы в терминах и определениях. Для упрощения и внесения ясности в этот вопрос Слейтер [4] предложил для сильно электроположительных элементов считать ионный радиус меньше атомного радиуса примерно на 0,85 Å, а для сильно электроотрицательных элементов — больше атомного радиуса на 0,85 Å. Поскольку различие в радиусах по Слейтеру примерно постоянно ( $\pm 0,85$  Å), становится понятным, почему сумма ионных радиусов электроположительного и электроотрицательного атомов дает тот же результат, что и сумма атомных радиусов (табл. 4-4). Например, по данным табл. 4-4 сумма атомных радиусов для Rb и Br равна  $2,35 + 1,15 = 3,50$ , а сумма ионных —  $1,48 + 1,95 = 3,43$ .

Таким образом, Слейтер предложил иметь единственный радиус для каждого типа атомов в любом виде соединений. Он сравнил суммы предложенных им радиусов (табл. 4-5) с экспериментально найденными межъядерными расстояниями более чем для 1200 соединений. Среднее отклонение в различного вида кристаллах и молекулах равно  $\sim 0,12$  Å.

Прежде чем пытаться приводить обоснование радиусов по Брэггу—Слейтеру и объяснить, почему получают с этим типом радиусов удовлетворительное воспроизведение межъядерных расстояний, надо познакомиться еще с одним типом радиусов. Этот радиус, называемый *орбитальным*, равен расстоянию до главного максимума радиальной функции распределения  $r^2\Psi^2(r)$  внешней орбитали и показан на рис. 4-2 на примере молекул KCl и CuCl. Длины линий, связывающих атомы металла и неметалла, представляют собой экспериментально найденные расстояния между ядрами атомов, а именно: 3,14 Å для KCl и 2,35 Å для CuCl. Экстремумы на рисунке — максимумы плотности радиального распре-



Таблица 4-4. Радиусы по Брэггу—Слейтеру и ионные радиусы по Полингу для некоторых ионов (в Å)

Ион	Атомные радиусы по Брэггу—Слейтеру	Ионные радиусы по Полингу	Разность	Ион	Атомные радиусы по Брэггу—Слейтеру	Ионные радиусы по Полингу	Разность
Li <sup>+</sup>	1,45	0,60	0,85	Ba <sup>2+</sup>	2,15	1,35	0,80
Na <sup>+</sup>	1,80	0,95	0,85	F <sup>-</sup>	0,50	1,36	—0,86
K <sup>+</sup>	2,20	1,33	0,87	Cl <sup>-</sup>	1,00	1,81	—0,81
Rb <sup>+</sup>	2,35	1,48	0,87	Br <sup>-</sup>	1,15	1,95	—0,80
Cs <sup>+</sup>	2,60	1,69	0,91	I <sup>-</sup>	1,40	2,16	—0,76
Cu <sup>+</sup>	1,35	0,96	0,39	O <sup>2-</sup>	0,60	1,40	—0,80
Be <sup>2+</sup>	1,05	0,31	0,74	S <sup>2-</sup>	1,00	1,84	—0,84
Mg <sup>2+</sup>	1,50	0,65	0,85	Se <sup>2-</sup>	1,15	1,98	—0,83
Ca <sup>2+</sup>	1,80	0,99	0,81	Te <sup>2-</sup>	1,40	2,21	—0,81
Sr <sup>2+</sup>	2,00	1,13	0,87				

Пример: Rb<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> = 2,35 + 1,15 = 3,50 (сумма атомных радиусов)  
1,48 + 1,95 = 3,43 (сумма ионных радиусов)

Таблица 4-5. Атомные радиусы по Брэггу—Слейтеру для элементов

H 0,25						Cs 2,60	Fr
						Ba 2,15	Ra 2,15
						La 1,95	Ac 1,95
						Ce 1,85	Th 1,80
						Pr 1,85	Pa 1,80
						Nd 1,85	U 1,75
						Pm 1,85	Np 1,75
						Sm 1,85	Pu 1,75
						Eu 1,85	Am 1,75
						Gd 1,80	
						Tb 1,75	
						Dy 1,75	
						Ho 1,75	
						Er 1,75	
						Tm 1,75	
						Yb 1,75	
						Lu 1,75	
						Hf 1,55	
						Ta 1,45	
						W 1,35	
						Re 1,35	
						Os 1,30	
						Ir 1,35	
						Pt 1,35	
						Au 1,35	
						Hg 1,50	
						Tl 1,90	
						Pb 1,80	
						Bi 1,60	
						Po 1,90	
						At	
	Li 1,45	Na 1,80		K 2,20	Rb 2,35		
	Be 1,05	Mg 1,50		Ca 1,80	Sr 2,00		
	B 0,85	Al 1,25		Sc 1,60	Y 1,80		
	C 0,70	Si 1,10		Ti 1,40	Zr 1,55		
	N 0,65	P 1,00		V 1,35	Nb 1,45		
	O 0,60	S 1,00		Cr 1,40	Mo 1,45		
	F 0,50	Cl 1,00		Mn 1,40	Tc 1,35		
				Fe 1,40	Ru 1,30		
				Co 1,35	Rh 1,35		
				Ni 1,35	Pd 1,40		
				Cu 1,35	Ag 1,60		
				Zn 1,35	Cd 1,55		
				Ga 1,30	In 1,55		
				Ge 1,25	Sn 1,45		
				As 1,15	Sb 1,45		
				Se 1,15	Te 1,40		
				Br 1,15	I 1,40		

деления заряда внешних электронов у атомов (штрих) и ионов (пунктир). Максимумы для атомов соответствуют наполовину заполненным орбиталям, поэтому они близки, а минимумы для ионов — полностью заполненным орбиталям, поэтому они значительно удалены друг от друга. Значения орбитальных радиусов приведены в табл. 4-6 по данным Вебера и Кромера [5]. Для сравнения даны также радиусы по Брэгу—Слейтеру. Нетрудно заметить, что для катионов, образованных путем удаления всех электронов с внешней орбитали ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и т. д.), наблюдается уменьшение расстояния от ядра до максимума радиальной

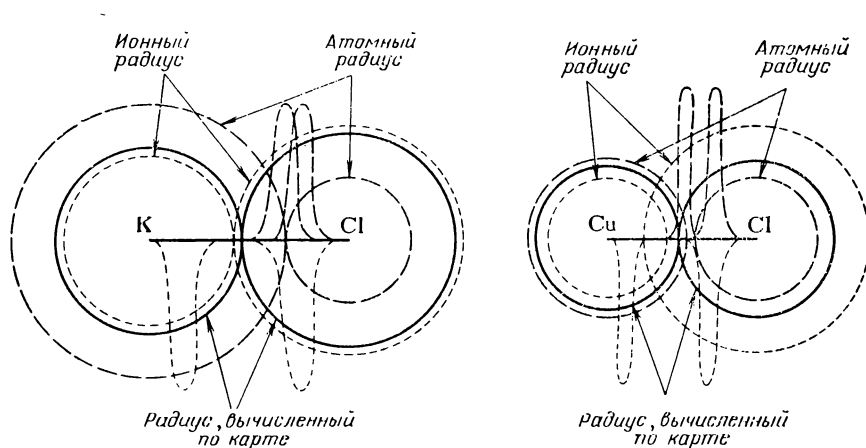


Рис. 4-2. Различные типы радиусов для KCl и CuCl. (Окружности дают три типа радиусов: атомный, ионный и определенный по карте электронной плотности.)

функции распределения примерно в 1,5—5 раза. В то же время для анионов, образованных путем добавления одного или более электронов на тот же квантовый уровень, это расстояние заметно не изменяется. Это наглядно видно из приведенных ниже радиусов указанных подуровней:

	$r_{\text{ат}}$	$r_{\text{ион}}$
Na . . . . .	1,71 (3s)	0,28 (2p)
K . . . . .	2,16 (4s)	0,59 (3p)
Mg . . . . .	1,28 (3s)	0,25 (2p)
Ca . . . . .	1,69 (4s)	0,54 (3p)
Sc . . . . .	1,57 (4s)	0,49 (3p)
F . . . . .	0,40 (2p)	0,40 (2p)
Cl . . . . .	0,72 (3p)	0,74 (3p)
Br . . . . .	0,85 (4p)	0,87 (4p)
I . . . . .	1,04 (5p)	1,06 (5p)

На основании изложенного можно попытаться объяснить различие между атомным и ионным радиусами и одновременно постараться понять, почему суммы этих двух видов радиусов равны

Таблица 4-6. Радиусы главных максимумов плотности радиального распределения заряда электронов внешних орбиталей атомов \*

Атом	$r, \text{\AA}$							
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	по Брэгу— Слейтеру
H	0,53							0,25
He	0,29							—
Li	0,19	1,59						1,45
Be	0,14	1,04						1,05
B	0,11	0,771	0,78					0,85
C	0,090	0,62	0,60					0,70
N	0,078	0,52	0,49					0,65
O	0,068	0,45	0,41					0,60
F	0,060	0,40	0,36					0,50
Ne	0,054	0,35	0,32					—
Na			0,28	1,71				1,80
Mg			0,25	1,28				1,50
Al			0,22	1,04	1,31			1,25
Si			0,20	0,90	1,07			1,10
P			0,18	0,80	0,92			1,00
S			0,17	0,72	0,81			1,00
Cl			0,16	0,66	0,72			1,00
Ar			0,15	0,61	0,66			—
K					0,59		2,16	2,20
Ca					0,54		1,69	1,80
Sc					0,50	0,54	1,57	1,60
Ti					0,47	0,49	1,48	1,40

\* В работе [5] можно найти сведения о радиусах элементов, следующих за Ti. Выделены наибольшие значения  $r$  для соответствующих атомов.

примерно одному и тому же значению межъядерного расстояния для данной пары атомов. Прежде всего надо отметить следующее.

1. Сумма атомных, ионных радиусов и радиусов, определенных по карте электронной плотности, соответствует экспериментально найденному межъядерному расстоянию только для KCl и весьма приближенно для CuCl. В последнем случае более хорошим приближением является сумма атомных радиусов.

2. Ионные радиусы для KCl значительно ближе к  $r_{\text{в}}$  радиусам, определенным по карте электронной плотности, чем для CuCl, как это видно из табл. 4-3. В каждом из этих случаев значение радиуса, определенное по карте электронной плотности, лежит между значениями атомного и ионного радиусов.

3. Максимумы радиальных функций для внешних электронов примерно совпадают для «связанных атомов» (случай ковалентной связи) и далеки друг от друга для «связанных ионов» (случай ионной связи).

Следовательно, атомные радиусы нужно применять в том случае, когда атомы соединены ковалентной или металлической связью

(последние по существу имеют одну и ту же природу). Ковалентная связь зависит от перекрывания зарядов не полностью заполненных внешних орбиталей связанных атомов. Перекрывание будет наибольшим, если максимумы плотности зарядов валентных электронов у обоих атомов совпадают. Иначе говоря, ковалентное связывание осуществляется, если атомы приближаются друг к другу на расстояние, когда каждый атомный радиус примерно равен радиусу максимума радиальной плотности заряда.

*Ионные радиусы* используются в том случае, когда внешний электрон полностью удален с электроположительного атома и находится на внешней орбитали электроотрицательного атома. Рассмотрим KCl. Было показано, что орбитальный радиус 4s-электрона атома калия равен 2,16 Å, в то время как орбитальный радиус оставшейся электронной оболочки, т. е. радиус иона  $K^+$ , равен только 0,59 Å. Добавление одного электрона на 3p-подуровень атома хлора, приводящее к образованию  $Cl^-$ , вызывает лишь незначительное ( $\sim 0,02$  Å) увеличение орбитального радиуса. Равновесное межъядерное расстояние обуславливается балансом кулоновского притяжения между противоположно заряженными ионами и отталкивания электронных оболочек. Таким образом, в предельно ионном случае для уравнивания кулоновского притяжения необходимо лишь очень незначительное отталкивание электронных оболочек атомов инертного газа, вызываемое перекрыванием только внешних частей радиальных функций распределения. Такое перекрывание значительно меньше, чем требуемое для формирования ковалентной связи, когда два радиальных максимума должны практически совпадать. Конечно, различие между двумя крайними случаями обусловлено тем, что для формирования ковалентной связи должны быть вакансии на внешних орбиталях соединяющихся атомов, чтобы могло осуществляться обобщение электронных пар; для заполненных электронных оболочек атомов инертных газов по принципу Паули перекрывание запрещается.

В целом очевидно, что ионный радиус распространяется на «хвост» волновой функции валентных электронов, в то время как атомный радиус простирается только до максимума электронной плотности. Таким образом, два вида радиусов, атомный и ионный, измеряют собой совершенно разные вещи и потому они не сопоставимы.

По-видимому, «лучшим» или «истинным» радиусом является измеренный по карте распределения электронной плотности, однако его мало используют, поскольку его трудно определять и он изменяется от соединения к соединению. Если же нас интересует только межъядерное расстояние, то вообще нет необходимости в различных видах радиусов. Для целей, рассмотренных ниже, вполне удовлетворительными являются радиусы по Брэггу—Слейтеру.

## ПЕРИОДИЧНОСТЬ АТОМНЫХ И ИОННЫХ РАДИУСОВ

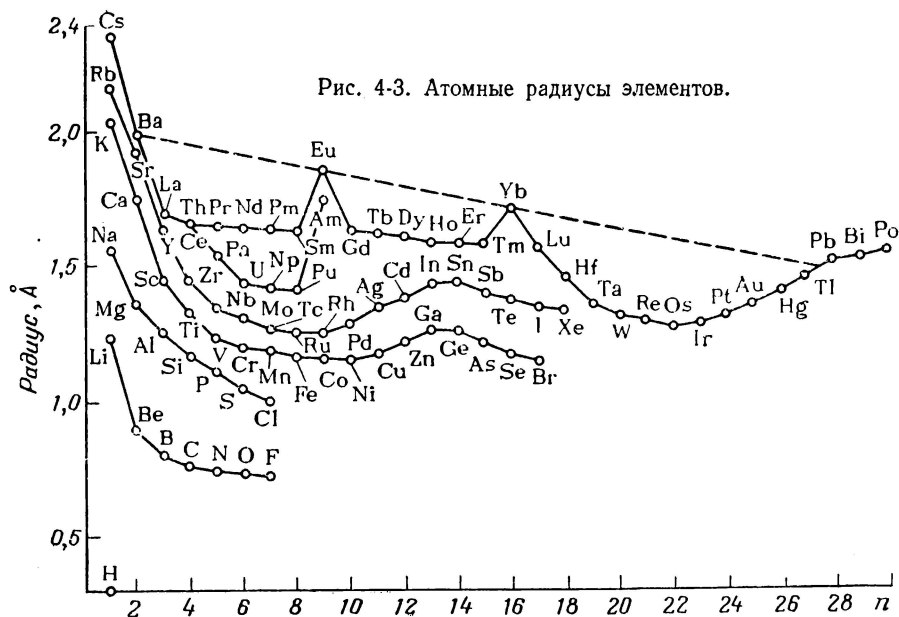
Изменение свойств элементов по вертикали в периодической таблице легко описать и объяснить. Для групп непереходных элементов атомные и ионные радиусы увеличиваются с увеличением порядкового номера. Наибольшее относительное увеличение имеет место для двух наиболее легких членов группы и наименьшее относительное увеличение — для двух наиболее тяжелых членов группы. Добавление к атомам электронов с малой экранирующей способностью, таких, как  $d$ - и  $f$ -электроны, по-видимому, является основной причиной постепенного понижения относительного возрастания размеров атомов в группе. Для переходных элементов увеличение размеров атомов в группе происходит значительно менее резко. Например, возрастание атомного радиуса от Ge (1,22) до Pb (1,75) происходит на 44%, в то время как от V (1,31) до Ta (1,43) всего на 9%. Однако даже такое сопоставление не выявляет всей закономерности, поскольку от Nb к Ta не происходит дальнейшего увеличения размера и по существу оно почти полностью происходит при переходе от V к Nb (1,43).

Значительно большее химическое значение имеет относительное изменение ионных радиусов, например от  $\text{Ge}^{4+}$  (0,53) до  $\text{Pb}^{4+}$  (0,84), которое много больше изменения от  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68) до  $\text{Hf}^{4+}$  (0,78). Ион  $\text{Sn}^{4+}$  имеет промежуточное значение радиуса, равное 0,71, в то время как радиус  $\text{Zr}^{4+}$  равен 0,79 Å! Приемлемое объяснение такой неожиданной близости радиусов для членов  $4d$ - и  $5d$ -семейств обычно дают, учитывая природу и число добавленных электронов и тот факт, что заселяется только один квантовый уровень. Таким образом, при переходе от  $\text{Ti}^{4+}$  к  $\text{Zr}^{4+}$  число электронов увеличивается на 18, из которых 10 — слабо экранирующие  $d$ -электроны; при этом добавление электронов на новый квантовый уровень вызывает небольшое увеличение размеров. Однако при переходе от  $\text{Zr}^{4+}$  к  $\text{Hf}^{4+}$  число электронов увеличивается на 32 (среди которых не только 10  $d$ -электронов, но и, что более важно, 14  $f$ -электронов, являющихся чрезвычайно слабо экранирующими электронами). О других изменениях радиусов можно судить по данным, приведенным в табл. 4-7 и на рис. 4-3.

Значительно более интересно и, безусловно, более трудно объяснить некоторые изменения по горизонтали. Ряды изоэлектронных частиц (с одинаковыми числами электронов и электронными конфигурациями) понять довольно просто, и поэтому объяснение соответствующих данных, приведенных в табл. 4-7, не сложно. Изменение атомных радиусов по горизонтали показано на рис. 4-3. Можно обнаружить ряд нуждающихся в объяснении особенностей на кривых зависимости атомных радиусов от  $n$  — числа электронов сверх заполненной электронной оболочки соответствующего атома инертного газа. Резкое падение кривых сразу после элементов IA-группы отражает собой малое экранирование одного  $s$ -электрона другим в конфигурации  $ns^2$ , а также



большую проникающую способность  $s$ -электрона. Незначительные искажения, обнаруживаемые для металлических радиусов переходных элементов и для ионных радиусов (см. рис. 4-3 и табл. 4-8), обусловлены особенностями заполнения электронами  $d$ -орбиталей. Более подробно это рассмотрено в гл. 11. Ионные радиусы для ионов одинакового заряда можно сравнить по данным табл. 4-8; соответствующие изменения не требуют специального обсуждения.



В табл. 4-8 приведены ионные радиусы для лантаноидов и актиноидов. Регулярное уменьшение их размеров позволяет говорить о лантаноидном (и актиноидном) сжатии, которое имеет существенное химическое значение, для понимания свойств элементов, следующих за лантаноидами. Последовательное добавление  $4f$ -электронов на  $n-2$ -уровень почти не конкурирует с действием возрастающего заряда ядра атома на внешние электроны, определяющие радиус, а именно:  $6s^2$  для атомов и  $5s^2p^6$  для трехзарядных ионов.

Нужно помнить, что некоторые значения ионных радиусов, приведенные в табл. 4-7, относятся к реально существующим ионам или по крайней мере возможным с химической точки зрения, таким, как  $\text{Ca}^{2+}$ , для которого энергия ионизации равна 18 эВ. В то же время существование таких ионов, как  $\text{S}^{6+}$ , с химической точки зрения невозможно, так как по самой приблизитель-

**Таблица 4-8. Некоторые металлические и ионные радиусы**

[illegible]



ной оценке только энергия промотирования электронов, т. е. энергия перехода из основного состояния  $3s^23p^43d^0$  в возбужденное  $3s3p^33d^2$ , равна  $25 \div 31$  эВ.

## ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ

*Энергия ионизации* или, как ее иногда называют, *потенциал ионизации* есть наименьшее количество энергии, необходимое для удаления электрона от свободного газового атома в его низшем энергетическом состоянии. Это определение относится к первой энергии ионизации  $I_1$ . Вторая  $I_2$ , третья  $I_3$  и т. д. энергии ионизации представляют собой энергии, необходимые для удаления наиболее слабо связанных электронов от однократно, двукратно и т. д. положительно заряженных ионов в их основном состоянии. Очевидно, что  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ , где  $n$  — общее число электронов в атоме.

Энергия ионизации — одна из основных характеристик изолированного атома, которая может быть непосредственно измерена. Этот факт сам по себе имеет большое значение и стимулирует поиск основных факторов, обуславливающих значение энергии ионизации, ее периодичность и кажущиеся аномалии. На энергию ионизации наиболее существенное влияние оказывают следующие факторы: 1) эффективный заряд ядра (см. стр. 142), являющийся функцией числа электронов, экранирующих ядро и расположенных на более глубоко лежащих внутренних орбиталях; 2) радиальное расстояние от ядра до внешнего, т. е. наиболее слабо связанного, электрона (точнее, радиус его максимума плотности заряда); 3) глубина, на которую проникает внешний электрон в облака зарядов внутренних электронов.

Степень проникновения электронов, характеризующихся одинаковым значением главного квантового числа, уменьшается в следующем порядке:  $s > p > d > f$ . Этот порядок соответствует прочности химической связи электронов данного уровня;  $ns$ -электрон имеет большую часть плотности заряда вблизи ядра, чем  $np$ , а последний больше, чем  $nd$ , и т. д. Например, электроны предпоследнего уровня в конфигурации  $3s^23p^63d^{10}$  не экранируют ядро атома меди ( $Z = 29$ ) от  $4s$ -электрона в той же степени, как в конфигурации  $3s^23p^6$  они экранируют ядро атома калия ( $Z = 19$ ) от  $4s$ -электрона.

Более высокий эффективный заряд ядра атома меди вызывает резкое уменьшение максимума плотности радиального распределения заряда  $4s$ -электрона атома, находящегося на расстоянии  $1,19 \text{ \AA}$  от ядра (для  $4s$ -электрона атома калия максимум приходится на расстояние  $2,16 \text{ \AA}$ ). Этим, в свою очередь, объясняется необходимость дополнительной энергии в  $3,38$  эВ для удаления  $4s$ -электрона от атома меди по сравнению с энергией удаления от атома калия. Соответствующие энергии ионизации  $I_K = 4,34$  и  $I_{Cu} = 7,72$  эВ.

Таким образом, первый и второй факторы имеют исключительно большое значение. Следует подчеркнуть, что первый фактор, а именно, эффективный заряд ядра, играет главную роль, поскольку он обуславливает второй фактор, т. е. радиус максимума плотности распределения заряда.

### Закономерности изменения энергий ионизации

Если рассматривать общее направление изменения энергии ионизации и пытаться рационально его объяснить, то необходимо иметь в виду указанные выше факторы и их относительную важность во взаимодействии сил, ответственных за данное значение  $I$ . На энергию ионизации оказывают влияние также и менее значи-

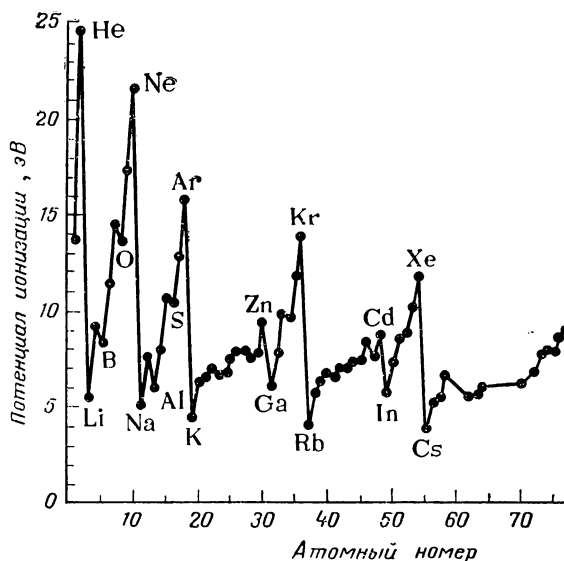


Рис. 4-4. Первая энергия ионизации элемента как функция атомного номера.

тельные, но более трудные в оценке факторы, такие, как квантово-механическая обменная энергия, а также спиновая (Паули) и зарядовая (кулоновская) корреляции; в нашем качественном обзоре в дальнейшем мы будем ими пренебрегать.

Периодичность изменения энергии ионизации можно легко проследить по кривой зависимости  $I$  от атомного номера элемента  $Z$ , показанной на рис. 4-4. В табл. 4-9 приведены значения энергий ионизации для большинства элементов. Как и следовало ожидать, последовательное уменьшение энергии ионизации при переходе от элемента к элементу вниз по группе примерно параллельно увеличению атомного радиуса. Однако по мере роста радиуса

Таблица 4-9. Энергии ионизации атомов (в эВ)

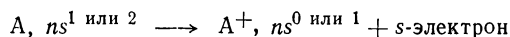
<i>Z</i>	Элемент	<i>I</i> <sub>1</sub>	<i>I</i> <sub>2</sub>	<i>I</i> <sub>3</sub>	<i>I</i> <sub>4</sub>	<i>I</i> <sub>5</sub>	<i>I</i> <sub>6</sub>	<i>I</i> <sub>7</sub>	<i>I</i> <sub>8</sub>
1	H	13,595							
2	He	24,580	54,403						
3	Li	5,390	75,619	122,420					
4	Be	9,320	18,206	153,850	217,657				
5	B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127			
6	C	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986	489,84		
7	N	14,54	29,605	47,426	77,450	97,863	551,925	666,83	
8	O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873	138,080	739,114	871,12
9	F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214	157,117	185,139	953,60
10	Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4	157,91		

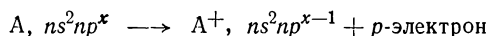
<i>Z</i>	Элемент	<i>I</i> <sub>1</sub>	<i>I</i> <sub>2</sub>	<i>Z</i>	Элемент	<i>I</i> <sub>1</sub>	<i>I</i> <sub>2</sub>
11	Na	5,138	47,29	54	Xe	12,127	21,2
12	Mg	7,644	15,03	55	Cs	3,893	25,1
13	Al	5,984	18,823	56	Ba	5,210	10,001
14	Si	8,149	16,34	57	La	5,61	11,43
15	P	10,55	19,65	58	Ce	6,5	12,3
16	S	10,357	2^,4	59	Pr	5,7	—
17	Cl	13,01	23,80	60	Nd	5,7	—
18	Ar	15,755	27,62	61	Pm	—	—
19	K	4,339	31,81	62	Sm	5,64	11,2
20	Ca	6,111	11,87	63	Eu	5,67	11,24
21	Sc	6,54	12,80	64	Gd	6,16	12,0
22	Ti	6,82	13,57	65	Tb	6,7	—
23	V	6,74	14,65	66	Dy	6,8	—
24	Cr	6,764	16,49	67	Ho	—	—
25	Mn	7,432	15,64	68	Er	6,08	—
26	Fe	7,90	16,18	69	Tm	5,81	—
27	Co	7,86	17,05	70	Yb	6,22	12,10
28	Ni	7,633	18,15	71	Lu	6,15	14,7
29	Cu	7,724	20,29	72	Hf	5,5	14,9
30	Zn	9,391	17,96	73	Ta	7,88	16,2
31	Ga	6,00	20,51	74	W	7,98	17,7
32	Ge	7,88	15,93	75	Re	7,87	16,6
33	As	9,81	20,2	76	Os	8,7	17
34	Se	9,75	21,5	77	Ir	9	17
35	Br	11,84	21,6	78	Pt	9,0	18,56
36	Kr	13,996	24,56	79	Au	9,22	20,5
37	Rb	4,176	27,5	80	Hg	10,434	18,751
38	Sr	5,692	11,027	81	Tl	6,106	20,42
39	Y	6,377	12,233	82	Pb	7,415	15,028
40	Zr	6,84	13,13	83	Bi	7,287	16,68
41	Nb	6,88	14,32	84	Po	8,43	19,4
42	Mo	7,10	16,15	85	At	9,5	20,1
43	Tc	7,28	15,26	86	Rn	10,745	21,4
44	Ru	7,36	16,76	87	Fr	3,83	22,5
45	Rh	7,46	18,07	88	Ra	5,277	10,144
46	Pd	8,33	19,42	89	Ac	6,9	12,1
47	Ag	7,574	21,48	90	Th	6,95	11,5
48	Cd	8,991	16,904	91	Pa	—	—
49	In	5,785	18,86	92	U	6,08	—
50	Sn	7,34	14,63	93	Np	—	—
51	Sb	8,639	16,5	94	Pu	5,8	—
52	Te	9,01	18,6	95	Am	6,0	—
53	I	10,454	19,09				

впадины на кривой становятся все менее глубокими вследствие увеличения эффективного заряда ядра. Действительно, для наиболее тяжелого члена группы значение  $I$  может быть даже несколько выше значения для предшествующего элемента, например для Ba  $I = 5,21$ , а для Ra — 5,28; для Sn — 7,33, а Pb — 7,42; для Rh — 7,5, а Ir — 9 эВ; аналогичные данные получены и для групп IIB, IIIB, VIA, VIIA, VIII и IB.

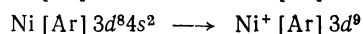
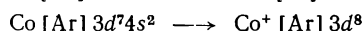
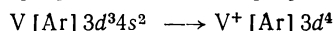
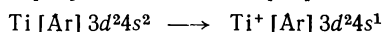
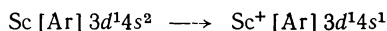
В рядах переходных элементов существует также несколько общих направлений в изменении энергии ионизации по вертикали, которые имеют большое значение для понимания свойств этих элементов. Прежде чем останавливаться на этом вопросе более подробно, надо рассмотреть существенное различие между процессами ионизации атомов непереходных и переходных элементов. Если атом непереходного элемента теряет один электрон, то основное состояние образовавшегося положительного иона всегда имеет электронную конфигурацию основного состояния нейтрального атома предшествующего элемента:



или



Если же электрон теряет атом переходного элемента, то электронная конфигурация возникающего положительного иона отличается от конфигурации любого нейтрального атома. Например \*:



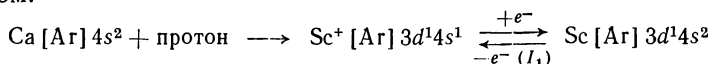
Для всех трех рядов переходных элементов при потере атомом второго электрона всегда возникает двухзарядный положительный ион, в конфигурации основного состояния которого внешними являются оставшиеся  $d$ -электроны. Этот факт и все другие известные данные для переходных элементов приводят к следующим двум обобщениям: 1) энергия ионизации для  $(n - 1)$   $d$ -электрона больше, чем для  $ns$ -электрона; 2) с увеличением заряда ядра удалить электрон с  $(n - 1)$   $d$ -подуровня значительно труднее, чем с  $ns$ -подуровня.

Изменение энергии связи электронов различного вида у некоторых элементов периодической системы показано на рис. 4-5.

---

\* [Ar] и [Xe] — конфигурация Ar и Xe соответственно. (Прим. ред.)

Из рис. видно, что первым при ионизации атома скандия удаляется 4s-электрон (очевидно, учитывать *p*-орбитали для основного состояния нет необходимости). В гипотетическом процессе «формирования атомов элементов» путем одновременного добавления протона к ядру и электрона в электронную оболочку при переходе от Ca ( $4s^2$ ) к Sc ( $3d^1 4s^2$ ) электрон примет состояние 3d. Если же проводить процесс по стадиям, то его можно изобразить следующим образом:



Конечно, первую из указанных «реакций» нельзя осуществить в лабораторных условиях. Однако вторая, обратимая реакция, экспериментально осуществима.

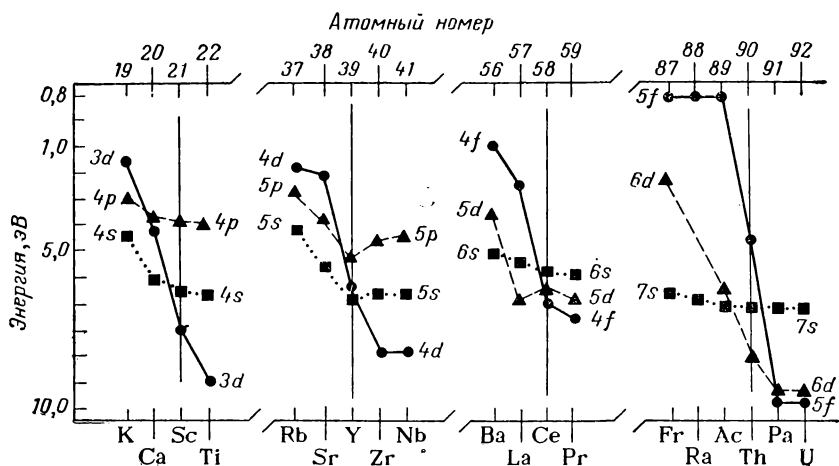


Рис. 4-5. Изменение энергии связи электрона с изменением атомного номера элемента.

По-видимому, для переходных элементов с химической точки зрения большее значение имеет сумма  $(I_1 + I_2)$ , иначе говоря, энергия, необходимая для удаления от атома обоих *ns*-электронов. Кривая зависимости этой суммы от *x* (общего числа электронов) сверх электронной оболочки атома инертного газа показана на рис. 4-6. Для элементов 5*d*-семейства значение этой суммы оценено лишь приближенно, а для 3*d*-семейства все значения в точности соответствуют сумме  $(I_1 + I_2)$ , за исключением Сг и Си, для которых нанесенные на кривую значения уменьшены на величину энергии промотирования, необходимую для перехода состояния  $3d^{x-1} 4s^1$  в  $3d^{x-2} 4s^2$ . Первое из этих состояний представляет собой основное состояние атомов Сг, если  $x = 6$ , и Си, если  $x = 11$ . Подобного типа поправки сделаны и для элементов 4*d*-семейства, так как состояние  $4d^{x-1} 5s^1$  является основным для элементов Nb,

Mo, Ru, Rh и Ag, а для Pd оно  $4d^{10}$ . Из рисунка видно, что наблюдается постепенное увеличение энергии связи  $s$ -электронов для всех рядов переходных элементов. Несколько неожиданным, вероятно, является порядок устойчивости пары  $s$ -электронов, а именно:  $5d > 3d > 4d$ , что, по-видимому, обусловлено двумя важными факторами, противоположно действующими на энергию ионизации: возрастанием радиуса ( $5d > 4d > 3d$ ) и возрастанием эффективного заряда ядра в направлении ( $5d \gg 4d \approx 3d$ ).

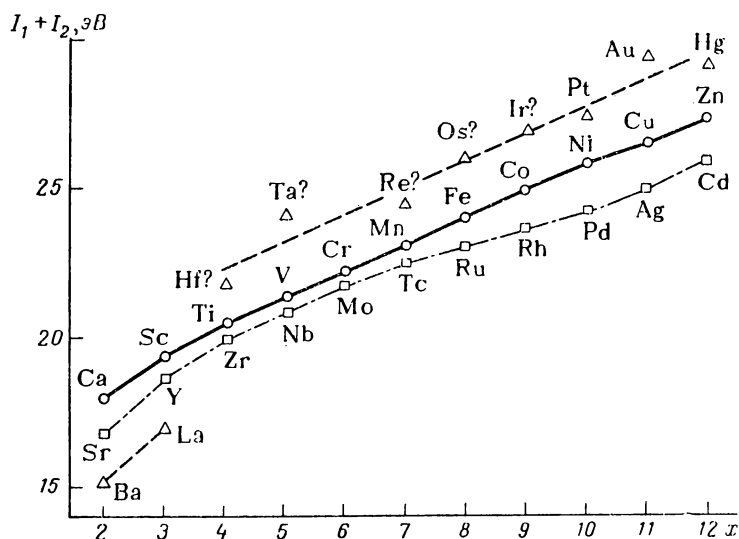


Рис. 4-6. Энергия, необходимая для удаления двух  $s$ -электронов от атомов с конфигурацией  $d^{x-2}s^2$ , для трех рядов переходных элементов ( $x$  меняется от 2 до 12).

Для трех рядов переходных элементов интересно оценить энергию, необходимую для удаления от атома  $d$ -электрона, т. е. процесс  $(n-1)d^{x-1} \rightarrow (n-1)d^{x-2}$ , в котором электрон удаляется от однозарядного положительного иона переходного элемента. В некоторых случаях эта энергия равна  $I_2$ ; в других следует учитывать энергию промотирования. Соответствующие данные приведены на рис. 4-7. Из рисунка видно, что энергия связи  $d$ -электрона непрерывно увеличивается в каждом ряду переходных элементов с резким изломом для элементов с наполовину заполненным  $d$ -подуровнем. У этих элементов (Mn, Tc) электрон удаляется с той  $d$ -орбитали, которую вынуждены занимать два электрона. Кулоновское отталкивание между ними облегчает удаление  $d$ -электрона с этой орбитали. Это и является главной причиной наблюдаемого излома при переходе от Cr к Mn (см. рис. 4-7). Меньший излом кривой при переходе от Mo к Tc можно объяснить увеличением размера  $4d$ -орбитали по сравнению с  $3d$ -орбиталью;

большая орбиталь в большей степени способна присоединить электрон за счет спаривания, т. е. с меньшим понижением энергии. Хотя данных об энергии ионизации для элементов  $5d$ -семейства недостаточно, для предсказания уменьшения излома соответствующей кривой от  $W$  к  $Re$  можно, по-видимому, привести те же аргументы.

Для  $5d$ -семейства также имеет место относительное понижение энергии связи по сравнению с энергией связи  $4d$ -семейства иттрия (см. рис. 4-5).

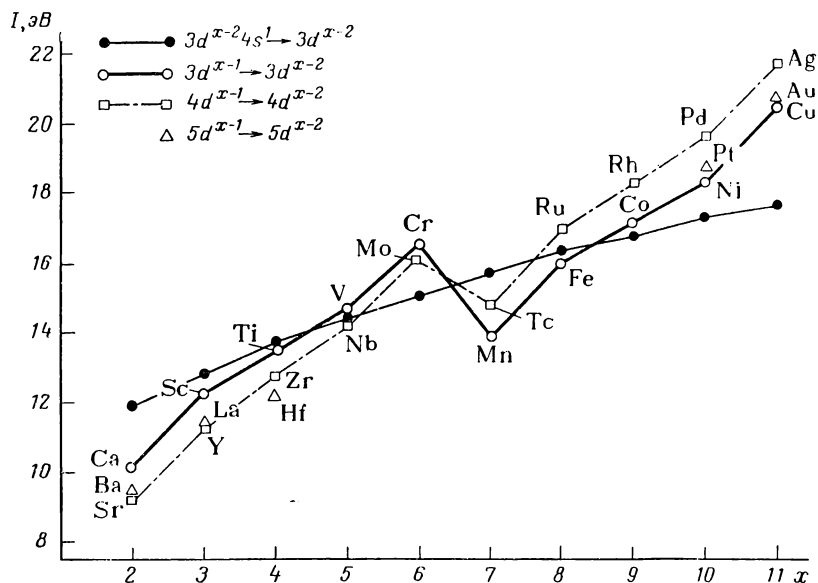


Рис. 4-7. Энергия ионизации как функция изменения электронной конфигурации.

Таким образом,  $d$ -электроны в атомах  $Hf$ ,  $Pt$  и  $Au$  более слабо связаны, чем у их аналогов  $Zr$ ,  $Pd$  и  $Ag$ . Относительно большое увеличение энергий связи  $d$ -электронов у  $Zr$  и  $Pt$  и  $s$ -электронов у  $Hf$  и  $Pt$  обуславливает примерное равенство для соответствующих аналогов суммы первой и второй энергий ионизации. Так, для  $Zr$   $I_1 + I_2 = 19,97$ , а для  $Hg$  —  $20,4$  эВ. Аналогично для  $Pd$  —  $27,75$ , а для  $Pt$  —  $27,6$  эВ. Этот факт очень важен для понимания большого сходства свойств  $4d$ - и  $5d$ -элементов и частично объясняет большое различие между двухвалентным  $Ni$  ( $I_1 + I_2 = 25,78$  эВ) и его двумя аналогами — двухвалентными  $Pd$  и  $Pt$ .

Меньшее значение суммы первой и второй энергий ионизации объясняет меньшую устойчивость  $PtCl_2$  по сравнению с  $NiCl_2$ . В то же время  $K_2PtCl_4$ , для которого нет аналога в химии никеля, характеризуется очень большой устойчивостью. Соответствующие

значения суммы первых четырех энергий ионизации равны для  $Ni^{4+}$  117,0 и для Pt 97,1 эВ.

Конечно, нужно быть очень осторожным, используя только энергию ионизации для объяснения опытных фактов, поскольку и другие факторы, такие, как энергия атомизации, энергия решетки и т. д., играют определенную роль. Например,  $I_1 + I_2$  для Ti (20,4 эВ) приближенно равна суммам для Zr и Hf, что, казалось бы, дает основание для предположения о большом сходстве этих элементов. Это сходство имеет место в соединениях четырехвалентных элементов, но в то время как соединения двух- и трехвалентного Ti могут быть получены сравнительно легко, аналогичные соединения Zr и Hf либо неизвестны, либо очень неустойчивы. Это как раз тот случай, когда энергия атомизации, увеличивающаяся при переходе от элемента к элементу вниз по группе, по-видимому, является причиной того, что для двух наиболее тяжелых членов группы характерно лишь высшее окислительное состояние. По этой же причине они могут образовывать более прочные ковалентные связи, в результате чего выделяется дополнительная энергия, необходимая для разрушения кристаллической решетки металлов в свободном виде. Подобные объяснения станут несколько яснее после изучения цикла Борна—Габера (гл. 5). Следует иметь в виду, что при термодинамическом объяснении необходимо оценивать кроме энтальпийного также и энтропийный эффект. Но в нашем случае были сделаны соответствующие расчеты и оказалось, что энтропийный эффект несуществен.

В заключение кратко рассмотрим ход изменения энергии ионизации непериодических элементов, расположенных по горизонтали в периодической таблице. Энергии ионизации для элементов третьего периода представлены ниже \*:

Элемент . . .	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$I_1$ , эВ . . . .	5,14	7,64	—6,00	8,15	10,5	—10,36	13,01	15,76
$I_2$ , эВ . . . .	47,29	15,03	18,82	—16,34	19,7	23,4	—23,80	27,62

Постепенное увеличение  $I_1$  при переходе от элемента группы IA к инертному газу вызвано в первую очередь уменьшением размера атомов и увеличением эффективного заряда ядра; оба эти фактора в свою очередь обусловлены недостаточным увеличением экранирования ядра с увеличением числа электронов на одном и том же подуровне. Небольшие отклонения от общей последовательности вызваны тонкими эффектами, обусловленными полностью заполненными, заполненными наполовину и свободными орбиталями (дополнительная квантовомеханическая обменная энергия), а также дополнительным отталкиванием между электронами, которые вынуждены занимать одну и ту же орбиталь, и неэффектив-

---

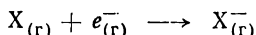
\* Типе поставлено между значениями, которые без приведенного ниже объяснения могут показаться аномальными.



ностью взаимного экранирования электронов, занимающих одну и ту же орбиталь. Объяснение отклонений в общей последовательности изменения вторых энергий ионизации аналогично.

### ЭНЕРГИЯ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ

Вероятно, почти все нейтральные атомы обладают способностью присоединять электрон. Этот процесс происходит с выделением энергии. *Сродством к электрону* называют количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному газовому атому в его основном состоянии с образованием газового отрицательно заряженного иона также в основном состоянии. Иначе говоря, энергия сродства к электрону\* равна энергии, выделяющейся в процессе



Следует различать первую энергию сродства  $A_1$ , вторую, третью и т. д. энергии сродства ( $A_2$ ,  $A_3$  и т. д.), хотя добавление более одного электрона всегда требует затраты энергии. Таким образом, значения  $A_n$  (при  $n > 1$ ) всегда отрицательны. Кроме того, значение  $A$  для какого-либо атома  $X$  равно значению  $I$  для  $X^-$  или в более общем виде — соотношение величин  $A$  и  $I$  сохраняется для частиц  $X^{n-}$  и  $X^{(n+1)-}$ .

Прямое определение энергий сродства вследствие больших экспериментальных трудностей было сделано лишь для относительно небольшого числа элементов, например галогенов (табл. 4-10). Большинство значений было получено путем соответствующих расчетов, причем первый из них был проведен с использованием цикла Борна—Габер (гл. 5). Позднее разработан квантовомеханический расчет (по методу Хартри—Фока).

Из данных табл. 4-10 видно, что энергия сродства хлора наивысшая, т. е. он должен быть самым сильным окислителем. Неожиданно низкое значение энергии сродства фтора можно приписать сильному межэлектронному отталкиванию, обусловленному компактностью  $2p$ -орбитали. Межэлектронное отталкивание между несвязывающими  $2p$ -электронами в связанных атомах фтора, по-видимому, отчасти ответственно за неожиданную легкость диссоциации молекулы фтора на атомы (1,64 эВ) (энергия диссоциации молекулы хлора равна 2,48 эВ). У молекулы хлора существует очень большая вероятность образования  $\pi$ -связи за счет наличия  $d$ -орбиталей или за счет гибридизации  $p$ - и  $d$ -орбиталей, что обуславливает большую прочность связи  $Cl-Cl$ . Большая

---

\* Поскольку сродство к электрону является некоторым количеством энергии, то лучше использовать термин «энергия сродства  $A$ » по аналогии с выражением «энергия ионизации  $I$ ».

Таблица 4-10. Значения энергии срoдства (в эВ) для некоторых элементов \*

H	Li	Be	B	C	N	O	F			
0,75	0,58	-0,19	0,33	1,12	-0,27	1,47	3,45			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
	0,78	-0,32	0,52	1,39	0,78	2,07	3,61			
						(-3,4)				
	Cu	Ag	Au			Se	Br		I	
	1,5	2,0	2,8			(-4,2) **	3,36		3,06	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe		Co	Ni
0,92	—	-0,14	0,40	0,94	0,98	-1,07	0,58		0,94	1,28
0,50	-1,6	-0,4	0,15	0,65	0,85	-1,2	0,1		0,7	1,1
	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru		Rh	Pd
	Sr	0,3	1,0	1,3	1,3	1,0	1,45		1,35	1,4
0,6	-0,5								Ag	
									0,9 ****	
									Cu	
									1,80 ***	
									0,9 *****	

\* Подчеркнутые значения получены экспериментально, все остальные вычислены различными методами. Значения в скобках относятся к общему средству для двух электронов.

\*\*\*

Значение  $A_1$  для Se неизвестно.

\*\*\*\* Все данные этой строки заимствованы у Е. Клемента (Phys. Rev., 1964, v. 135 A, p. 981); они вычислены методом Хартри—Фока.

\*\*\*\*\* Все данные этих строк заимствованы у О. П. Черкина и М. Е. Даткиной (ЖСХ, 1965, т. 6, с. 422); они вычислены полуэмпирическим методом Глоклера.

химическая активность фтора объясняется следующим. При расчете по циклу Борна—Габера (см. стр. 162) надо учесть, что энергия сродства и энергия диссоциации дают вклады в общую энергию реакции, противоположные по знаку. Значение  $A$  для атома фтора на 0,16 эВ меньше по сравнению с энергией сродства атома хлора. Однако энергия диссоциации молекулы фтора на 0,84 эВ меньше, чем у молекулы хлора, и эта разность вполне компенсирует в общем энергетическом балансе уменьшение энергии сродства для атома фтора.

По данным табл. 4-10 можно заключить, что энергии сродства для всех элементов второго периода ниже, чем для соответствующих элементов третьего периода. Как и в случае F и Cl, это можно прежде всего объяснить меньшими размерами атомов элементов второго периода, что приводит к очень высокой электронной плотности в соответствующих отрицательных ионах. Например, если представить плотность заряда как  $e^{4/3}/\pi r^3$ , то отношение плотности зарядов  $F^-/Cl^- = 2,35$ . Для сравнения можно привести подобные соотношения для  $Cl^-/Br^- = 1,25$  и  $Br^-/I^- = 1,36$ . Высокая электронная плотность увеличивает энергию межэлектронного отталкивания.

Отрицательное значение  $A$  для элементов группы IIA можно объяснить очень эффективным экранированием ядра  $s$ -электронами, сочетающемся с необходимостью для вновь добавленного электрона занять более высокую орбиталь. Заслуживает внимания большое положительное значение  $A$  для золота, поскольку этот элемент проявляет галогеноподобный характер, образуя ауриды—ионные соединения типа  $CsAu$ . Высокий эффективный заряд ядра партнера, сочетающийся с относительно слабым экранированием его ядра одним  $ns$ -электроном, является важным фактором существования иона  $Au^-$ .

## ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Полинг ввел в 1932 г. понятие *электроотрицательности* атомов как количественную характеристику способности атома в молекуле притягивать к себе электроны. Он использовал понятие электроотрицательности для объяснения того факта, что энергии гетерополярной связи  $A-B$ , которую символически можно обозначить  $D(AB)$ , в общем случае больше среднеарифметического или среднегеометрического значения энергий гомеополярных связей молекул  $A-A$  и  $B-B$ . При использовании среднеарифметической величины можно написать

$$D(AB) = \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] + \Delta_{AB} \quad (4-6)$$

Обстоятельное изучение показало, что слагаемое  $\Delta_{AB}$  для многих двухатомных молекул может быть представлено уравнением

$$\Delta_{AB} = 23,06 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4-7)$$

из которого следует

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}} \quad (4-8)$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  — константы.

Согласно Полингу,  $\chi_A$  и  $\chi_B$  инвариантны при переходе от молекулы к молекуле и являются характерными для атомов А и В. Их называют электроотрицательностями соответствующих атомов.

Таким образом, используя соответствующие термодинамические данные и произвольно приняв значение  $\chi$  для водорода, равным 2,1, Полинг составил первую, широко известную шкалу *относительных атомных электроотрицательностей*.

Для определения электроотрицательностей существует много различных методов. Полученные этими методами данные обычно сопоставляют с первоначальными данными Полинга. В табл. 4-11 приведены полученные на основании новейших термохимических данных значения электроотрицательности по Полингу и данные, полученные двумя другими методами.

Уже с 1932 г. относительно понятия электроотрицательности началась длительная полемика. В течение последнего десятилетия она в основном касается вопросов о значимости, ценности и реальном смысле понятия электроотрицательности, а также о том, каким образом, путем ли измерений или расчетов, получить для нее наилучшие значения. Поскольку единодушия в ответах на эти вопросы нет, не удивительно, что точное измерение электроотрицательности невозможно. Более того, трудно даже прийти к общему согласию о том, каким образом ее измерять или вычислять и в каких единицах выражать ее числовое значение. В настоящее время существуют несколько шкал электроотрицательностей и несколько методов их вычисления. Однако за исключением относительно небольших различий большинство шкал хорошо согласуются друг с другом и во всяком случае внутренне не противоречивы.

В данной книге мы постараемся лишь кратко охарактеризовать основы учения об электроотрицательности и предлагаем читателю оригинальную литературу для детального изучения этих вопросов. Для начала можно порекомендовать обзор Притчарда и Скиннера [7]. Современными проблемами, касающимися электроотрицательности и представляющими определенный интерес, являются следующие.

1. Существует ли теоретическое основание для шкалы электроотрицательностей?

2. Представляет ли собой электроотрицательность атома его инвариантное свойство или она изменяется с изменением окружения атома (окислительное состояние, гибридизация, координационное число и т. д.)?

3. Не лучше ли рассматривать электроотрицательность как свойство орбитали (орбитальная электроотрицательность) или как свойство связи (связевая электроотрицательность)?



Продолжение табл. 4-11

I	II	III	IV	II	II	II	II	II	I	II	III	IV	III	II	I***
Rb 0,89 0,82	Sr 0,99 0,95	Y 1,11 1,22	Zr 1,22 1,33	Nb 1,23	Mo 1,30 2,16	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45 2,28	Pd 1,35 2,20	Ag 1,42 1,93 1,36	Cd 1,46 1,69 1,4	In 1,49 1,78 1,80	Sn 1,72 1,96	Sb 1,82 2,05 1,65	Te 2,01 2,66 2,56
Cs	Ba	<i>a</i>	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40 2,36	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55 2,20	Pt 1,44 2,28	Au 1,42 2,54	Hg 1,44 2,00	Tl 1,44 2,04	Pb 1,55 2,33	Bi 1,67 2,02	Po 1,76 1,96
Fr 0,86	Ra 0,97	<i>b</i>													At 1,96
		<i>a</i> La 1,08 1,10	Ce 1,06 1,12	Pr 1,07 1,13	Nd 1,07 1,14	Pm 1,07	Sm 1,07 1,17	Eu 1,01	Gd 1,11 1,20	Tb 1,10	Dy 1,10 1,22	Ho 1,10 1,23	Er 1,11 1,24	Tm 1,11 1,25	Yb 1,06 1,14 1,27
		<i>b</i> Ac 1,00	Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22 1,38	Np 1,22 1,36	Pu 1,22 1,28	Am ~1,2	Cm ~1,2	Bk ~1,2	Cf ~1,2	Es ~1,2	Fm ~1,2	Md ~1,2	

\* Замещена из книги Коттона и Уилкинсона «Современная неорганическая химия». М., «Мир», 1969.

\*\* Значения Олфреда и Рохова замещены из статьи J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, v. 5, p. 264; значения по Полингу взяты из статьи A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 215; значения по Малликену взяты из статьи H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Rev. d, 1955, v. 55, p. 745.

\*\*\* Римские цифры вверху таблицы указывают степени окисления атомов, использованные при вычислении электроотрицательностей по Полингу.

4. Какова должна быть единица измерения электроотрицательности или какое физическое свойство она измеряет?

5. Можно ли измерить или вычислить электроотрицательность группы атомов?

6. Каково практическое применение электроотрицательности, если так заинтересованы в получении для нее наилучших значений? Чтобы полно ответить на все поставленные вопросы, нужно этим проблемам посвятить большую монографию; здесь же будет приведено лишь краткое обсуждение.

### Теоретическая шкала электроотрицательностей

Одно из первых и, вероятно, лучшее теоретическое определение электроотрицательности было предложено Малликеном [8]. Введя представление об электроотрицательности атома А как о средней величине энергии связи внешних электронов при ионизации валентных состояний (например, от  $A^-$  до  $A^+$ ), он предложил очень простое соотношение

$$\chi_A = {}^{1/2}(I_B^A + A_B^A) \quad (4-9)$$

где  $I_B^A$  и  $A_B^A$  — соответственно энергии ионизации и сродства валентных состояний.

Соотношение между электроотрицательностью по Малликену  $\chi_M$ , вычисленной из энергии ионизации и энергии сродства для основного состояния, и электроотрицательностью по Полингу  $\chi_P$  хорошо описывает уравнение

$$\chi_P = 0,336 (\chi_M - 0,615) \quad (4-10)$$

В табл. 4-11 приведены для сравнения значения электроотрицательностей по Малликену и Полингу.

Наиболее важным достижением за последние годы в учении об электроотрицательности, по-видимому, является признание того, что электроотрицательность атома может изменяться в зависимости от его окружения. Используя представления Малликена, но изменяя различные энергии валентных состояний вместо постоянной энергии основного состояния, стало возможным получить переменную электроотрицательность. Теперь остановимся на вопросе, что же собой представляет энергия валентного состояния.

«Валентное состояние» не является ни стационарным, ни нестационарным состоянием, а представляет собой среднее статистическое стационарных состояний, выбранных таким образом, чтобы по возможности сохранялось такое же взаимодействие между электронами в данном атоме, которое имело бы место, если бы атом был частью молекулы. Следовательно, валентное состояние можно рассматривать как образованное путем адиабатного удаления от данного атома всех других атомов с их электронами, не допуская при этом электронной перегруппировки. Если энергии

промотирования валентных состояний  $A$ ,  $A^+$ ,  $A^-$  для атома  $A$  обозначить через  $P^{(0)}$ ,  $P^{(+)}$ ,  $P^{(-)}$ , то можно записать

$$I_B = I_1 + P^{(+)} - P^{(0)} \quad (4-11)$$

$$A_B = A_1 + P^{(0)} - P^{(-)} \quad (4-12)$$

Эти соотношения легче понять, обратившись к рис. 4-8, на котором представлены энергетические уровни  $sp^3$ -гибризованного атома углерода и его положительного и отрицательного ионов.

В рамку взято значение электроотрицательности углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии, определенное по Малликену. Подставив

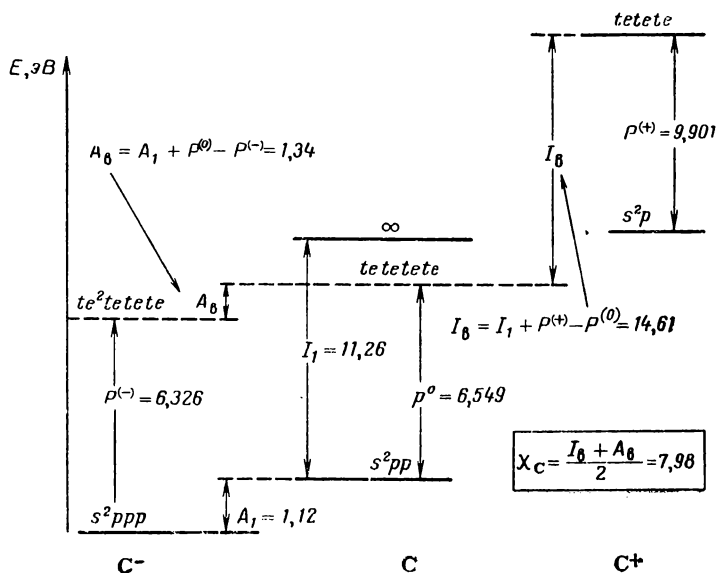


Рис. 4-8. Схема энергетических валентных уровней для  $C^-$ ,  $C$  и  $C^+$ , показывающая только  $sp^3$ -гибридное состояние ( $sp^3$ -гибридная орбиталь для краткости обозначена  $te$ ).

это значение в уравнение (4-10), получим 2,47, которое прекрасно согласуется со значением 2,5 для углерода, найденного Полингом. Для более детального разбора системы можно рекомендовать работу [9].

Хинце и Джаффе [9], используя точное определение Малликена, вычислили энергии промотирования для большого числа состояний атомов и ионов элементов первого и второго периодов, а также для  $3d$ -элементов. Применяя уравнения (4-11), (4-12) и (4-9), авторы получили электроотрицательности для большого числа валентных состояний и назвали их «орбитальными электроотрицательностями». Они обнаружили, что орбитальная электроотрицательность для  $\sigma$ -орбиталей всегда больше, чем для  $\pi$ -орби-



талей, и она линейно связана с долей  $s$ -характера гибридной орбитали. Как и следовало ожидать, электроотрицательность увеличивается с увеличением доли участия  $s$ -орбитали в гибридной орбитали.

Позднее Хинце и Джаффе ввели новое определение орбитальной электроотрицательности  $\chi_j$  как производной от энергии атома по заряду на орбитали

$$\chi_j = \partial E / \partial n_j \quad (4-13)$$

где  $n_j$  — степень занятости  $j$ -ой орбитали ( $0 \leq n_j \leq 2$ ).

Они предложили описывать энергию уравнением

$$E(n_j) = a + bn_j + cn_j^2 \quad (4-14)$$

и произвольно определили энергетическую шкалу следующим образом

$$E(0) = 0; \quad E(1) = I_B; \quad E(2) = I_B + A_B \quad (4-15)$$

Решая совместно уравнения (4-14) и (4-15), получаем

$$E(n_j) = \frac{1}{2}(3I_B - A_B)n_j - \frac{1}{2}(I_B - A_B)n_j^2 \quad (4-16)$$

которое после дифференцирования принимает вид

$$\chi(n_j) = dE(n_j)/dn_j = \frac{1}{2}(3I_B - A_B) - (I_B - A_B)n_j \quad (4-17)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\begin{aligned} \chi(0) &= \frac{1}{2}(3I_B - A_B) \\ \chi(1) &= \frac{1}{2}(I_B + A_B) \\ \chi(2) &= \frac{1}{2}(3A_B - I_B) \end{aligned} \quad (4-18)$$

Таким образом, новое определение позволяет вычислять орбитальную электроотрицательность вакантной  $\chi(0)$  и дважды занятой  $\chi(2)$  орбиталей. Электроотрицательность однократно занятой орбитали  $\chi(1)$  совпадает с определением по Малликену.

### Связевая электроотрицательность

Теперь можно определить новый вид электроотрицательности, а именно, *связевую электроотрицательность* как электроотрицательность орбиталей, участвующих в образовании связи, после обмена зарядом между ними. Это приводит к дробной величине  $n_j$ . Таким образом, при образовании молекулы А—В перенос заряда от А к В (или обратно) сопровождается уменьшением заряда на А. Это требует расхода энергии, равного  $[dE_A(n_A)/dn_A] dn_A$ , но в то же время количество энергии  $[dE_B(n_B)/dn_B] dn_B$  должно делиться. Устойчивая связь возникает, если перенос не сопровождается изменением количества энергии, что имеет место при равновесии, когда  $dn_A = -dn_B$  и  $dE_B(n_B)/dn_B = dE_A(n_A)/dn_A$  или  $\chi_{\text{равн}}(n_A) = \chi_{\text{равн}}(n_B)$ . Сумма  $(n_A + n_B)$  должна быть равна

2. Кривая зависимости  $\chi_A (n_A)$  от  $n_A$  и соответствующая кривая зависимости  $\chi_B (n_B)$  от  $n_B$  должны быть прямыми линиями, пересечение которых дает равновесные значения  $n_A$  и  $n_B$ . Ясно, что  $n_B$  может меняться от 2 до 0, в то время как  $n_A$  от 0 до 2.

### Другие шкалы электроотрицательности

Как уже отмечалось, было сделано много попыток получить лучшую количественную оценку атомной электроотрицательности; в этом разделе будут кратко рассмотрены лишь некоторые из них. Горди [12] предложил определять электроотрицательность следующим образом:

$$\chi_A = eZ_{\text{эфф}}/r_{\text{ков}} \quad (4-19)$$

В этом соотношении электроотрицательность может быть охарактеризована как *потенциал*, обусловленный частично экранированным зарядом ядра, на расстоянии ковалентного радиуса. Размерность электроотрицательности в данном определении — энергия/электрон. Несколько позднее Ишковский и Маргрейв предложили для электроотрицательности выражение

$$\chi_A = (-dE/dN)_{N=0} \quad (4-20)$$

где  $dE$  — изменение энергии, вызванное изменением заряда  $dN$ .

Это выражение также дает для электроотрицательности размерность энергия/электрон. Авторы предполагают, что энергия атома есть непрерывная однозначная функция его заряда, например функция следующего вида:

$$E(N) = aN + bN^2 + cN^3 + dN^4 \quad (4-21)$$

где  $E$  — общая энергия всех электронов, окружающих ядро с атомным номером  $Z$  (энергию нейтрального атома принимают равной нулю);  $N$  — число электронов вокруг ядра за вычетом атомного номера.

Таким образом,  $N = n - Z$ , где  $n$  — общее число электронов атома в любом состоянии ионизации. Значения электроотрицательности, получающиеся по этому методу, хорошо согласуются с данными Малликена, причем оба метода становятся тождественными, если учитывать только первые два слагаемых в выражении энергии. Недостатком метода является то, что он не учитывает орбитальную зависимость электроотрицательности.

Недавно Клопман [14] усовершенствовал метод, предложив различать понятия атомной и молекулярной электроотрицательностей. Он применил предложенное Ридбергом уравнение для энергии атома, которое позволило ему рассчитать электроотрицательность атома в любом валентном состоянии.

Исключительно ценно и широко используется эмпирическое рассмотрение электроотрицательности как силы, действующей на электроны на расстоянии ковалентного радиуса

$$\chi_A = e^2 Z_{\text{эфф}}/r_{\text{ков}}^2 \quad (4-22)$$

которое предложили Оллред и Рохов [15]. Значения электроотрицательности, полученные по (4-22), по-видимому, лучше отражают химические свойства, чем значения по шкалам Полинга и Малликена, особенно для тех случаев, когда эти значения плохо согласуются между собой, например для элементов IIIБ-, IVБ- и VB-групп. Кроме того, они лучше коррелируют со значениями, полученными более старыми методами. Между значениями электроотрицательностей по Полингу и Оллреду — Рохову известно следующее соотношение:

$$\chi_{O-P} = 0,359Z_{эфф}/r_{ков}^2 + 0,744 \quad (4-23)$$

Значения по Оллреду—Рохову для сравнения приведены в табл. 4-11.

Наряду с другими попытками рассмотрения электроотрицательности атома в зависимости от его окружения Хаги [16] видоизменил соотношение Оллреда и Рохова, предположив, что электроотрицательность изменяется как функция радиального заряда  $\delta$  на атоме. Однако даже это предложение не делает различий между возможными валентными состояниями атома.

Значения электроотрицательностей для таких групп атомов, как  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $C_2H_5$  и др., были рассчитаны Хаги при допущении переменной электроотрицательности центрального атома в группе и выравнивании электроотрицательностей по всем связям. Расчет или оценка электроотрицательности групп были проведены и с помощью других методов, однако мы на них останавливаться не будем.

### Принцип выравнивания электроотрицательностей

Один из наиболее интересных и полезных вкладов в понятие электроотрицательности вносит представление о *выравнивании электроотрицательностей* при образовании устойчивой связи. Это представление было введено Сандерсоном [2, 18] в качестве постулата. Принцип выравнивания электроотрицательностей утверждает, что если два или более атома с различными электроотрицательностями соединяются, то в молекуле их электроотрицательности выравниваются и приобретают некоторое промежуточное значение, равное среднему геометрическому значению электроотрицательностей атомов до их соединения в молекулу.

Движущую силу этого процесса можно представить следующим образом. В устойчивой ковалентной связи электроны в равной мере притягиваются к общим ядрам. Если бы этого не было, то они двигались бы до тех пор, пока это условие равновесия не выполнилось. Если два атома первоначально имели разные электроотрицательности, то их связывающим орбиталям должны соответствовать различные энергии. Поэтому процесс образования связи должен сочетаться с выравниванием этих энергий.

Этот путь выравнивания основан на том, что электроотрицательность атома должна уменьшаться, по мере того как им приобретает электрон, или, наоборот, увеличиваться, если атом теряет электрон. Например, атом бериллия имеет малую способность притягивать электрон, но его ион притягивает электрон сильно. Аналогично атом кислорода имеет большую электроотрицательность, а его ион очень незначительную. Таким образом, обмен зарядом при образовании связи, по-видимому, приводит к состоянию с неравномерным распределением электронов, но с равномерным распределением притяжения между ними. Некоторые из практических применений, а также ограничения принципа выравнивания электроотрицательностей были обсуждены Сандерсоном в работе [2].

Введение понятия электроотрицательности оказалось очень полезным для понимания, объяснения и даже предсказания многих свойств, касающихся энергии и распределения заряда в химических связях. К этим свойствам относятся ионность и полярность связи, энергия диссоциации, силовая постоянная и др.

Периодичность атомной электроотрицательности видна из табл. 4-11. Мы представляем читателю самому рассмотреть эту периодичность в свете предыдущего обсуждения понятия электроотрицательности.

### ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД ЯДРА

Эффективный заряд ядра  $Z_{\text{эфф}}$  используют в большом числе расчетов и в качественных объяснениях многих свойств и их изменений. Однако для его оценки пока еще нет достаточно удовлетворительного метода. Определение эффективного заряда ядра сравнительно просто: для данного электрона  $Z_{\text{эфф}}$  равен  $(Z - \sigma)$ , где  $Z$  — заряд ядра,  $\sigma$  — константа экранирования для данного электрона.

Электрон в атоме испытывает действие атомного ядра и всех других электронов, причем последние уменьшают действие ядра. Задача определения значений  $\sigma$ , очевидно, отнюдь не проста. В 1930 г. Слейтер предложил ряд правил для подсчета  $Z_{\text{эфф}}$ , и эти правила широко использовали в прошлом, да и в настоящее время они находят применение [20]. Слейтер разделил электроны на группы  $1s$ ,  $2sp$ ,  $3sp$ ,  $3d$ ,  $4sp$  и т. д. Каждую группу рассматривают как внешнюю или внутреннюю по отношению к другим, принимая ядро за начало отсчета. Затем принимают, что электроны внешних групп не экранируют данный электрон, и предполагают, что  $Z_{\text{эфф}}$  для данных  $s$ - или  $p$ -электрона не зависит от квантового числа  $l$ . Таким образом, Слейтер принимает, что  $\sigma$  есть функция  $n$  и  $N_i$ , где  $n$  — главное квантовое число;  $N_i$  равно общему числу электронов за вычетом электронов внешних групп по отношению к рассматриваемому электрону. Эти правила хорошо выполняются для второго периода элементов, хуже для третьего и значительно хуже для элементов следующих периодов. Хотя правила Слейтера

являлись общепринятыми в течение многих лет, в настоящее время из-за отсутствия теоретической интерпретации их применение не может быть оправдано.

Ряд правил для оценки константы экранирования недавно был сформулирован Клементи и Раймонди [21]. Было найдено, что эти правила хорошо выполняются для элементов с порядковыми номерами от 2 до 36. Эти исследователи допустили, что  $\sigma$  является функцией двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ , общего числа электронов  $N$ , порядкового номера  $Z$  и для валентных электронов общего углового момента и спиновой мультиплетности атома  $L$  и  $S$ . Обозначив через  $nl$  число электронов данной конфигурации с главным квантовым числом  $n$  и угловым моментом  $l$ , они предложили следующие уравнения для вычисления константы экранирования для нейтральных атомов:

$$\sigma(1s) = 0,3(1s - 1) + 0,0072(2s + 2p) + 0,0158(3s + 3p + 4s + 3d + 4p)$$

$$\sigma(2s) = 1,7208 + 0,3601(2s - 1 + 2p) + 0,2062(3s + 3p + 4s + 3d + 4p)$$

$$\sigma(2p) = 2,5787 + 0,3326(2p - 1) - 0,0773(3s) - \\ - 0,0161(3p + 4s) - 0,0048(3d) + 0,0085(4p)$$

$$\sigma(3s) = 8,4927 + 0,2501(3s - 1 + 3p) + 0,0778(4s) + 0,3382(3d) + 0,1978(4p)$$

$$\sigma(3p) = 9,3345 + 0,3803(3p - 1) + 0,0526(4s) + 0,3289(3d) + 0,1558(4p)$$

$$\sigma(4s) = 15,505 + 0,0971(4s - 1) + 0,8433(3d) + 0,0687(4p)$$

$$\sigma(3d) = 13,5894 + 0,2693(3d - 1) - 0,1065(4p)$$

$$\sigma(4p) = 24,7782 + 0,2905(4p - 1)$$

## СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Способность атомов элементов к образованию соединений характеризуется *валентностью*. Первоначально валентность определяли как число атомов водорода, с которыми может соединиться или которые может заместить атом элемента. Так как атом водорода может соединиться одновременно только с одним другим атомом водорода, его называют *одновалентным*. В настоящее время можно определить валентность как число атомов одновалентного элемента, с которыми соединяется один атом данного элемента. Так, в  $H_2O$  кислород двухвалентен, в  $NH_3$  азот трехвалентен, в  $CH_4$  углерод четырехвалентен, в  $PCl_5$  фосфор пятивалентен, в  $SF_6$  сера шестивалентна, в  $ReF_7$  рений семивалентен и в  $OsO_4$  осмий восьмивалентен.

Несмотря на свою физическую наглядность, понятие «валентность» никогда не было столь полезным, как более распространенное в настоящее время, но относительно более искусственное, понятие «*окислительное состояние*». Это состояние характеризуется положительным или отрицательным числом (*степенью окисления*), не обязательно целым, выражающим электрический заряд, который будет иметь атом, если электроны в молекуле отнести каким-либо образом к более электроотрицательному

атому. Так как такое отнесение в некоторой мере произвольно, то это число не всегда численно равно валентности. Ниже приведены правила для оценки степени окисления каждого атома в соединении, но следует помнить, что они не являются безупречными.

1. Степень окисления элемента в свободном виде принимают равной нулю (следует отметить, что в этом случае его валентность часто равна единице или большему числу; она равна нулю только для инертных газов, единице — для атомов элементов группы VIIБ и  $H_2$ ).

2. Степень окисления одноатомного иона равна его заряду, включая знак.

3. Степень окисления каждого атома в ковалентной молекуле известного строения есть заряд, который останется на атоме, если каждая общая пара электронов полностью сместится к более электроотрицательному из двух атомов (электронная пара, обобщенная одинаковыми атомами, делится пополам). Во всех подобных случаях значения степени окисления и валентности не одинаковы.

4. Степень окисления атома в соединениях неизвестного строения можно определить, если степени окисления всех других атомов известны.

Правила для предсказания степени окисления элемента по его положению в периодической таблице или по электронному строению атома не так четки, как приведенные выше, но все же дают возможность сделать некоторые обобщения, приводящие к более глубокому пониманию основных принципов образования химических соединений.

### **Типичные элементы. Группы IA, IIA, IIB—VIIБ**

Обычные степени окисления для этих элементов легко предсказать на основании их электронной конфигурации, имея в виду два общих принципа.

1. При образовании молекул или ионов атомы стремятся к наиболее устойчивой конфигурации их внешних электронов. Такими устойчивыми конфигурациями являются замкнутые конфигурации внешних электронов из двух ( $s^2$ ), восьми ( $s^2p^6$ ), восемнадцати ( $s^2p^6d^{10}$ ) и из восемнадцати плюс два [ $ns^2p^6d^{10}(n+1)s^2$ ] электронов.

2. Атом может терять спаренные электроны или обобщать их парами. Поэтому если типичный элемент может иметь несколько положительных степеней окисления, то они отличаются на две единицы. Следует отметить, что в настоящее время известно большое число необычных и неожиданных степеней окисления, например  $Al^0$ ,  $Si^0$ ,  $Cl^{IV}$  и др., и упомянутые выше закономерности нужно рассматривать лишь как общую тенденцию. Перейдем к рассмотрению степеней окисления элементов групп периодической таблицы.

**Группа IA.** Электронная конфигурация внешнего уровня и очень малые электроотрицательности атомов элементов этой группы обуславливают степень окисления их в соединениях только +I; ионы этих элементов, имеющие электронную конфигурацию внешних уровней  $s^2$  и  $s^2p^6$ , легко образуются вследствие очень низкой энергии ионизации  $I$  их атомов. Высокие значения вторых энергий ионизации (табл. 4-12), наибольшие среди  $I_2$  для атомов элементов других групп, объясняют отсутствие у элементов группы IA более высоких степеней окисления.

**Таблица 4-12. Некоторые энергетические характеристики (в эВ/атом) для элементов групп IA, IIA, IB и IIB и их соединений**

Элемент	$I_1$	$I_2$	$I_1 + I_2$	$-\Delta H_{\text{гидр}}$	$-\Delta H^*$	$-\Delta H_{\text{субл}}$
Li	5,39	75,6	81,0	5,34	8,63	1,61
Na	5,14	47,3	52,4	4,21	7,94	1,13
K	4,34	31,8	36,1	3,34	7,17	0,93
Rb	4,18	27,4	31,6	3,04	6,95	0,89
Cs	3,89	23,4	27,3	2,74	6,51	0,82
Be	9,32	18,2	27,5	24,8	—	3,33
Mg	7,64	15,0	22,6	20,2	40,8	1,56
Ca	6,11	11,9	18,0	16,6	36,6	2,00
Sr	5,69	11,0	16,7	15,2	34,4	1,70
Ba	5,21	10,0	15,2	13,7	32,5	1,82
Cu	7,72	20,29	28,0	6,04; 22,0(Cu <sup>2+</sup> )		3,54
Ag	7,57	21,48	29,0	5,04		3,00
Au	9,22	20,5	29,7	6,69		3,57
Zn	9,39	17,96	27,3	21,4		1,35 **
Cd	8,99	16,90	25,9	19,0		1,17 **
Hg	10,43	18,75	29,2	19,1		0,63 **

\* Энергии решетки для хлоридов элементов группы IA и оксидов элементов группы IIA.

\*\* Теплоты испарения.

**Группа IIA.** Электронная конфигурация внешнего уровня  $ns^2$  предполагает для элементов этой группы в соединениях обычную степень окисления +II. Рассмотрение энергий ионизации дает основание считать, что для них возможна и степень окисления +I. Однако хотя это окислительное состояние и обнаружено для Be и Mg в исключительно жестких условиях, все же для всей группы оно не является характерным. Причину этого следует искать в следующем. Несмотря на то, что вторая энергия ионизации у атомов элементов группы IIA примерно в два раза больше, чем  $I_1$ , т. е.  $I_1 + I_2 \approx 3I_1$ , другие энергетические характеристики, как, например, энергия гидратации и энергия кристаллической решетки, увеличиваются при переходе от однозарядных к двухзарядным ионам в большей мере, чем это нужно для компенсации энергии ионизации (см. табл. 4-12). Хотя весьма сомнительно,

чтобы простые ионы  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образовывали какие-либо соединения, за исключением, возможно, фторидов и оксидов, все же для Be и Mg степени окисления  $+II$  наиболее распространенные. Это справедливо также и для их соединений с ярко выраженным ковалентным характером, в которых преимущественно проявляется степень окисления  $+II$ , а не  $+I$ . Причину этого надо искать в следующем. Образование ковалентных связей предполагает разъединение спаренных атомных  $s$ -электронов и промотирование одного из них на более высокий энергетический уровень. Энергия образующегося валентного состояния несколько выше энергии основного состояния атома металла. В формировании химических связей, сопровождающемся выделением энергии, способны принять участие оба электрона. Это и объясняет, почему степень окисления  $+II$  преобладает у элементов этой группы.

*Группа IIБ.* Атомы этих элементов имеют конфигурацию внешнего электронного уровня  $(n-1)d^{10}ns^2$ , что позволяет предсказать для них степени окисления  $+II$ . Рассмотрение значений энергий ионизации (см. табл. 4-12) дает основание предполагать, что для них может быть характерна и степень окисления  $+I$ . Однако за исключением уникального иона  $\text{Hg}_2^{2+}$  и, возможно, аналогичной частицы для Cd для остальных элементов во всех их соединениях была зафиксирована только степень окисления  $+II$ . В указанных выше частицах Hg и Cd проявляется связь металл—металл, т. е. их валентность равна двум, а степень окисления  $+I$ .

*Группа IIIБ.* Согласно конфигурации внешнего электронного уровня  $ns^2np^1$  у элементов этой группы возможны две степени окисления  $+I$  и  $+III$ , соответствующие участию в образовании химических связей одного  $p$ - или двух  $s$ - и одного  $p$ -электронов. Хотя появилось много сообщений о соединениях Al, Ga и In, в которых они проявляют степени окисления  $+I$ , все же состояние со степенью окисления  $+III$  для них более характерно. В то же время у наиболее тяжелого члена группы — таллия — более устойчивы соединения со степенью окисления  $+I$ . Например, в водном растворе стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$  сравнительно велик:  $\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$ ,  $E^{(0)} = +1,25\text{В}$ .

Большая устойчивость соединений с низшей степенью окисления у самого тяжелого элемента группы наблюдается не только для Tl в группе IIIБ, но и для Pb и Bi соответственно в IVБ- и VB-группах. В 1933 г. Сиджвик предложил объяснение этому факту, предположив наличие у атомов этих элементов и у ртути инертной пары  $s$ -электронов. Однако данные об энергии ионизации не подтверждают идею об инертности этой пары электронов. Так, суммы  $I_1 + I_2$  для Ga, In и Tl соответственно равны 51,0, 46,7 и 50 эВ.

В более приемлемом объяснении большая устойчивость низших степеней окисления в соединениях тяжелых элементов групп



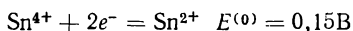
связывается с прочностью ковалентной связи, которая уменьшается с увеличением атомного номера элемента в данной группе. Например, средняя энергия связи в трихлоридах Ga, In и Tl равна соответственно 57,8; 49,2 и 36,5 ккал/моль.

Драго [22] объяснил уменьшение энергии ковалентной связи с увеличением атомного номера элемента в группе уменьшением перекрывания атомных орбиталей вследствие размещения валентных электронов в большем объеме и увеличением отталкивания между внутренними (несвязывающими) электронами соединенных атомов. Однако последнее, по-видимому, не столь важно, поскольку известно (см. ниже), что в группе переходных элементов более тяжелые элементы образуют более устойчивые соединения, в которых они имеют высшие степени окисления.

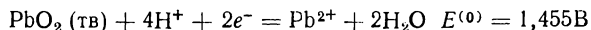
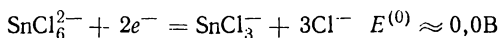
Соединения галлия, в которых согласно эмпирическим формулам он имеет степень окисления +II, например  $GaX_2$  (X-галоген) или  $GaY$  (Y—S, Se, Te), не содержат ионов  $Ga^{2+}$ , так как у этих соединений не обнаружен парамагнетизм, который следует ожидать для соединений с  $Ga^{2+}$ . В действительности галогениды являются солями состава  $Ga^I (Ga^{III}X_4)$ . Ион  $Ga^I$  в растворах этих солей можно связать в комплекс, содержащий четыре атома S, Se или As в качестве донорных. Халькогалогениды имеют слоистую решетку, содержащую Ga—Ga-структурные единицы, в которой каждый атом галлия окружен по тетраэдру тремя атомами Y и одним атомом галлия.

*Группа IVB.* Атомы элементов этой группы имеют конфигурацию внешнего электронного уровня  $ns^2np^2$ , поэтому для них возможны соединения степени окисления +IV и +II, причем у наиболее легких элементов проявляется преимущественно высшая степень окисления. Действительно, ни C, ни Si не имеют соединений с устойчивой степенью окисления +II. Так, хотя в CO углерод имеет степень окисления +II, все его валентные электроны участвуют в связи, а частицы SiO,  $SiCl_2$  и SiS, полученные при высокой температуре, термодинамически неустойчивы.

Стабильность соединений со степенью окисления +II увеличивается в следующем порядке:  $Ge < Sr \ll Pb$ ; в этой же последовательности уменьшается устойчивость соединений со степенью окисления +IV. Это видно, например, из значений стандартных электродных потенциалов



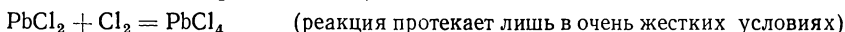
или



и температур разложения водородных соединений:

Соединение . . . . .	$CH_4$	$SiH_4$	$GeH_4$	$SnH_4$	$PbH_4$
$t_{разл}, ^\circ C$ . . . . .	800	450	285	150	0

из скорости присоединения хлора к дихлоридам



и, наконец, из того факта, что тетрагалогениды известны для всех элементов группы IVБ за исключением  $\text{PbBr}_4$  и  $\text{PbI}_4$ .

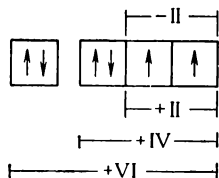
Формальная степень окисления —IV может проявляться в соединениях углерода, кремния и в некоторых соединениях германия, когда эти элементы находятся в бинарных соединениях с более электроположительными элементами.

**Группа VB.** По электронной конфигурации внешнего уровня электронов  $ns^2np^3$ , являющейся характерной для атомов элементов этой группы, можно предсказать три главные степени окисления: —III, +III, +V. Азот проявляет все целочисловые степени окисления от —III до +V, а также дробные степени окисления, например  $-1/3$  в азид-ионе  $\text{N}_3^-$ . Такое большое число степеней окисления появляется в результате способности азота образовывать цепи атомов и формировать  $\pi$ -связи между атомами в цепях по аналогии с другими элементами, в частности с кислородом.

По этой причине в соединении с кислородом азот может проявлять степень окисления +V, хотя наличие в атоме азота четырех связывающих орбиталей: одной  $s$  и трех  $p$ , предполагает лишь его четырехвалентность.

Степень окисления —III характерна для наиболее легких элементов группы; устойчивость соединений со степенью окисления —III и +V уменьшается с увеличением атомного номера элемента, а соединений со степенью окисления +III — наоборот. Это особенно отчетливо подтверждается различиями свойств Sb и Bi.

**Группа VIБ.** Конфигурация внешнего электронного уровня  $ns^2np^4$  дает возможность атомам элементов этой группы проявлять степени окисления —II, +II, +IV и +VI:



Поскольку до образования электронной конфигурации инертного газа недостает всего двух электронов, степень окисления —II возникает очень легко, в особенности для наиболее легких элементов группы. Кислород образует очень устойчивые бинарные окислы со всеми элементами за исключением элементов

инертных газов. В окислах элементы могут находиться в разных степенях окисления, а кислород лишь в степени окисления  $-II$ , за исключением некоторых необычных отрицательных степеней окисления кислорода в перекисях ( $-I$ ), надперекисях ( $-1/2$ ) и озонидах ( $-1/3$ ), т. е. в соединениях, где есть  $O-O$  связи, а также положительных степеней окисления  $+I$  и  $+II$  в соединениях  $O_2F_2$  и  $OF_2$ . Кислород никогда не проявляет степень окисления  $+IV$  и  $+VI$ , как другие элементы группы, хотя способен к образованию трех и даже четырех  $\sigma$ -связей в некоторых соединениях.

Устойчивость соединений со степенью окисления  $-II$  уменьшается с ростом атомного номера элемента, поэтому  $H_2Te$  и  $H_2Po$  термодинамически неустойчивы и легко распадаются на составляющие их элементы. Соединения со степенями окисления  $+II$  и  $+IV$  становятся более устойчивыми с ростом атомного номера. Соединения со степенью окисления  $+VI$  неустойчивы, по-видимому, лишь для наиболее тяжелого элемента  $Po$ . За исключением  $MF_6$  все соединения остальных элементов группы со степенью окисления  $+VI$  являются хорошими окислителями.

*Группа VIIБ.* Почти заполненный внешний электронный уровень  $ns^2np^5$ , характерный для атомов элементов группы VIIБ, обуславливает очень большую устойчивость соединений со степенью окисления  $-I$  и дает основания предсказать положительные степени окисления  $+I$ ,  $+III$ ,  $+V$  и  $+VII$  для всех элементов группы за исключением фтора. Поскольку фтор является наиболее электроотрицательным среди всех элементов, он не может иметь в соединениях иную степень окисления чем  $-I$ . Было установлено, что атом фтора может быть мостиковым, например, в  $(SbF_5)_n$ ,  $(BeF_2)_n$ , т. е. способен к образованию двух  $\sigma$ -связей.

Положительные степени окисления наблюдаются в соединениях элемента этой группы с галогеном, обладающим меньшим атомным номером (в  $XX'$ ,  $XX'_2$ ,  $XX'_3$  и  $IF_7$ ) или с кислородом (в окислах, оксикислотах, оксосолях). Устойчивость соединений с положительными степенями окисления уменьшается в следующей последовательности:  $+V > +VII > +I > +III$ , но известны исключения. Так, степень окисления  $+VII$  для  $Vg$  была обнаружена лишь недавно, в то время как для  $Cl$  и  $I$  она хорошо известна. В некоторых соединениях элементов группы VIIБ проявляются также четные степени окисления, в частности у хлора (например, в  $ClO_2$ ,  $Cl_2O_6$ ), но они редки и в общем не характерны.

### *Инертные газы*

Замкнутая конфигурация внешнего уровня  $ns^2np^6$  у атомов инертных газов, кроме  $He$ , давала основание предполагать устойчивость этих элементов к химическим реакциям, пока в 1962 г. не были получены первые химические соединения ксенона. Начи-

ная с этого момента, было получено большое число соединений ксенона [23], в которых он проявляет степени окисления +IV, +VI, +II и +VIII (приведены примерно в порядке увеличения устойчивости). Были также получены соединения криптона (+II и +IV) и радона. Лишь наиболее электроотрицательные элементы — фтор и кислород — в состоянии образовывать с этими очень устойчивыми элементами химические связи. В настоящее время получен также  $\text{XeCl}_4$ , увеличивающий список новых соединений элементов инертных газов.

### **Координационные числа и гибридизации у типичных элементов**

Для элементов, которые способны образовывать ковалентные связи, более важной, чем классификация по степеням окисления, является, по-видимому, классификация по типу гибридизации орбиталей и по координационному числу или числу  $\sigma$ -связей, образованных атомом в молекуле. В табл. 4-13 приведены для некоторых типичных элементов групп IIIB—VIIIB координационные числа, соответствующая стереохимическая конфигурация и электронные пары валентного уровня, либо участвующие в  $\sigma$ -связи, либо являющиеся неподеленными (LP от англ. lone pair). Координационное число характеризуется числом  $\sigma$ -связей. Связывающие  $\pi$ -электроны в основном не оказывают влияния на стереохимическое строение, как это будет показано в гл. 7. Гибридизация орбиталей, участвующих в образовании  $\sigma$ -связей, не указана, когда на валентном уровне имеются как связывающие, так и неподеленные пары электронов; в этих случаях описание доли атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей в гибридных орбиталях очень неопределенно.

Из табл. 4-13 можно сделать следующие обобщения. Координационное число, т. е. число  $\sigma$ -связей, равно 4 для атомов элементов первого восьмиэлементного периода (от Li до Ne) вследствие малого размера и доступного числа орбиталей. Очевидно, это справедливо и для не включенных в табл. Li и Be. Координационное число для атомов элементов второго восьмиэлементного периода ограничено числом 6, хотя на первый взгляд может показаться, что орбиталей достаточно (одна  $s$ , три  $p$  и пять  $d$ , т. е. всего девять) для более высокого координационного числа. Это ограничение, вероятно, обусловлено как стерическими факторами, включающими отталкивание лигандов друг от друга, так и более высокой симметрией, возможной для координационного числа 6 в противовес, например, симметрии при координационном числе 7. Большие координационные числа иногда наблюдаются для атомов элементов четвертого и последующих периодов, но обычно только для элементов переходных рядов.

Таблица 4-13. Геометрическая форма и типы гибридных орбиталей для элементов групп IIIБ—VIIБ<sup>а</sup>

Элемент	2, угловая	3, триго- нальная	4, тет- раэдр	5, триго- нальная бипира- мида	6, октаэдр
B	—	3 ( $sp^2$ ) $\sigma$ 3 ( $sp^2$ ) $\sigma + p\pi$	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$	—	—
Al	—	—	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$	—	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
Ga, In, Tl	2 ( $sp$ ) $\sigma$	—	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$	—	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
C	2 ( $sp$ ) $\sigma + 2p\pi$	3 ( $sp^2$ ) $\sigma + p\pi$	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$	—	—
Si	—	—	4 ( $sp^3$ ) $\sigma^b$	—	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
Ge, Sn, Pb	—	—	4 ( $sp^3$ ) $\sigma^b$	5 ( $sp^3 d$ ) $\sigma^g$	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
N	2 ( $sp$ ) $\sigma + 2p\pi$	3 ( $sp^2$ ) $\sigma + p\pi$	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$ 3 $\sigma + LP$ 2 $\sigma + 2LP$ 1 $\sigma + 3LP$	—	—
P, As, Sb	—	—	3 $\sigma + LP$	5 ( $sp^3 d$ ) $\sigma$	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
O	( $sp$ ) $\sigma + 2p\pi + LP$	2 $\sigma + p\pi + LP$ $\sigma + p\pi + 2LP$	4 ( $sp^3$ ) $\sigma$ 3 $\sigma + LP$ 2 $\sigma + 2LP$ 1 $\sigma + 3LP$	—	—
S, Se, Te	( $sp$ ) $\sigma + 2\pi + LP$	$\sigma + 2LP + d\pi^e$	4 $\sigma + 2d\pi$ 3 $\sigma + d\pi + LP$ 2 $\sigma + 2LP$ 3 $\sigma + LP$	4 $\sigma + LP$	6 ( $sp^3 d^2$ ) $\sigma$
F	—	—	2 $\sigma + 2LP$ $\sigma + 3LP$	—	—
Cl, Br, I	—	—	2 $\sigma + 2LP$ $\sigma + 3LP$ $\partial$	3 $\sigma + 2LP$ 2 $\sigma + 3LP$ 5 $\sigma + 2d\pi^e$	5 $\sigma + LP$  жс

<sup>а</sup> Цифры означают число  $\sigma$ -пар плюс число неподеленных пар; геометрическая форма обусловлена расположением всех этих пар около центрального атома.

<sup>б</sup> Или  $3\sigma + LP$ .

<sup>в</sup> Только для Sn.

<sup>г</sup> Только для S.

<sup>д</sup> Для Cl и I:  $2\sigma + 2LP + d\pi$ ;  $3\sigma + LP + d\pi$ ;  $4\sigma + 3d\pi$ ; для Cl:  $2\sigma + 2LP + 2d\pi$ ;  $3\sigma + LP + 3d\pi$ .

<sup>е</sup> Только для I.

жс У I есть 7 $\sigma$ -соединение  $1F_7$ .

## Переходные элементы

В этом разделе обобщены данные об окислительных состояниях переходных элементов (табл. 4-14), за исключением элементов групп лантаноидов и актиноидов, у атомов которых происходит заполнение 4*f*- и 5*f*-подуровней.

Обычная низшая степень окисления равна +II. Это следует из электронной конфигурации валентного уровня:  $(n-1)d^x ns^2$  или  $(n-1)d^{x-1} ns$  или же  $(n-1)d^{x+2} ns^0$  (где  $x+2$  — номер группы). Однако соединения 4*d*- и 5*d*-рядов переходных элементов со степенью окисления +II неустойчивы за исключением Pd

152 Таблица 4-14. Степени окисления и координационные числа переходных элементов<sup>a, б</sup>

Элемент	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
Ti	+IV (4, 5, $\overline{6}$ , $\overline{7}$ , 8)	+III (6)	+II (6)	—	0 (6)	—I (6)					
Zr, Hf	+IV (4, $\overline{6}$ , $\overline{7}$ , 8)	+III (?)	+II (?)	—	0 (6)						
V	+V (4, 5, $\overline{6}$ )	+IV (4, $\overline{5}$ , $\overline{6}$ , 8)	+III (4, 5, $\overline{6}$ )	+II (6)	+I (6)	0 (6)	—I (6)				
Nb, Ta	+V ( $\pi$ , $\overline{5}^?$ , $\overline{6}$ , 7, 8)	+IV ( $\overline{6}$ , 8)	+III (?)	+II (?)	+I ( $\pi$ )	—	—I (6)				
Cr	+VI (4)	+V (4, 6, 8)	+IV (4, 6)	+III (4 $\overline{2}$ , $\overline{6}$ )	+II (6, 7)	+I (6)	—I (6)	—II (?)			
Mo, W	+VI (4, $\overline{5}$ , $\overline{6}$ , 8?)	+V ( $\overline{5}$ , $\overline{6}$ , 8)	+IV ( $\pi$ , $\overline{6}$ , 8)	+III (6, 7, 8)	+II ( $\pi$ , 5, $\overline{6}$ , 7, 9)	+I ( $\pi$ )	0 (6)	—	—II (5)		
Mn	+VII (3, 4)	+VI (4)	+V (4)	+IV (6)	+III (5 $\overline{2}$ , $\overline{6}$ )	+II (4, $\overline{5}^?$ , $\overline{6}$ , 7)	+I (6)	0 (6)	—I (4, 5, 6)	—II (4, 6)	—III (4)
Tc, Re	+VII (4, $\overline{6}$ , $\overline{7}$ , 8, 9)	+VI ( $\overline{6}$ , 7, 8)	+V (5, $\overline{6}$ , 7, 8)	+IV (4 $\overline{2}$ , $\overline{6}$ , 7)	+III ( $\pi$ , 5, $\overline{6}$ )	+II (5, $\overline{6}$ , $\overline{7}$ )	+I ( $\pi$ , 6)	0 (6)	—I (5)		

Fe			+VI (4)	+V (4)	+IV (6)	+III (4, 6, 7)	+II (4, 5, 6)	+I (6)	-0 (5, 6)	-	-II (4)
Ru, O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	+VIII (4, 5, 6)	+VII (4, 6)	+VI (4, 5, 6)	+V (5, 6)	+IV (6, 8)	+III (6)	+II (5, 6)	+I (?)	0 (5)	-	-II (4)
Co						+IV (6)	+III (4, 6)	+II (4, 5, 6)	+I (4, 5, 6)	0 (4)	-I (4)
Rh, Ir <sup>e</sup>				+VI (6)	+V (6)	+IV (6)	+III (5, 6)	+II (4, 5, 6)	+I (4, 5, 6)	0 (?)	-I (4, 5?)
Ni							+IV (6)	+III (4?, 5, 6)	+II (4, 5, 6)	+I (4?)	0 (4)
Pd <sup>d</sup> , Pt					+VI (6)	+V (6)	+IV (6)	-	+II (4, 5, 6)	-	0 (4)
Cu									+III (4?, 6)	+II (4, 5, 6)	+I (2, 3, 4)
Ag, Au <sup>e</sup>									+III (4, 5, 6)	+II (4)	+I (2, 3, 4)

<sup>а</sup> Числа в скобках — известные или предполагаемые (?) координационные числа; подчеркнуты наиболее распространенные координационные числа для данного окислительного состояния.

<sup>б</sup> Заключенный в скобки символ  $\pi$  означает, что известен  $\pi$ -комплекс; в этом случае координационное число теряет свой обычный смысл.

<sup>в</sup> Степени окисления — II и —I для Os пока не известны.

<sup>г</sup> Степень окисления +V для Rh пока не известна.

<sup>д</sup> Степени окисления +V и +VI для Pd пока не известны.

<sup>е</sup> Ряд устойчивости для соединений  $Ag + I \gg +II > +III$  и для  $Au + III \sim +I \gg +II$ .

и Pt. В ряду соединений  $3d$ -элементов со степенью окисления  $+II$  очень неустойчивы соединения Ti, что объясняет их сильные восстановительные свойства. У соединений последующих членов ряда при переходе слева направо устойчивость увеличивается и, соответственно, уменьшается восстановительная способность. Степень окисления  $+II$  наиболее характерна для элементов от Mn до Cu.

Наивысшая степень окисления никогда не превышает номера группы. Она равна  $+IV$  для элементов IVA,  $+V$  для элементов VA,  $+VI$  для элементов VIA и т. д. В ряду  $3d$ -элементов окислительная способность соединений с наивысшей степенью окисления увеличивается от  $Ti^{IV}$  до  $Mn^{VII}$ . За исключением Mn, имеющего наполовину заполненный  $d$ -подуровень, для всех последующих элементов, у которых должно происходить спаривание электронов, не обнаружены степени окисления, большие, чем  $+VI$ , и низшая степень окисления становится более устойчивой. Возможно, это является следствием увеличения слева направо в ряду переходных элементов энергии связи у  $(n - 1)$   $d$ -электронов по сравнению с  $ns$ -электроном.

В отличие от типичных в группах переходных элементов более тяжелые представители группы имеют повышенную устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Так, соединения  $Nb^{+V}$  и  $Ta^{+V}$  имеют значительно более низкую окислительную способность по сравнению с соединениями  $V^{+V}$ . То же самое можно сказать про соединения Cr, Mo и W со степенью окисления  $+VI$ , из которых только соединения  $Cr^{+VI}$  являются сильными окислителями. Далее,  $Mn_2O_7$  разлагается уже при комнатной температуре,  $Tc_2O_7$  плавится при  $119,5^\circ C$ , а  $Re_2O_7$  плавится при  $220^\circ C$  и возгорается без разложения.

Устойчивость соединений с высшими степенями окисления увеличивается в порядке  $3d \ll 4d < 5d$ , что является, вероятно, следствием действия по крайней мере двух факторов. Во-первых, энергия сублимации металла увеличивается в группе с ростом атомного номера элемента, что требует для ее компенсации либо упрочнения, либо образования большего числа связей. Во-вторых, возможность формирования очень прочной ковалентной связи, усиленной за счет способности  $(n - 1)$   $d$ -орбиталей к образованию  $\pi$ -связи (в данном случае  $\pi$ -акцепторной способности с лигандами типа  $F^-$  и  $O^{2-}$ ), по-видимому, растет, а не уменьшается при переходе вниз по группе. Таким образом, смещение  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов от лигандов к центральному атому металла усиливается при увеличении эффективного заряда ядра вниз по группе.

Далее, при переходе от  $3d$ - к  $4d$ -элементам наблюдается очень малое увеличение размера атома, а при переходе от  $4d$ - к  $5d$ -элементам он остается практически неизменным (см. стр. 119), поэтому вниз по группе наблюдается увеличение отношения  $Z_{эф}/r_{ков}^2$ , которое, по всей вероятности, значительно более важно, чем просто увеличение  $Z_{эф}$ .



Таблица 4-15. Высшие степени окисления, найденные для некоторых бинарных соединений

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
V	V	IV	III	V	IV
Ta	V	V	V	V	V
Cr	V	III	III	VI	III
W	VI	VI	IV	VI	VI
Mn	IV	IV	II	VII	III
Re	VII	VI	IV	VII	VII
Co	(IV)	II	II	(IV)	II
Ir	VI	IV	III	VI	VI
Ni	(IV)	II	II	(IV)	II
Pt	VI	IV	IV	IV	IV

Для иллюстрации того, что F<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup> обуславливают высшую степень окисления атома переходного элемента, в табл. 4-15 приведены высшие степени окисления элементов в бинарных соединениях с F, Cl, I, O, S.

Как видно из табл. 4-14, число необычных степеней окисления значительно больше, чем число обычных, причем даже отрицательные и нулевые степени окисления широко распространены. Кроме одного или двух весьма заинтересовавших химиков соединений, считающихся производными Ni<sup>-I</sup>, можно предсказать, что переходные элементы должны проявлять такие отрицательные степени окисления, которые характерны для заполнения валентного уровня до *d*<sup>10</sup>-конфигурации, например Mn<sup>-III</sup>, Fe<sup>-II</sup>, Co<sup>-I</sup>, Ni<sup>0</sup>.

Наиболее распространено в соединениях переходных элементов координационное число 6, затем число 4. Другие координационные числа менее характерны.

### Внутрирядные переходные элементы

Для первого ряда внутрирядных переходных элементов (лантаноидов или 4*f*-семейства) соединения со степенью окисления +III являются не только самыми распространенными для всех членов ряда, но и наиболее устойчивыми, как это видно из табл. 4-16; соединения с другими степенями окисления (+II и +IV) сравнительно редко встречаются. Наиболее устойчивые соединения со степенью окисления +IV у Ce (4*f*<sup>2</sup>6*s*<sup>2</sup>). Со степенью окисления +IV атом Ce приобретает электронную конфигурацию атома инертного газа. Можно предсказать и степень окисления +IV у Tb, так как в этом состоянии атом тербия приобретает электронную конфигурацию атома Gd со степенью окисления +III со сферически симметричным, наполювину заполненным 4*f*-подуровнем. Степень окисления +II наиболее характерна для Eu, который в этом состоянии имеет конфигурацию 4*f*<sup>7</sup>. Можно

Таблица 4-16. Степени окисления внутрирядных переходных элементов, а также Sc, Y, La, Ac<sup>a, б, в</sup>

Sc, Y, La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
—	—	—	II	—	II	II	—	—	—	—	—	II	II	—
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
—	IV	IV	IV?	—	—	—	—	IV	IV?	—	—	—	—	—
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am <sup>2</sup>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	102	103
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
—	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV					
	—	V	V	V	V	V								
		—	VI	VI	VI	VI								

<sup>a</sup> Ряд устойчивости соединений со степенью окисления +II: Eu > Yb > Sm > Tm ≈ Nd. Твердые соединения состава MI<sub>2</sub> (M — La, Ce, Pr и Gd) не содержат ионов M<sup>2+</sup>, являясь по природе своей металлическими.

<sup>б</sup> Ряд устойчивости соединений со степенью окисления +IV: Ce > Tb ~ Pr > (Nd ~ Dy) (последние два сомнительны).

<sup>в</sup> Подчеркнуты наиболее устойчивые степени окисления.

<sup>г</sup> Возможна также степень окисления +II, соответствующая конфигурации 5f<sup>7</sup>.

предсказать степень окисления +II и для Yb, поскольку с такой степенью окисления электронная конфигурация 4f<sup>14</sup> является заполненным подуровнем.

Степени окисления элементов второго внутрирядного переходного ряда (см. табл. 4-16) весьма разнообразны, по крайней мере для первых семи членов этого ряда. Наиболее устойчивые соединения у Th, Pa и U, поэтому эти элементы можно было бы рассматривать как наиболее тяжелые члены соответственно групп IVA—VIA. У элементов, расположенных до Am, соединения со степенью окисления +III не являются устойчивыми, но для последующих элементов эта степень окисления является единственной. Существование соединений со степенью окисления +IV у Sm, например SmF<sub>4</sub> или SmO<sub>2</sub>, указывает на то, что устойчивость конфигурации 5f<sup>7</sup> не столь велика, как конфигурации 4f<sup>7</sup>. Однако наполовину заполненный 5f-подуровень обеспечивает устойчивую конфигурацию; это подтверждено тем, что найдены соединения Bk со степенью окисления +IV и Am со степенью окисления +II.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Rich R. Periodic Correlations. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965.
2. Sanderson R. T. Chemical Periodicity. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960; and Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.
3. Pauling L. 2 The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
4. Slater J. C., J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3199.
5. Waber J. T., Gromer D. T., J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 4116.
6. Pauling L., Yost D. M. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1932, v. 14, p. 414.
7. Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3570.<sup>1</sup>
7. Pritchard H. O., Skinner H. A. Chem. Revs., 1955, v. 55, p. 745.

8. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 782; 1935, v. 3, p. 573; 1949, v. 46, p. 497.
9. Hinze J., Jaffe H. H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 540.
10. Hinze J., Whitehead M. A., Jaffe H. H. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 148.
11. Hinze J., Jaffe H. H., Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1315; J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1501.
12. Gordy W. Phys. Rev., 1946, v. 69, p. 604.
13. Iczkowski R. P., Margrave J. L. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3547.
14. Klopman G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. S124.
15. Allred A. L., Rochow E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 5, p. 264, 269.
16. Huheey J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 2127.
17. Huheey J. E., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3284.
18. Sanderson R. T. Science, 1951, v. 114, p. 670.
19. Slater J. C. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 57.
20. Slater J. C. Theory of Atomic Structure. V. 1. McGraw—Hill, Inc., New York, 1960.
21. Clementi E., Raimondi D. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2686.
22. Drago R. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 353.
23. Malm J. G. e. a., Chem. Revs., 1965, v. 65, p. 199.

## ЗАДАЧИ

1. Используя вычисленные значения эффективного заряда атомного ядра, определить значения электроотрицательности по Оллреду—Рохову для атомов элементов с порядковыми номерами от 3 до 35 и сравнить их со значениями по Полингу.

2. В свете последних достижений в химии инертных газов рассмотреть химическое значение электроотрицательности для этих элементов. В частности, как будет влиять на закономерность изменения электроотрицательности расположенных по горизонтали элементов включение инертных газов [См. Sanderson. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 989.]

3. В 1955 г. Сандерсон [J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2467]. предложил интересную шкалу электроотрицательностей, основанную на величине, названной им параметром SR (stability ratio). Эта величина для данного элемента определяется отношением средней электронной плотности в атоме к гипотетической электронной плотности, которую он имел бы, если бы был атомом инертного газа. Средняя электронная плотность получается путем деления числа электронов в атоме на  $\frac{4}{3} \pi r^3$  (где  $r$  — ковалентный радиус атома). Гипотетическую электронную плотность вычисляют для данного атома путем линейной интерполяции между электронными плотностями предшествующего и последующего по порядковому номеру атомов инертных газов.

Вычислить величину SR для элементов второго и третьего периодов и сопоставить ее со значениями электроотрицательности по Полингу и Оллреду—Рохову. Какие основания можно найти для рекомендации величин SR взамен электроотрицательностей, полученных по другим шкалам? В чем серьезный недостаток величин SR.

4. При рассмотрении табл. 4-15 становится очевидным особое значение координационного числа 6.

Какие основания для этого можно найти? Дополнительные сведения имеются в гл. 7, 10 и 11.

5. В какой мере полезно понятие электроотрицательностей элементов в определении: а) степень ионности связи; б) полярности связи; в) силовой постоянной связи? [См. J. K. W i l m s h u r s t. J. Chem. Ed., 1962, v. 39, p. 132; W. G o r d y. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 304.]

6. Обосновать химическое сходство: а) Li и Mg, б) Be и Al, в) В и Si. Предложить объяснение (более подробное, чем приведенное в тексте книги) обнаруженного подобия.

7. Показать, каким образом можно осуществить вычисление степени ионности связи, используя карту электронной плотности, ионные и атомные радиусы. В чем достоинства и недостатки такого расчета?

8. По данным рис. 4-3, значения атомных радиусов европия и иттербия выпадают, т. е. они значительно больше атомных радиусов соседних элементов. Значения атомных радиусов европия и иттербия ложатся почти на прямую линию, проведенную от бария к свинцу. Объяснить это.

9. В группах элементов IIB, IIIB, IVB и большинства групп переходных элементов  $I_1$  для наиболее тяжелого элемента больше, чем у ближайшего по группе более легкого. Объяснить это.

10. Почему химики предполагают параллелизм между изменением химических свойств переходных элементов, в частности 3d-элементов, и суммой  $(I_1 + I_2)$ ?

11. При попытке дать рациональное объяснение характера изменения  $I_1$  вдоль периода от Na до Ag было предложено несколько вариантов. Например, для Na, Mg и Al числовые значения  $I_1$  соответственно равны 5,14; 7,64; 6,00 эВ. Одно из объяснений аномально высокого значения для Mg состоит в предположении слабого экранирования одного s-электрона другим. Аномально низкое значение для Al объясняют тем, что p-электрон менее проникающий, чем s-электрон, и хорошо экранирован двумя s-электронами. Предложите свое объяснение этих значений и других кажущихся аномалий значений  $I_1$  и  $I_2$ .

12. Почему не известны однозарядные ионы переходных элементов?

13. Привести 12 примеров неорганических соединений, в которых степень окисления элемента и его валентность различны.

14. Почему степень окисления —I для Ni, например в карбонилат-анионе  $[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ , нужно рассматривать как менее обычную, чем степень окисления —I в соединениях Mn, Co, Cr?

15. Какие свойства элементов групп IIIB—VB или их соединений лучше согласуются со значениями электроотрицательностей по Оллреду—Рохову, чем со значениями по Полингу или Малликену?

---

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

---

До открытия электрона невозможно было понять природу химической связи. Правда, понятие о валентности существовало уже в 1852 г. и в эти же годы существовали некоторые представления о геометрических формах молекул. Вант Гофф и Лебель установили тетраэдрическую структуру атома углерода, а Вернер создал стереохимию комплексных ионов. Очевидно, для того чтобы молекула имела определенную геометрическую форму, должны существовать какие-то связывающие силы между ее частями. В структурных формулах такую химическую связь между связанными атомами изображали черточкой. Она указывала на существование связи, но, разумеется, не давала никакого описания ее природы.

Незадолго до открытия электрона Аррениус предположил существование свободных ионов. На основе этого предположения были сделаны многочисленные попытки найти объяснение силам, связывающим атомы. Хотя эти попытки были неудачными, они содействовали представлению об электрическом заряде как основе образования связи.

После открытия электрона стало возможно дальнейшее развитие теории связи. В течение немногих лет было предложено большое число разных объяснений образования связи с помощью положительно и отрицательно заряженных атомов, но почти не было попыток связать заряды атома с его строением.

В 1916 г. Льюис [1] предложил свою теорию валентности. С тех пор было много сделано в математическом описании теории валентности, но в основе представления о химической связи лежит по-прежнему теория Льюиса. Согласно Полингу [2], химическая связь возникает между двумя атомами в том случае, если связывающая атомы сила настолько велика, что приводит к образованию достаточно устойчивого агрегата, способного существовать в виде самостоятельной частицы. Обычно различают пять типов химической связи: *ионную, ковалентную, металлическую, связь, обусловленную силами Ван-дер-Ваальса, и водородную*, причем три первых очень прочны. Все эти связи одинаково важны, но металлическая связь здесь не будет рассматриваться; о ней можно прочесть в других источниках [2].

## ИОННАЯ СВЯЗЬ

С математической точки зрения простейшей химической связью будет та, которую можно считать чисто электростатической. Это — ионная связь. Она наблюдается, например, у галогенидов щелочных металлов, где связь образуется между катионом сильно электроположительного атома и анионом электроотрицательного атома. В общем случае связь следует считать частично ковалентной и частично ионной; степень ионности связи зависит от различия электроотрицательности соединившихся атомов.

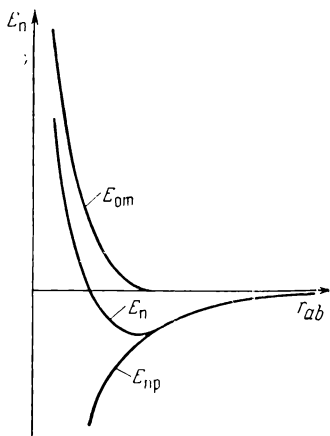


Рис. 5-1. Потенциальная энергия образования ионной связи как функция расстояния между ионами.

В качестве первой проверки электростатической модели служит возможность расчета энергии кристаллической решетки. В первом приближении можно считать ионы точечными зарядами. Представим себе, что при образовании молекулы положительно и отрицательно заряженные ионы, находясь первоначально на бесконечно большом расстоянии друг от друга, сближаются. Из законов электростатики известно, что между ионами будет действовать притяжение, описываемое законом Кулона. В то же время известно, что два иона не могут приблизиться один к другому настолько, чтобы произошло их слияние. Следовательно, должно существовать отталкивание между ними, которое начнет проявляться на некотором расстоянии, по-видимому, близком к равновесному расстоянию между ионами. Все это можно описать с помощью кривой потенциальной энергии, изображенной на рис. 5-1. Таким образом, потенциальная энергия системы может быть представлена суммой двух членов, один из которых обусловлен силами притяжения в соответствии с законом Кулона, а другой — силами отталкивания.

Силы отталкивания относятся к силам, действующим на близких расстояниях. Борн предположил, что энергия отталкивания может быть выражена следующим образом:  $E_{от} = B/r_{ij}^n$  (где  $r_{ij}$  — расстояние между двумя ионами, а  $n$  — показатель степени, обычно близкий к 9).

Отсюда получается математическое выражение для потенциальной энергии

$$E_{п} = E_{пр} + E_{от} = -z_i z_j e^2 / r_{ij} + B / r_{ij}^n \quad (5-1)$$

Для однозарядных ионов  $z_i = z_j = 1$ , и поэтому при выводе уравнения их можно отбросить, но в общем выражении они должны быть.

Коэффициент  $B$  можно оценить, допустив, что при равновесном расстоянии  $r_0$  потенциальная энергия минимальна. Следовательно, можно сказать, что

$$(\partial E_{\pi}/\partial r)_{r=r_0} = e^2/r_0^2 - nB/r_0^{n+1} = 0$$

или

$$e^2/r_0^2 - nB/r_0^{n+1} = 0 \quad (5-2)$$

Решая уравнение (5-2) относительно  $B$ , получим

$$B = e^2 r_0^{n-1}/n$$

Подставим значение  $B$  в уравнение (5-1), тогда уравнение для потенциальной энергии в состоянии равновесия будет иметь вид

$$E_{\pi} = -e^2/r_0 + e^2 r_0^{n-1}/n r_0^n = -e^2/r_0 + e^2/nr_0$$

или

$$E_{\pi} = (-e^2/r_0) (1 - 1/n) \quad (5-3)$$

Чтобы получить энергию всего кристалла, следует это выражение помножить на общее число ионов и, кроме того, учесть еще слагаемые, возникающие от сил притяжения и отталкивания более высокого порядка в результате действия второго, третьего и других соседних ионов в кристалле. Первый фактор легко учесть, если взять кристалл, содержащий по одному грамм-иону каждого типа. Второй фактор оказался зависящим от вида кристаллической структуры. Он был рассчитан для многих кристаллических решеток и назван *константой Маделунга*. Ниже приведены значения константы Маделунга для некоторых кристаллических веществ:

Кристаллическое вещество . . . . .	Хлорид натрия	Хлорид цезия	Цинковая обманка	Вюртцит
Константа Маделунга . .	1,74756	1,76267	1,63806	1,641

Если учесть эти факторы, то из основного уравнения получится общее выражение для энергии кристаллической решетки [3]

$$E_p = - \frac{z_i z_j A N_A e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5-4)$$

где  $A$  — константа Маделунга;  $N_A$  — число Авогадро.

Наконец, величина  $n$  может быть получена из уравнения для сжимаемости кристалла

$$K = 18r_0^4/[Ae^2(n-1)] \quad (5-5)$$

где  $K$  — сжимаемость.

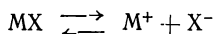
Хотя вычисленные по этому уравнению значения энергии решеток вполне удовлетворительны, они могут быть еще улучшены, если учесть отталкивание вследствие взаимодействия электрон—электрон и нулевую энергию ионов [4].

Эти поправки были введены Майером, Борном и Гельмгольцем в форме слагаемых различного вида

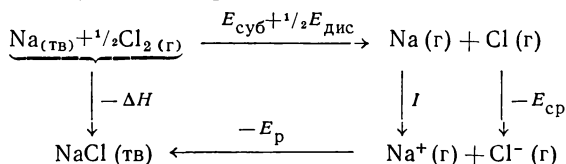
$$E_p = -z_1 z_2 A N_A e^2 / r + N_A B e^{-kr} - N_A C / r^6 + N_A E_0 \quad (5-6)$$

где  $k$  и  $C$  — два новых параметра;  $E_0$  — нулевая энергия [4].

Экспериментальная проверка электростатической модели может быть сделана или непосредственным изучением равновесия в паровой фазе вместе с определением давления сублимации [5] MX



или косвенным методом, используя круговой процесс, известный под названием цикла Борна—Габера [6]. Так как прямое измерение энергии решетки трудно, чаще пользуются циклом Борна—Габера. Для хлорида натрия цикл Борна—Габера может быть изображен следующим образом:



где  $E_{суб}$  — теплота сублимации;  $E_{дис}$  — энергия диссоциации;  $I$  — энергия ионизации;  $E_{ср}$  — энергия сродства;  $E_p$  — энергия решетки.

Эти величины имеют знак плюс, если энергия затрачивается, и знак минус, если энергия выделяется. Следовательно, можно записать

$$E_p = \Delta H + E_{суб} + \frac{1}{2} E_{дис} + I - E_{ср} \quad (5-7)$$

Таблица 5-1. Теоретические и экспериментальные значения энергии решетки (в ккал/моль) галогенидов щелочных металлов

Соединение	$E_{p_{выч}}$		$E_{p_{эксп}}$		Соединение	$E_{p_{выч}}$		$E_{p_{эксп}}$	
	ур. (5-4)	ур. (5-6)	цикл Борна—Габера [ур. (5-7)]	прямое измерение		ур. (5-4)	ур. (5-6)	цикл Борна—Габера [ур. (5-7)]	прямое измерение
LiF	238,9	240,1	242,8	181,3	LiBr	181,9	188,3	191,0	166
NaF	213,8	213,4	216,6		NaBr	170,5	174,6	175,5	
KF	189,2	189,7	191,8		KBr	156,6	159,3	160,7	
PbF	180,6	181,6	184,6		PbBr	151,3	153,5	157,1	
CsF	171,6	173,7	176,0		CsBr	142,3	146,3	151,2	
LiCl	192,1	199,2	201,7		LiI	169,5	174,1	178,4	
NaCl	179,2	184,3	183,9		NaI	159,6	163,9	164,8	
KCl	163,2	165,4	168,3		KI	147,8	150,8	151,5	
PbCl	157,7	160,7	162,8		PbI	143,0	145,3	147,9	
CsCl	147,7	152,2	157,2		CsI	134,9	139,1	143,7	



т. е. если знать все необходимые величины, можно вычислить энергию кристаллической решетки. Расчеты были сделаны по двум теоретически выведенным уравнениям (5-4) и (5-6) и по циклу Борна—Габера, а также выполнены прямые измерения.

Представление о том, насколько успешно можно пользоваться электростатической моделью, дает табл. 5-1, в которой приведены результаты, полученные разными методами.

### КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Для объяснения ионной связи достаточно электростатической модели, для объяснения ковалентной связи необходим квантово-механический подход, т. е. требуется решение волнового уравнения Шредингера. Если вспомнить, что точное решение волнового уравнения возможно только для одноэлектронной системы, то станет очевидной необходимость при рассмотрении таких сложных многоэлектронных систем, как молекулы, прибегнуть к приближенным методам.

В квантовой механике используют обычно два приближенных метода: *метод возмущений и вариационный метод* [7]. При рассмотрении химической связи наиболее удобен вариационный метод, которому в связи с этим будет уделено основное внимание. Более подробное описание вариационного принципа приведено в приложении I. Здесь же мы остановимся лишь на его применении к решению проблемы химической связи.

### Вариационный метод

Легко заметить, что не зависящее от времени волновое уравнение (2-13) может быть преобразовано в следующее:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + E_n \right) \Psi = E\Psi$$

Левая часть в уравнении содержит дифференциальный оператор  $\nabla^2$ , некоторые постоянные множители и волновую функцию  $\Psi$ . Выражение в скобках можно рассматривать как оператор, действующий на  $\Psi$ , и уравнение приобретает более удобную форму

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (5-8)$$

где  $\mathcal{H}$  — оператор, называемый оператором Гамильтона или гамильтонианом.

Если теперь умножить обе части уравнения (5-8) на  $\Psi^*$  и проинтегрировать по всей области изменения переменных, получим выражение \*

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau = E \int \Psi \Psi^* d\tau \quad (5-9)$$

или

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau / \int \Psi \Psi^* d\tau$$

\*  $d\tau$  — элементарный объем в прямоугольной системе координат, равный произведению  $dx dy dz$  (Прим. ред.)

Если допустить, что известны  $\Psi$  и вид оператора Гамильтона, и, следовательно, это уравнение можно решить, тогда возникает возможность вычислить энергию системы.

Обычно оператор Гамильтона определить можно, но функция  $\Psi$  в большинстве случаев неизвестна. Тем не менее, применив вариационный метод, можно найти приближенную волновую функцию.

Для начала можно взять произвольную волновую функцию и рассчитать соответствующую ей энергию. Если выбор произвольной функции оказался удачным, то значение энергии системы получится правильным. Таким образом, казалось бы, что если неудачно выбрать волновую функцию, то уравнение (5-9) окажется бесполезным, однако это не так. Согласно вариационному принципу, можно легко показать, что если  $\Psi_0$  — правильная волновая функция системы, т. е. единственная, дающая правильное значение энергии системы  $E_0$ , то все другие волновые функции  $\Psi_i$  будут давать значения, большие, чем  $E_0$ . На основании этого можно судить о том, какая из испробованных функций ближе всего к истинной, т. е. дает лучшее значение энергии.

Действительно, задача не так безнадежна, как может показаться на первый взгляд. В выборе подходящей волновой функции часто помогает интуиция, и правильный выбор удается сделать сравнительно легко. К тому же можно одновременно рассматривать группу или семейство волновых функций, вводя в испытываемую функцию одну или несколько переменных и затем минимизируя энергию по параметрам. Конечно, чем больше параметров введено в испытываемую функцию, тем ближе можно подойти к действительной волновой функции, но в то же время чем больше переменных, тем сложнее вычисления.

### *Энергия основного состояния атома водорода*

В качестве примера применения вариационного метода можно привести расчет энергии основного состояния атома водорода. Как известно, волновая функция обычно имеет вид  $\Psi = e^{-ar}$ .

Для иллюстрации метода выберем пробную функцию такого же вида. Прежде всего необходимо определить два интеграла:  $\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau$  и  $\int \Psi \Psi^* d\tau$ .

Для основного состояния атома водорода потенциальная энергия равна  $-e^2/r$  и оператор Гамильтона будет иметь вид

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (5-10)$$

Как было показано при рассмотрении атома водорода, энергия входит только в радиальное уравнение, поэтому следует принимать во внимание радиальную часть оператора Лапласа. В сфери-

ческих координатах эта часть равна

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Применив к  $\Psi$  указанный оператор, получим

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Psi &= \left[ \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] e^{-ar} = \frac{1}{r^2} [-r^2 (-a^2 e^{-ar}) + \\ &+ (ae^{-ar})(-2r)] = \left( a^2 - \frac{2a}{r} \right) e^{-ar} \end{aligned} \quad (5-11)$$

Пределы интегрирования определяются положением электрона в сферическом слое на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от ядра, причем  $r$  изменяется от 0 до  $\infty$ . Объем такого слоя равен  $4\pi r^2 dr$ . Если подставить эту величину, а также значение  $\nabla^2 \Psi$  в уравнение (5-9), то получим

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int_0^\infty e^{-ar} \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( a^2 - \frac{2a}{r} \right) e^{-ar} - \frac{e^2}{r} e^{-ar} \right] 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-2ar} \cdot 4\pi r^2 dr} = \\ &= \frac{\int_0^\infty -\frac{\hbar^2 a^2}{8\pi^2 m} r^2 e^{-2ar} dr + \int_0^\infty \frac{2\hbar^2 a}{8\pi^2 m} r e^{-2ar} dr - \int_0^\infty e^2 r e^{-2ar} dr}{\int_0^\infty r^2 e^{-2ar} dr} \end{aligned}$$

Эти интегралы легко решить, используя соотношение

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}$$

в котором при целом числе  $n$

$$\Gamma(n) = (n-1)!, \text{ а } \Gamma(n+1) = (n+1-1)!$$

Выражение для энергии после решения интегралов приобретает вид

$$E = \frac{-\frac{\hbar^2 a^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{2}{8a^3} \right) + \frac{\hbar^2 a}{4\pi^2 m} \left( \frac{1}{4a^2} \right) - e^2 \left( \frac{1}{4a^2} \right)}{\left( \frac{2}{8a^3} \right)} = \frac{\hbar^2 a^2}{8\pi^2 m} - e^2 a$$

Лучшим значением  $E$  будет наименьшая величина энергии; она определяется значением параметра  $a$ . Следовательно, надо правильно выбрать значение  $a$ . Это можно сделать, минимизируя  $E$  по  $a$

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{2\hbar^2}{8\pi^2 m} a - e^2 = 0$$

или

$$a = 4\pi^2 me^2 / h^2$$

Подставив эту величину в общее выражение для энергии, получим

$$E_{\text{мин}} = -2\pi^2 me^4 / h^2$$

т. е. значение, совпадающее со значением энергии основного состояния атома, полученным непосредственным расчетом (см. гл. 2). Конечно, точного значения энергии не получилось бы, если бы была выбрана неправильная волновая функция. Но можно испробовать ряд разных функций, и чем ближе выбранная функция подходила бы к правильной функции, тем ближе к истинной была бы вычисленная энергия.

### Вековые уравнения

В некоторых случаях желательно выразить вариационные функции посредством ряда функций  $\varphi_i$ . Эти функции обычно (но не обязательно) должны быть нормированы. Следовательно

$$\Psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots + a_n\varphi_n \quad (5-12)$$

где  $a_1, a_2, \dots, a_n$  — произвольные параметры, которые можно менять, чтобы получить наименьшую энергию.

Часто волновая функция может быть достаточно верно выражена просто как

$$\Psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2$$

Эту функцию мы и рассмотрим в качестве примера вариационной функции. Если это выражение подставить в уравнение (5-9), получим

$$E = \frac{\int (a_1\varphi_1^* + a_2\varphi_2^*) \mathcal{H} (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) d\tau}{\int (a_1\varphi_1^* + a_2\varphi_2^*) (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) d\tau}$$

или

$$\begin{aligned} E \int (a_1\varphi_1^* + a_2\varphi_2^*) (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) d\tau = \\ = \int (a_1^*\varphi_1^* + a_2^*\varphi_2^*) \mathcal{H} (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) d\tau \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} E \left( a_1^2 \int \varphi_1^*\varphi_1 d\tau + 2a_1a_2 \int \varphi_1^*\varphi_2 d\tau + a_2^2 \int \varphi_2^*\varphi_2 d\tau \right) = \\ = a_1^2 \int \varphi_1^*\mathcal{H}\varphi_1 d\tau + 2a_1a_2 \int \varphi_1^*\mathcal{H}\varphi_2 d\tau + a_2^2 \int \varphi_2^*\mathcal{H}\varphi_2 d\tau \end{aligned} \quad (5-13)$$

Если рассматривать оператор  $\alpha$  и две волновые функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , в общем случае равенство

$$\int \varphi_1^*\alpha\varphi_2 d\tau = \int \varphi_2\alpha\varphi_1^* d\tau$$

невыполнимо. Тем не менее примем, что в данном случае это имеет место, и в уравнении (5-13) при сложении  $\int \varphi_1^*\mathcal{H}\varphi_2 d\tau$  и  $\int \varphi_2\mathcal{H}\varphi_1^* d\tau$  получим  $2a_1a_2 \int \varphi_1^*\mathcal{H}\varphi_2 d\tau$ . Однако, если  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  являются функциями класса  $Q$ , то равенство выполняется для операторов, известных как операторы Эрмита. Собственные значения этих операторов для функций класса  $Q$  всегда реальны. В квантовомеханической трактовке мы имеем дело с реальными величинами, и потому операторы должны быть

эрмитовыми. Доказательство того, что собственные значения оператора Эрмита реальны и, что гамильтониан есть оператор Эрмита, приведено в приложениях II и III. Вернемся к уравнению (5-13).

Так как нам нужно наименьшее значение энергии  $E$ , необходимо минимизировать  $E$  и по  $a_1$  и по  $a_2$ . В качестве примера рассмотрим дифференцирование по  $a_1$ :

$$\begin{aligned} E \left[ 2a_1 \int \varphi_1^* \varphi_1 d\tau + 2a_2 \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau \right] + \frac{\partial E}{\partial a_1} \\ \left[ a_1^2 \int \varphi_1^* \varphi_1 d\tau + 2a_1 a_2 \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau + a_2^2 \int \varphi_2^* \varphi_2 d\tau \right] = \\ = 2a_1 \int \varphi_1^* \mathcal{H} \varphi_1 d\tau + 2a_2 \int \varphi_1^* \mathcal{H} \varphi_2 d\tau \end{aligned} \quad (5-14)$$

Такое же уравнение должно быть и для  $a_2$ .

Чтобы величина  $E$  была минимальна, необходимо чтобы

$$(\partial E / \partial a_1)_{a_2} = (\partial E / \partial a_2)_{a_1} = 0$$

Для упрощения обычно вводятся обозначения

$$H_{ij} = \int \varphi_i \mathcal{H} \varphi_j d\tau \quad \text{и} \quad S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (5-15)$$

При условии  $dE/da_1 = 0$  из уравнения (5-14) после преобразований будем иметь:

$$(H_{11} - ES_{11}) a_1 + (H_{12} - ES_{12}) a_2 = 0 \quad (5-16a)$$

Аналогичное уравнение получится и при условии  $\partial E / \partial a_2 = 0$ :

$$(H_{21} - ES_{21}) a_1 + (H_{22} - ES_{22}) a_2 = 0 \quad (5-16b)$$

Эти два уравнения известны как *вековые уравнения*.

Вековые уравнения имеют вид

$$ax + by = 0$$

$$cx + dy = 0$$

и если решить такие линейные однородные уравнения, то окажется, что

$$(ad - bc) y = 0$$

Чтобы это равенство имело место, очевидно, должен быть равен нулю или  $y$ , или коэффициент при  $y$ . Если равен нулю  $y$ , то вопрос отпадает; поэтому нетривиальное решение требует, чтобы коэффициент при  $y$  был равен нулю. Это можно решить, приравняв нулю детерминант

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 0$$

Такое же условие применимо и к приведенным выше вековым уравнениям, т. е. для них можно записать:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (5-17)$$

В более общем виде, если выразить  $\Psi$  через  $n$  независимых членов, детерминант векового уравнения можно представить как

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (5-18)$$

## Теория молекулярных орбиталей

Вариационный метод дает возможность приблизительно определить энергию системы, но для этого необходимо подобрать правильную волновую функцию, а это далеко не простая задача. Существуют два метода подбора волновой функции: по теории молекулярных орбиталей и по теории валентных связей. Эти две теории подходят к построению исходной волновой функции совершенно различными путями и отражают разные представления об основной модели строения молекулы.

Теория валентных связей была разработана на много лет раньше теории молекулярных орбиталей. Она дает более наглядное представление о строении молекулы, и поэтому ее чаще применяют для качественного решения некоторых вопросов. Однако в последние годы теория молекулярных орбиталей стала более популярной, что можно объяснить простотой этой теории и используемого в ней математического аппарата.

В то время как теория валентных связей сохраняет за атомами, входящими в состав молекулы, их индивидуальность, теория молекулярных орбиталей рассматривает молекулу как единую частицу, используя основные представления о строении атома. Как в атоме есть атомные орбитали, так и в молекуле есть молекулярные орбитали; различие в том, что молекулярные орбитали многоцентровые. Тем не менее теория молекулярных орбиталей предлагает для электрона в молекуле волновую функцию, подобную волновой функции электрона в атоме. По этой теории вероятность нахождения электрона в определенной части объема будет пропорциональна  $\int \Psi \Psi^* dt$ , и так же, как в атоме, каждая молекулярная орбиталь будет зависеть от ряда квантовых чисел, которые определяют ее энергию и пространственное расположение. Допускается, что принцип заполнения орбиталей в молекуле такой же, как в атоме, т. е. на каждой молекулярной орбитали могут располагаться два электрона с противоположными спинами, и, начиная с орбиталей самого низкого уровня энергии, электроны один за другим заполняют следующие орбитали.

Согласно теории молекулярных орбиталей, в случае простой ковалентной связи, образованной двумя электронами, описываемыми соответственно волновыми функциями  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  одноэлектронных молекулярных орбиталей, волновую функцию системы можно представить в виде комбинации этих функций:

$$\Psi_{\text{мо}} = \Psi_1 \Psi_2$$

В общем случае для  $n$  электронов волновая функция будет

$$\Psi_{\text{мо}} = \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_n \quad (5-19)$$

где  $\Psi_i$  — одноэлектронные молекулярные орбитали.

Для определения индивидуальных одноэлектронных молекулярных орбиталей, таких, как  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , применяют *линейную*

комбинацию связывающих атомных орбиталей (ЛКАО), образующих молекулу.

### Молекулярный ион водорода

В качестве примера рассмотрим простейшую возможную частицу — молекулярный ион водорода [8]. Для определения основного энергетического состояния этой частицы можно построить волновую функцию в виде линейной комбинации орбиталей атомов водорода. Предположим, что ядра находятся бесконечно далеко одно от другого; это эквивалентно системе

$$(a) \text{H} \cdot \text{H}^+ (b)$$

Пусть электрон находится у атома  $a$ , тогда в основном состоянии молекулярную орбиталь можно выразить атомной орбиталью  $\Psi_a = \Psi_{1s_a}$ . Аналогично примем, что молекулярной орбиталью будет атомная орбиталь  $\Psi_b = \Psi_{1s_b}$ , если электрон находится у атома  $b$ . При сближении ядер будем считать получающуюся в результате одноэлектронную молекулярную орбиталь, состоящей из двух атомных орбиталей. Это дает возможность использовать приближенный расчет посредством ЛКАО, т. е. можно считать, что одноэлектронная молекулярная орбиталь для электрона

$$\Psi_1 = a_1 \Psi_a + a_2 \Psi_b \quad (5-20)$$

В этом частном случае молекула имеет только один электрон и общая волновая функция  $\Psi = \Psi_1$ . Для молекулы водорода пространственная волновая функция

$$\Psi_{\text{МО}} = \Psi_1 \Psi_2 = \{a_1 \Psi_a(1) + a_2 \Psi_b(1)\} \{a_3 \Psi_a(2) + a_4 \Psi_b(2)\}$$

где  $\Psi_a(1)$  — волновая функция электрона 1 атома  $a$ ;  $\Psi_a(2)$  — волновая функция электрона 2 атома  $a$  и т. д.

Вследствие симметрии молекулы водорода абсолютные значения всех коэффициентов  $a_i$  одинаковы.

Поскольку молекулярная орбиталь одного электрона в молекулярном ионе водорода выражена посредством линейной комбинации двух независимых членов, детерминант векового уравнения будет таким же, как (5-17):

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

Он может быть еще упрощен, если иметь в виду симметрию этой особой частицы. Так как атомы водорода, а следовательно, и основные атомные орбитали одинаковы, то

$$H_{aa} = H_{bb}; H_{ba} = H_{ab} \text{ и } S_{ba} = S_{ab} = S$$

Если пользоваться нормированными волновыми функциями, то  $S_{aa} = S_{bb} = 1$ . Следовательно, детерминант векового уравнения еще упростится

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ba} - ES \\ H_{ba} - ES & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-21)$$

что ведет к выражению \*

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ba} - SE)^2 = 0 \quad (5-22)$$

Если его преобразовать и решить квадратное уравнение относительно  $E$ , то получатся два корня:

$$E_c = \frac{H_{aa} + H_{ba}}{1 + S} \quad (5-23a)$$

$$E_{ac} = \frac{H_{aa} - H_{ba}}{1 - S} \quad (5-23б)$$

где  $E_c$  и  $E_{ac}$  — энергия симметричного и антисимметричного состояний соответственно.

*Связывающие и разрыхляющие орбитали.* Исходное энергетическое состояние  $1s$  в обоих атомах водорода вырождено, но при соединении атомов в молекулу оно расщепляется на два новых энергетических состояния: одно с более низкой, а другое с более высокой энергией, чем исходное атомное состояние. Схематично это показано на рис. 5-2. По терминологии теории молекулярных орбиталей, орбиталь, которой соответствует меньшая энергия, называется *связывающей*, орбиталь с большей энергией называется *разрыхляющей* \*\*.

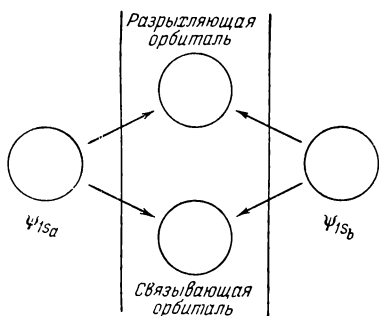


Рис. 5-2. Комбинации двух атомных орбиталей с образованием двух молекулярных орбиталей.

На обеих орбиталях может поместиться по два электрона, но в первую очередь будет заполняться связывающая орбиталь, так как ей соответствует меньшая энергия. Поэтому в молекулярном ионе водорода электрон находится на связывающей орбитали. В более сложных системах заполнение разрыхляющих орбиталей очень важно для определения характера связи.

*Распределение электрона в молекулярном ионе водорода.* Наряду с энергетическими состояниями интересно распределение электрона в молекулярном ионе водорода как в симметричном, так и в антисимметричном состоянии. Из уравнения (5-20) видно, что волновая функция для молекулярного иона водорода имеет вид

$$\Psi_{MO} = a_1\Psi_a + a_2\Psi_b$$

Так как получаются два энергетических состояния, можно сделать вывод, что должны быть и две волновые функции. Это

\* Часто это уравнение дают с другими обозначениями:  $H_{aa} = E_a$ ,  $H_{bb} = E_b$  и  $H_{ab} = \beta$ .

\*\* Обычно разрыхляющие орбитали отмечают знаком \*. (Прим. ред.)



может быть установлено с помощью общего выражения (5-16а), связывающего параметры  $a_1$  и  $a_2$ . В принятых теперь обозначениях это будет

$$(H_{aa} - E) a_1 + (H_{ba} - ES_{ba}) a_2 = 0$$

Для получения решения, соответствующего симметричному состоянию, надо в этом уравнении вместо  $E$  поставить  $E_c$ , а для антисимметричного состояния заменить  $E$  на  $E_{ac}$ . После замены и решения уравнения получится соответственно

$$a_1 = a_2 \text{ и } a_1 = -a_2$$

что приведет к двум волновым функциям:

$$\Psi_c = N_c (\Psi_a + \Psi_b) \quad (5-24a)$$

$$\Psi_{ac} = N_{ac} (\Psi_a - \Psi_b) \quad (5-24b)$$

где  $N$  — нормирующий множитель.

Чтобы получить окончательные волновые функции, необходимо нормировать функции  $\Psi_c$  и  $\Psi_{ac}$ . Покажем это на примере симметричной функции, используя условия нормирования

$$\int \Psi_c^* \Psi_c d\tau = 1$$

или

$$\int N_c^2 (\Psi_a + \Psi_b)^* (\Psi_a + \Psi_b) d\tau = 1$$

После раскрытия скобок получим

$$N_c^2 \left( \int \Psi_a^2 d\tau + 2 \int \Psi_a \Psi_b d\tau + \int \Psi_b^2 d\tau \right) = 1 \quad (5-25)$$

Комплексно-сопряженная форма здесь может быть отброшена, так как и  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  — действительные величины. Если  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  нормированные волновые функции, то

$$\int \Psi_a^2 d\tau = \int \Psi_b^2 d\tau = 1$$

а по определению

$$\int \Psi_a \Psi_b d\tau = S_{ab}$$

тогда уравнение (5-25) примет вид

$$N_c^2 (1 + 2S_{ab} + 1) = 1$$

или

$$N_c = 1/\sqrt{2 + 2S_{ab}} \quad (5-26a)$$

Таким же способом можно показать, что

$$N_{ac} = 1/\sqrt{2 - 2S_{ab}} \quad (5-26b)$$

и получить нормированные волновые функции

$$\Psi_c = (1/\sqrt{2 + 2S_{ab}}) (\Psi_a + \Psi_b) \quad (5-27a)$$

и

$$\Psi_{ac} = (1/\sqrt{2 - 2S_{ab}}) (\Psi_a - \Psi_b) \quad (5-27b)$$

По волновым функциям можно определить распределение электронного заряда в молекуле, а из выражений для энергетических состояний вычислить энергию молекулярных уровней. Рассматривая сначала распределение заряда, можно увидеть, что если  $S_{ab}$  достаточно близко к нулю, то

$$\Psi_c^2 = 1/2 (\Psi_a^2 + \Psi_b^2 + 2\Psi_a\Psi_b) \quad (5-28a)$$

и

$$\Psi_{ac}^2 = 1/2 (\Psi_a^2 + \Psi_b^2 - 2\Psi_a\Psi_b) \quad (5-28б)$$

Отсюда видно, что симметричная функция ведет к увеличению плотности электронного заряда в области перекрывания между

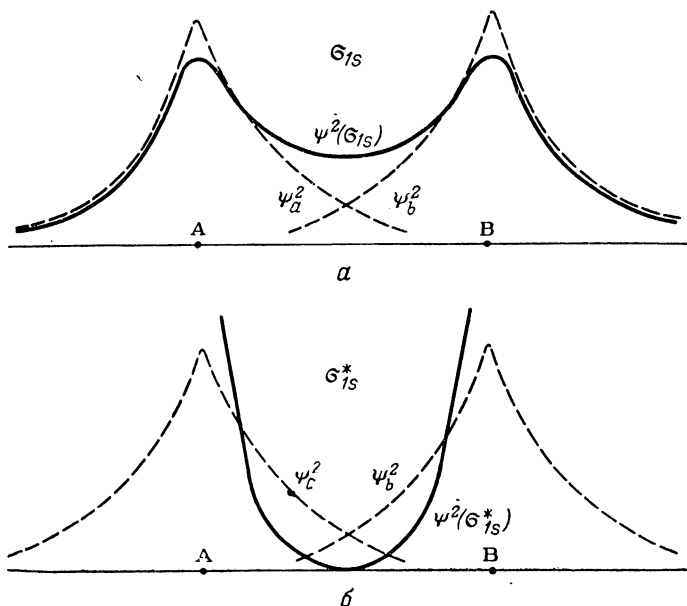


Рис. 5-3. Электронная плотность вдоль ядерной оси для симметричного (а) и антисимметричного (б) состояний молекулярного иона водорода.

двумя атомами по сравнению с тем, что имеет место у индивидуальных атомов, описываемых функциями  $\Psi_a^2$  и  $\Psi_b^2$ . И наоборот, антисимметричная функция ведет к уменьшению плотности заряда. Это изображено графически на рис. 5-3. Пунктирные линии изображают плотность заряда у индивидуальных атомов, удаленных один от другого на бесконечно большое расстояние, а сплошная линия изображает распределение электронного заряда в молекулярном ионе водорода вдоль линии, соединяющей ядра (ядерной оси). Очевидно, что связывающая орбиталь благоприятствует такому распределению заряда, при котором он концентри-

руется между ядрами, в то время как разрыхляющая орбиталь ведет к уменьшению плотности заряда в этой области и к концентрации его около индивидуальных атомных ядер. Так как ковалентная связь возникает при распределении электронного заряда в области связи, то очевидно, что только симметричная функция обуславливает образование устойчивой молекулы.

*Устойчивость молекулярного иона водорода.* Если молекулярный ион водорода является действительно устойчивой частицей, то следует ожидать, что на кривой зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами на каком-то расстоянии окажется минимум. Следует иметь в виду, что будут две кривые потенциальной энергии: одна — для связывающей орбитали и одна — для разрыхляющей.

Как в выражении для  $E_c$ , так и для  $E_{ac}$  будет один и тот же интеграл, но значения энергии будут неодинаковыми вследствие различия знаков в правых частях уравнений (5-23а) и (5-23б). Из уравнений (5-15) видно, что эти интегралы имеют вид

$$H_{aa} = \int \Psi_a \mathcal{H} \Psi_a d\tau; \quad H_{ba} = \int \Psi_b \mathcal{H} \Psi_a d\tau \quad \text{и} \quad S_{ba} = \int \Psi_b \Psi_a d\tau$$

Пользуясь обозначениями рис. 5-4, получим оператор Гамильтона для молекулярного иона водорода

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (5-29)$$

тогда

$$H_{aa} = \int \Psi_{1s_a} \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \Psi_{1s_a} d\tau \quad (5-30)$$

Этот интеграл может быть упрощен, если учесть, что  $(-\hbar^2 \nabla^2 / 8\pi^2 m - e^2/r_a)$  есть оператор Гамильтона для атома водорода с электроном около ядра  $a$ . Так как  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ , оператор Гамильтона для молекулярного иона водорода может быть выражен следующим образом:

$$\mathcal{H} = E_0 - e^2/r_b + e^2/r_{ab} \quad (5-31)$$

где  $E_0$  — энергия основного состояния водородного атома.

Тогда

$$H_{aa} = \int \Psi_{1s_a} (E_0 - e^2/r_b + e^2/r_{ab}) \Psi_{1s_a} d\tau$$

Величины  $E_0$  и  $r_{ab}$  — постоянные и их можно вынести за знак интеграла, после чего получим

$$H_{aa} = E_0 \int \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_a} d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} \int \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_a} d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_b} \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_a} d\tau$$

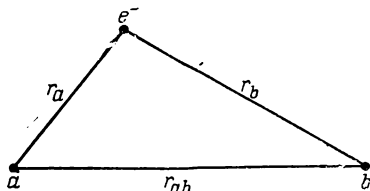


Рис. 5-4. Координаты ядер и электрона в молекулярном ионе водорода.

Так как волновая функция  $1s$  нормирована, то

$$H_{aa} = E_0 + e^2/r_{ab} - I \quad (5-32)$$

где  $I$  обозначает интеграл

$$I = e^2 \int \frac{1}{r_b} \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_a} d\tau \quad (5-33)$$

Вычислить этот интеграл довольно сложно, поэтому решение здесь рассмотрено не будет. Но есть возможность обсудить форму кривой потенциальной энергии и ее вклад в общую энергию системы.

После введения оператора Гамильтона интеграл  $H_{ba}$  станет равным

$$H_{ba} = \int \Psi_{1s_a} (E_0 + e^2/r_{ab} - e^2/r_b) \Psi_{1s_b} d\tau$$

Так же как интеграл  $H_{aa}$  он может быть выражен в виде

$$H_{ba} = E_0 \int \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_b} d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} \int \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_b} d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_b} \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_b} d\tau$$

Поскольку  $\int \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_b} d\tau$  обозначен через  $S_{ab}$ ,  $H_{ba}$  примет вид

$$H_{ba} = E_0 S_{ab} + (e^2/r_{ab}) S_{ab} - K \quad (5-34)$$

где  $K$  обозначает интеграл

$$K = e^2 \int \frac{1}{r_b} \Psi_{1s_a} \Psi_{1s_b} d\tau \quad (5-35)$$

Интеграл  $K$ , как и интеграл  $I$ , трудно вычислить, но полезно знать, как его значение сказывается на энергии молекулы.

Когда значение всех интегралов будет подставлено в уравнение для энергий состояний, для симметричного состояния получится

$$E_c = \frac{H_{aa} + H_{ba}}{1 + S_{ba}} = \frac{E_0 + (e^2/r_{ab}) - I + E_0 S_{ba} + (e^2/r_{ab}) S_{ba} - K}{1 + S_{ba}}$$

или

$$E_c - E_0 = (e^2/r_{ab}) - (I + K)/(1 + S_{ba}) \quad (5-36a)$$

Для антисимметричного состояния соответствующее уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$E_{ac} - E_0 = (e^2/r_{ab}) - (I - K)/(1 - S_{ba}) \quad (5-36b)$$

Хотя расчеты довольно сложны, все же есть возможность оценить зависимость интегралов  $I$  и  $K$  от расстояния между ядрами атомов водорода. Результат может быть изображен посредством кривой потенциальной энергии, как это показано на рис. 5-5. Антисимметричное состояние соответствует неустойчивому энергетическому состоянию, и если электрон будет на антисимметричной орбитали, молекулярный ион водорода будет неустойчивым. С другой стороны, симметричное энергетическое состояние ведет к минимуму потенциальной энергии и поэтому к образованию устойчивой частицы.

С помощью выбранной волновой функции была вычислена наименьшая потенциальная энергия, соответствующая энергии диссоциации, она равна 1,76 эВ. Было вычислено, что равновесное расстояние между ядрами равно 1,32 Å. На опыте найдено, что энергия диссоциации равна 2,79 эВ, а равновесное расстояние — 1,06 Å. Таким образом, расчеты показывают, что молекулярный ион водорода — устойчивая частица, но они показывают также, что принятая волновая функция должна быть исправлена. Первый шаг в этом направлении — введение переменных параметров. Удачной оказалась следующая функция:

$$\Psi_a = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r_a)$$

Если энергию минимизировать по параметру  $\alpha$ , получается несколько лучшее согласие между теорией и опытом, чем с прежней функцией, но все же расхождение есть. Джемс воспользовался функцией

$$\Psi = \exp[-c_1(r_a + r_b)] [1 + c_2(r_a + r_b)^2]$$

и получил очень хорошее согласие данных теории и опыта. Эта функция особенно интересна, так как основана не на методе ЛКАО, т. е. нет необходимости в концепции о резонансе.

## Теория валентных связей

Представление Льюиса о связи, осуществляемой парой электронов, находит квантовомеханическое выражение в теории валентных связей. Как и метод молекулярных орбиталей, теория валентных связей является приближенным методом. Однако ее исходные положения о строении молекулы ближе к обычным представлениям о локализованной химической связи. Согласно этой теории, атомы сохраняют свою индивидуальность, а связи возникают в результате взаимодействия валентных электронов при сближении атомов. Такая точка зрения для качественных объяснений более удобна, чем теория молекулярных орбиталей. Однако метод валентных связей часто требует более сложного математического аппарата, чем теория молекулярных орбиталей, и, кроме того, установить начальную функцию для сложной молекулы не так просто, как в теории молекулярных орбиталей.

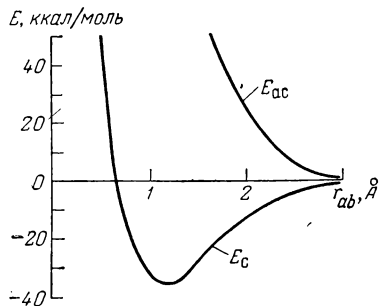


Рис. 5-5. Кривые потенциальной энергии молекулярного иона водорода для симметричного ( $E_c$ ) и антисимметричного ( $E_{ac}$ ) энергетических состояний.

## Молекула водорода

Представление о теории валентных связей до известной степени можно получить при квантовомеханическом рассмотрении молекулы водорода [9]. Эта задача была впервые удачно решена в 1927 г. Гейтлером и Лондоном. Начальная функция, согласно простой теории валентных связей, выглядит несколько иначе, чем в теории молекулярных орбиталей.

Согласно теории молекулярных орбиталей, волновая функция электрона (1) образуется как линейная комбинация  $1s$ -орбиталей водорода, точно так же, как и в случае его молекулярного иона:

$$\Psi_1 = \Psi_a(1) + \Psi_b(1)$$

Но в молекуле водорода есть два электрона, и одноэлектронная волновая функция для второго электрона должна быть

$$\Psi_2 = \Psi_a(2) + \Psi_b(2)$$

Это ведет к пространственной волновой функции

$$\Psi_{\text{МО}} = \Psi_1 \Psi_2 = \{\Psi_a(1) + \Psi_b(1)\} \{\Psi_a(2) + \Psi_b(2)\} \quad (5-37)$$

Как видно, пространственная волновая функция выражена произведением одноэлектронных волновых функций молекулярных орбиталей. Совершенно иное построение волновой функции использовано в методе валентных связей. В этом случае предполагается, что если две независимые системы в отдельности описываются волновыми функциями  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$ , то для сложной системы из них волновая функция будет

$$\Psi_I = \Psi_a \Psi_b \quad (5-38)$$

Следовательно, для молекулы водорода

$$\Psi_I = \Psi_{1s_a}(1) \Psi_{1s_b}(2) \quad (5-39)$$

Эта волновая функция помещает электрон (1) у ядра  $a$  и электрон (2) у ядра  $b$ . Хотя кривая потенциальной энергии, получающаяся с помощью этой волновой функции, имеет минимум, указывая этим на устойчивость молекулы, совпадение с опытом плохое. Гораздо лучшая начальная функция получится, если учесть основной принцип квантовой механики (принцип суперпозиции). В волновой функции  $\Psi_I$  произвольно электрон (1) помещен у ядра  $a$ , а электрон (2) — у ядра  $b$ . Для такого выбора нет основания, и вполне возможно обратное распределение:

$$\Psi_{II} = \Psi_{1s_a}(2) \Psi_{1s_b}(1) \quad (5-40)$$

Это означает, что электроны неразличимы, а при таком условии получается гораздо лучшая исходная функция, что видно на рис. 5-6, где изображены кривые потенциальной энергии для молекулы водорода при различных исходных функциях. Это новое условие может быть введено в полную волновую функцию при ис-

пользовании обычной линейной комбинации, согласно принципу суперпозиции:

$$\Psi_{\text{вс}} = \Psi_{1s_a}(1) \Psi_{1s_b}(2) + \Psi_{1s_a}(2) \Psi_{1s_b}(1) \quad (5-41)$$

*Симметричное и антисимметричное энергетические состояния.* Теперь, когда есть исходная функция, задача становится такой же, как и для молекулярного иона водорода. Пользуясь обозначениями рис. 5-7, получим оператор Гамильтона для молекулы водорода

$$\mathcal{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \quad (5-42)$$

где  $\nabla_1^2$  — оператор Лапласа для электрона (1);  $\nabla_2^2$  — для электрона (2).

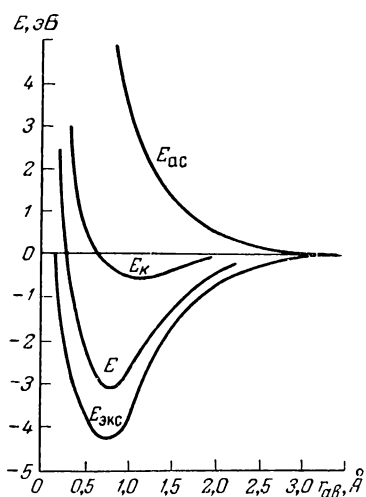


Рис. 5-6. Кривые потенциальной энергии для молекулы водорода:

$E_{ac}$  — для антисимметричного состояния;  $E_k$  — для классического кулоновского взаимодействия;  $E$  — для простой валентной связи;  $E_{экс}$  — экспериментальная кривая.

Волновая функция может быть выражена в общем виде

$$\Psi_{\text{вс}} = a_1 \Psi_I + a_2 \Psi_{II} \quad (5-43)$$

а это приводит к вековому уравнению, которое было рассмотрено для молекулярного иона водорода. Кроме того, получаются также выражения для энергии симметричного и антисимметричного состояний,

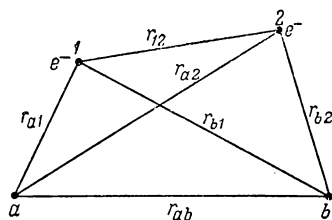


Рис. 5-7. Координаты ядер и электронов в молекуле водорода.

аналогичные выражениям для молекулярного иона водорода

$$E_c = \frac{H_{11} + H_{22}}{1 + S_{12}} \text{ и } E_{ac} = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

Входящие в эти формулы интегралы более сложные, чем интегралы, входящие в формулы для молекулярного иона водорода. Величина  $H_{11}$  может быть выражена следующим образом:

$$H_{11} = \iint \Psi \mathcal{H} \Psi_1 d\tau_1 d\tau_2$$

Двойной интеграл возникает из-за необходимости учета координат и электрона (1), и электрона (2). После введения оператора Гамильтона интеграл принимает вид

$$H_{11} = \int \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \times \\ \times \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Однако

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) \Psi_a(1) = E_0 \Psi_a(1)$$

и

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \Psi_b(2) = E_0 \Psi_b(2)$$

где  $E_0$  — энергия основного состояния водородного атома.

Поэтому интеграл  $H_{11}$  может быть упрощен

$$H_{11} = \int \int \Psi_a(1) \Psi_b(2) \left( 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Так как волновая функция  $1s$  нормирована, то

$$H_{11} = 2E_0 + e^2/r_{ab} + I_1 - 2I_2 \quad (5-44)$$

где

$$I_1 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{12}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-45)$$

Вследствие равноценности обоих электронов

$$I_2 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{a2}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-46a)$$

$$I_2 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{b1}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-46b)$$

Вычисление этих интегралов еще сложнее, чем соответствующих интегралов для молекулярного иона водорода, и здесь не приводится. Рассмотрим лишь основную форму выражения энергии. С помощью тех же доказательств, какие были использованы для  $H_{11}$ , можно показать, что

$$H_{12} = 2E_0 S_{12} + e^2/r_{ab} + K_1 - 2K_2$$

где

$$K_1 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{12}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-47)$$

и вследствие равноценности электронов

$$K_2 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{a1}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-48a)$$

$$K_2 = e^2 \int \int \frac{1}{r_{b2}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-48b)$$



Если эти результаты подставить в выражения для энергии молекулы водорода, то после преобразования получим уравнения, соответствующие симметричному и антисимметричному состояниям:

$$E_c - 2E_0 = \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{I_1 - 2I_2 + K_1 - 2K_2}{1 + S_{12}} \quad (5-49a)$$

и

$$E_{ac} - 2E_0 = \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{I_1 - 2I_2 - K_1 + 2K_2}{1 - S_{12}} \quad (5-49b)$$

Кривые потенциальной энергии, получающиеся для симметричного и антисимметричного состояний, приведены на рис. 5-6. Если принять энергию изолированного атома водорода в основном состоянии за нуль, т. е.  $E_0 = 0$ , то получившиеся кривые потенциальной энергии показывают взаимодействие между двумя атомами водорода, когда они образуют молекулу. Кривая антисимметричного состояния не имеет минимума и характеризует неустойчивое состояние. На кривой же симметричного состояния есть довольно глубокий минимум, указывающий на устойчивость молекулы. Примечательно, что при такой начальной функции минимум потенциальной энергии значительно ближе к экспериментальному, чем минимумы, полученные без учета неразличимости электронов. Надо сказать, что, используя другие волновые функции, можно получить еще лучшее совпадение результатов расчета и опыта.

*Расчет энергии взаимодействия по Гейтлеру и Лондону.* Признание неразличимости электронов в молекуле водорода равноценно признанию существования двух структур

$$H_a(1)H_b(2) \text{ и } H_a(2)H_b(1)$$

Так как оба изолированных атома водорода одинаковы, то и волновые функции и энергии структур I и II одинаковы. Чтобы оценить значение неразличимости обоих электронов, необходимо рассмотреть энергию молекулы с помощью одной или другой из этих структур.

Если, например, принять структуру I, то можно написать соответствующую волновую функцию

$$\Psi_I = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$$

и энергия системы будет

$$E = \frac{\int \Psi \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi_a(1)\Psi_b(2) \mathcal{H} \Psi_a(1)\Psi_b(2) d\tau}{\int \Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_a(1)\Psi_b(2) d\tau}$$

или просто  $E_k = H_{11}/S_{11}$ .

Это выражение можно еще упростить, используя нормированную  $1s$ -волновую функцию, тогда  $S_{11} = 1$  и

$$E_K = H_{11} \quad (5-50)$$

В соответствии с уравнением (5-44) можно написать, что

$$E_K = 2E_0 + e^2/r_{ab} + I_1 - 2I_2 \quad (5-51)$$

Энергия взаимодействия между двумя атомами может быть определена, если приравнять энергию изолированных атомов нулю. Получившаяся кривая потенциальной энергии показывает уменьшение энергии системы по сравнению с энергией изолированных атомов вследствие сближения атомов водорода. Если на кривой потенциальной энергии имеется минимум, значит теория предсказывает существование устойчивой молекулы.

На кривой  $E_K$  (рис. 5-6) виден небольшой минимум, что указывает на устойчивость молекулы, но вычисленное значение энергии составляет всего около 0,1 экспериментального значения. Если разобрать отдельные члены выражения для энергии, можно сделать вывод, что  $E_K$  по существу является энергией классического кулоновского взаимодействия между двумя атомами водорода. Интеграл  $I_1$  представляет собой величину

$$I_1 = e^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

где  $e^2/r_{12}$  — энергия электростатического отталкивания между двумя зарядами;  $\Psi_a^2(1)$  и  $\Psi_b^2(2)$  — плотности вероятностей распределения электронов (1) и (2).

Можно сделать заключение, что  $I_1$  характеризует электростатическое отталкивание между электронными облаками (1) и (2). Интеграл  $I_2$  имеет вид

$$\begin{aligned} I^2 &= e^2 \iint \frac{1}{r_{a2}} \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= e^2 \iint \frac{1}{r_{b1}} \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Его можно преобразовать к виду

$$I_2 = e^2 \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_b^2(2) d\tau_2 = e^2 \int \frac{1}{r_{b1}} \Psi_a^2(1) d\tau_1$$

Он отражает энергию притяжения между электроном одного атома и ядром другого атома, например между положительным зарядом ядра  $b$  и отрицательным зарядом электронного облака вокруг ядра  $a$ .

Наконец  $e^2/r_{ab}$  выражает энергию отталкивания между двумя положительно заряженными ядрами. Таким образом, имеются два члена, обозначающих электростатическое отталкивание,  $-e^2/r_{ab}$  и  $I_1$ , и один член, характеризующий электростатическое притяжение,  $-2I_2$ .

Надо отметить, что вычисленная устойчивость молекулы водорода не так велика, как показывает опыт.

*Резонанс.* Признав существование двух структур I и II, следует ввести новую волновую функцию. Энергия диссоциации, вычисленная с использованием этой новой функции, составляет уже 70% от экспериментального значения. Если иметь в виду, что энергия диссоциации, вычисленная на основе простого электростатического взаимодействия, равна всего 10% от экспериментального значения, то можно понять, почему новый результат рассматривают как достижение квантовомеханического метода.

В теории валентных связей эффект сосуществования двух или нескольких структур называют *резонансом*. Пусть электрон (1) в данный момент находится около атома  $a$ , а электрон (2) около атома  $b$ , а в следующий момент они находятся в противоположном положении. Тогда электроны можно рассматривать как «резонирующие» между двумя структурами. Однако в настоящее время такая точка зрения не принята. Более правильно считать, что истинное состояние системы не соответствует ни структуре I, ни структуре II, но представляет собой нечто среднее, совмещающее характеры каждой из независимых структур. Тогда строят волновую функцию для описания истинной структуры, вводя общие черты, характерные для каждой из индивидуальных структур. С помощью этой новой функции описывают более устойчивое состояние, чем с помощью функций, описывающих каждую отдельную структуру, разность соответствующих энергий называют энергией резонанса.

Важно отдавать себе отчет в том, что резонанс в некотором смысле фиктивное понятие. Оно возникает как следствие построения начальной волновой функции, и его существование есть продукт квантовомеханической модели, использованной для описания системы. Поскольку применяют теорию валентных связей, постольку существует и представление о резонансе, так как оно лежит в основе этой теории. Однако для другой, не менее хорошей модели, оно не будет иметь смысла, а следовательно, не будет иметь право на существование. То же самое относится, разумеется, и к некоторым другим научным концепциям. В теории валентных связей резонанс существует, и можно считать себя вправе говорить о нем как о существующем. Но в свете других моделей можно отрицать его существование.

*Вклад ионности.* Исходную волновую функцию можно улучшить, допустив, что к общей волновой функции молекулы водорода прибавляются еще функции двух дополнительных структур. Это ионные структуры



в которых оба электрона расположены или около атома  $a$ , или около атома  $b$ . Очевидно, что эти структуры не равноценны гомео-

полярным структурам I и II. Следовательно, полная волновая функция может быть выражена

$$\Psi_{\text{вс}} = a\Psi_{\text{I}} + a\Psi_{\text{II}} + b\Psi_{\text{III}} + b\Psi_{\text{IV}} = a\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \\ + a\Psi_a(2)\Psi_b(1) + b\Psi_a(1)\Psi_a(2) + b\Psi_b(1)\Psi_b(2)$$

Как видно, оба гомеопольярных члена имеют одинаковое значение, как и оба ионных члена. Если атомы разные, этого не будет, и в общем случае можно считать, что

$$\Psi_{\text{вс}} = a\Psi_{\text{I}} + b\Psi_{\text{II}} + c\Psi_{\text{III}} + d\Psi_{\text{IV}} + \dots \quad (5-52)$$

Значения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и т. д. могут быть найдены посредством минимизации энергии системы по каждому параметру. Подобный расчет для молекулы водорода показывает, что связь имеет на 17% ионный характер. Надо заметить, что по теории молекулярных орбиталей и простая волновая функция для водородной молекулы содержит ионные члены, соответствующие структурам III и IV, но им придан такой же вес, как и гомеопольярным структурам. Это можно увидеть, раскрыв уравнение волновой функции (5-37):

$$\Psi_{\text{МО}} = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1) + \Psi_a(1)\Psi_a(2) + \Psi_b(1)\Psi_b(2)$$

Таким образом, теория молекулярных орбиталей придает слишком большое значение ионным членам. Это можно исправить, введя произвольные параметры, для того чтобы разные члены получили соответствующий вес.

Помимо учета резонанса волновую функцию в методе валентной связи можно дополнительно улучшить введением других параметров, обычно связанных с теми или другими физическими характеристиками молекулярной структуры. Например, можно выразить волновую функцию  $1s$  не через  $\Psi = (1/\pi a_0^3)^{1/2} \exp \times \times (-r/a_0)$ , а через  $\Psi = (1/\pi \alpha_0^3)^{1/2} \exp (-\alpha r/a_0)$ . Параметр  $\alpha$  может быть потом использован для минимизации энергии; введение его обусловлено сжатием орбиталей электрона вследствие притяжения двумя ядрами. Необходимости в обосновании введения параметра  $\alpha$  нет. Чем больше параметров введено в начальную функцию, тем лучше она будет соответствовать опыту, если не обращать внимания на затруднения при решении окончательных уравнений. Действительно, Джемсом и Кулиджем было получено весьма точное согласие между теорией и опытом с помощью волновой функции с 13 параметрами [10].

### *Двухатомные молекулы*

При построении одноэлектронной молекулярной орбитали для молекулы водорода надо использовать линейную комбинацию атомных  $1s$ -орбиталей изолированных атомов водорода. В этом случае атомы одинаковы и основные состояния их также одинаковы. Если молекула образована двумя разными атомами, то при

образовании связи не всегда будут участвовать одинаковые орбитали обоих атомов. Например, в молекуле HCl у атома водорода в образовании связи будет участвовать орбиталь  $1s$ , а у атома хлора  $1s$ -орбиталь никакого участия в образовании связи не принимает. Это обстоятельство заставляет обратить внимание на важное условие при образовании связи: для того чтобы две орбитали могли образовать прочную молекулярную орбиталь, необходимо, чтобы соответствующие им энергии имели сравнимые значения.

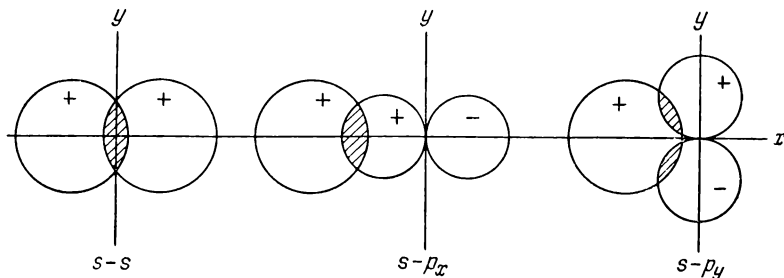


Рис. 5-8. Перекрывание  $s$ - и  $p$ -орбиталей.

В приведенном примере  $1s$ -орбитали атома хлора соответствует гораздо меньшая энергия, чем  $1s$ -орбитали атома водорода, поэтому они комбинироваться не будут. Необходимо также учитывать степень перекрывания между комбинирующимися орбиталями, хотя само по себе перекрывание является недостаточным критерием для образования связи, тем не менее оно важно. Математически перекрывание выражается посредством интеграла перекрывания или ортогональности  $S_{ab} = \int \Psi_a \Psi_b d\tau$ . Если значение  $S_{ab}$  велико, то и перекрывание орбиталей  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  велико. Особую важность имеет перекрывание в направлении связи.

Необходимо учитывать и симметрию комбинирующихся орбиталей. Известно, что  $p$ -орбиталь имеет положительную и отрицательную области, в то время как  $1s$ -орбиталь всегда положительна. Однако, как видно из рис. 5-8, две  $s$ -орбитали перекрываются по существу так же, как  $s$ - и  $p_x$ -орбитали. Очевидно, что симметрия  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталей мешает существенному перекрыванию с  $s$ -орбиталью. В этом случае, как видно, с  $s$ -орбиталью перекрываются обе области орбитали  $p_y$  (и положительная, и отрицательная) и каждая уничтожает действие другой. Орбиталь  $p_z$  дает такой же результат, как и  $p_y$ , т. е., как и в отсутствие перекрывания,  $S_{ab} = 0$ . Таким образом, при построении волновых функций молекулярных орбиталей нужно учитывать *относительные энергии, степень перекрывания и симметрию комбинирующихся орбиталей*.

Если двухатомная молекула образована одинаковыми ядрами, можно представить молекулярные орбитали состоящими из инди-

видуальных атомных орбиталей. Как видно из рис. 5-9, для  $s$ - и  $p$ -орбиталей возможно образование двух различных типов молекулярных орбиталей. Атомные орбитали комбинируются с образованием двух молекулярных орбиталей — связывающей и разрыхляющей, соответствующих симметричной и антисимметричной функциям. Молекулярные орбитали, образованные из  $1s$ -атомных орбиталей, имеют цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов А и В. Такие связи называют  $\sigma$ -связями. При комбинации двух  $p_x$ -орбиталей или  $p_x$ - и  $s$ -орбиталей также образуются  $\sigma$ -связи. Наоборот,  $p_y$ -орбитали, как показано на рис. 5-9, имеют совсем другую симметрию относительно оси связи. Такие связи называют  $\pi$ -связями и, так как они образуются при перекрывании  $p_y$  и  $p_z$ -атомных орбиталей, их обозначают соответственно  $\pi_y$ - или  $\pi_z$ -связями.

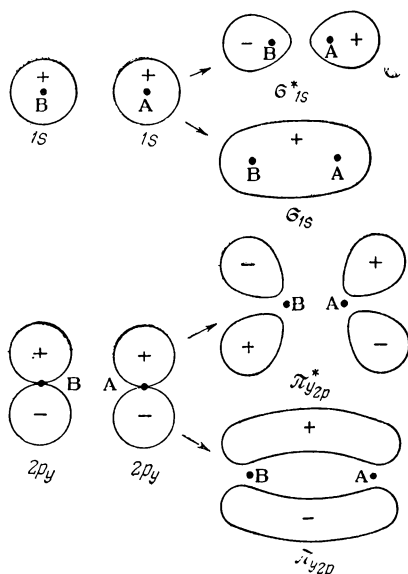


Рис. 5-9. Образование молекулярных  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей из атомных орбиталей.

Необходимо различать связывающие и разрыхляющие орбитали. Это можно сделать путем обозначения разрыхляющей  $\sigma$ -орбитали через  $\sigma^*$ , а разрыхляющей  $\pi$ -орбитали через  $\pi^*$ . Такие же обозначения применяются для  $\sigma$ -орбиталей, которые получаются при перекрывании атомных  $d$ -орбиталей, и т. д.

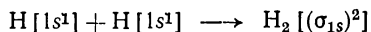
Так же как существует порядок заполнения атомных орбиталей, существует и порядок заполнения молекулярных орбиталей. Теоретически этот порядок строго не обоснован вследствие сложности расчета, но на основании спектроскопических наблюдений было установлено, что при образовании двухатомных молекул с одинаковыми ядрами для элементов первых трех периодов справедлив в общем случае следующий порядок заполнения молекулярных орбиталей:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{y2p} = \pi_{z2p} < \sigma_{2p} < \pi_{y2p}^* = \pi_{z2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

(при условии обмена местами  $\pi_{2p}$  и  $\sigma_{2p}$  у наиболее тяжелых элементов).

На основании этого порядка заполнения орбиталей рассмотрим образование двухатомных молекул для указанных элементов. Так как на каждую молекулярную орбиталь можно поместить два электрона, образование молекулы водорода можно изобразить

так:



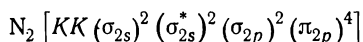
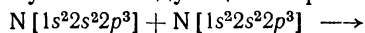
Таким образом, в молекуле водорода два электрона находятся на связывающей  $\sigma_{1s}$ -орбитали, образованной из атомных  $1s$ -орбиталей изолированных атомов. Следовательно, получившаяся молекула будет устойчива. Молекулярный ион водорода также будет устойчивым, его конфигурация имеет вид  $\text{H}_2^+[(\sigma_{1s})]$ , а один электрон на связывающей орбитали должен обусловить устойчивость частицы.

Следующая гомонуклеарная двухатомная молекула —  $\text{He}_2$ , в ней имеются четыре электрона и заполнение орбиталей может быть изображено так:



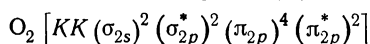
В этом случае два электрона расположены на связывающей и два на разрыхляющей орбиталях. Последние электроны сводят на нет связывающее действие первых двух электронов, и поэтому молекула  $\text{He}_2$  не может быть устойчивой. Однако молекулярный ион  $\text{He}_2^+$  был обнаружен, его устойчивость можно объяснить тем, что связывающих электронов больше, чем разрыхляющих.

Особый интерес представляют молекулы азота и кислорода. У азота связи образуются следующим образом:



Здесь через  $KK$  обозначены заполненные орбитали  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ , а через  $(\pi_{2p})^4$  — заполненные  $\pi_{y_{2p}}$ - и  $\pi_{z_{2p}}$ -орбитали. В молекуле азота шесть связывающих электронов расположены на трех молекулярных орбиталях, что можно рассматривать как тройную связь, образованную одной  $\sigma$ - и двумя  $\pi$ -связями. Интересно посмотреть на образование и заселенность орбиталей этой молекулы. Как видно на рис. 5-10, связь обусловлена  $\sigma_{2p}$ - и двумя одинаковыми связывающими  $\pi$ -орбиталями.

Молекула кислорода обладает необычным свойством, она парамагнитна в своем основном состоянии, и никакая теория валентности не может это объяснить. Рассмотрим образование связей в этой молекуле:



По два электрона должны идти на разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь, обуславливая тем самым двойную связь. Но если посмотреть на рис. 5-11, то видно, что вместо образования пары электроны могут разместиться, согласно правилу Хунда, на двух разных разрыхляющих орбиталях с одинаковой энергией. Это не меняет характера двойной связи, но в молекуле оказываются два неспаренных электрона, чем и объясняется парамагнетизм молекулы кислорода.

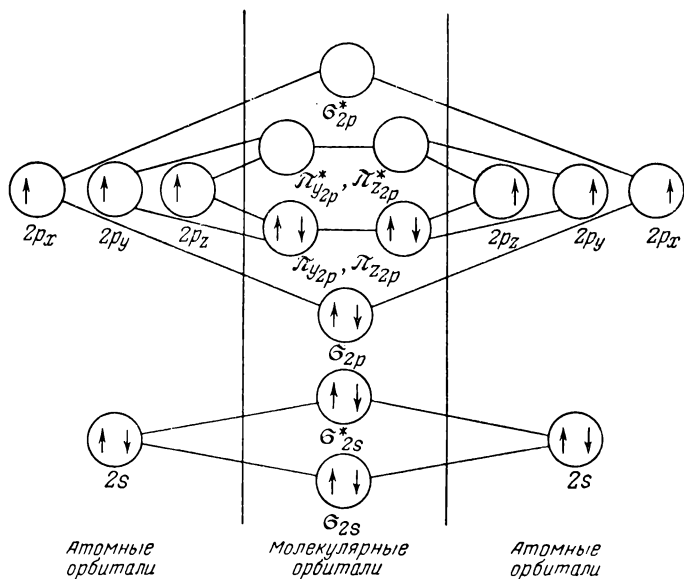


Рис. 5-10. Молекулярные орбитали и их заселенность в молекуле азота.

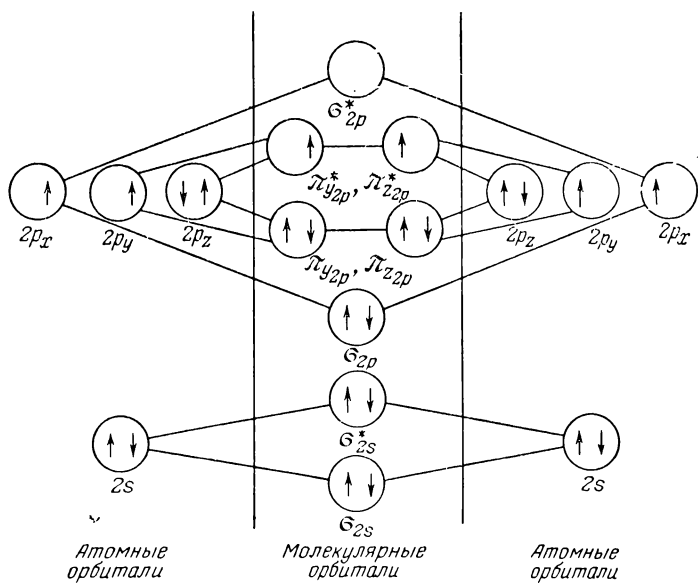


Рис. 5-11. Молекулярные орбитали и их заселенность в молекуле кислорода.



## Направленные связи

Одним из наиболее выдающихся достижений квантовомеханического подхода к строению молекулы было успешное исследование молекулярной геометрии. Рассматривая связи между атомами в молекуле как результат перекрывания атомных орбиталей, следует ожидать от молекулы определенной пространственной структуры. Существует много различных путей объяснения строения молекулы. Стереохимический метод, описываемый в гл. 7, отличается от излагаемого здесь, но использование понятия локализованных атомных орбиталей в теории валентных связей оказалось настолько удачным, что есть смысл это обсудить.

Согласно теории валентных связей, ковалентную связь можно представить как результат спаривания двух электронов на атомных орбиталях двух разных атомов. Связь должна располагаться в направлении перекрывания атомных орбиталей. Наиболее прочная связь образуется в том месте, где возможно наибольшее перекрывание двух орбиталей. В качестве примера рассмотрим молекулу воды. В образовании связи участвуют  $1s$ -орбитали двух атомов водо-

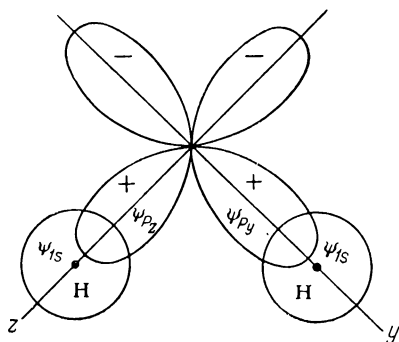


Рис. 5-12. Перекрывание связывающих орбиталей в молекуле воды.

рода. У кислородного атома электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$  и так как считается, что связь образуется посредством спаривания электронов, то, по-видимому, будут спариваться  $p_y$ - и  $p_z$ -электроны. На рис. 5-12 показана  $yz$  плоскость молекулы воды, орбитали  $p_y$  и  $p_z$  расположены в этой плоскости взаимно перпендикулярно. Для получения возможно большего перекрывания между  $1s$ -орбиталями атомов водорода и  $p_y$  и  $p_z$ -орбиталями атома кислорода необходимо, чтобы атомы водорода подошли к атомам кислорода вдоль осей  $y$  и  $z$ . Это дает показанное на рисунке перекрывание, а угол  $\text{НОН}$  должен быть равен примерно  $90^\circ$ . На самом деле этот угол равен  $104^\circ 31'$ ; такое отклонение от  $90^\circ$  может быть вызвано отталкиванием между двумя атомами водорода, а также некоторым участием в связи  $2s$ -электронов атома кислорода. Далее будет видно, что связь можно рассматривать как гибридную  $sp^3$ -связь.

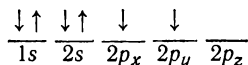
Такую же структуру, как у воды, можно ожидать у  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Действительно, сходство между теорией и опытом для этих молекул вполне хорошее: угол  $\text{НХН}$  для  $\text{H}_2\text{S}$  найден равным  $92,2^\circ$ , для  $\text{H}_2\text{Se}$  —  $91,0^\circ$  и для  $\text{H}_2\text{Te}$  —  $89,5^\circ$ .

Такие же общие рассуждения можно применить к ряду других соединений:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  и  $\text{SbH}_3$ . В этом случае в образовании связей участвуют все три  $p$ -орбитали и углы НХН должны быть также  $90^\circ$ . На опыте углы соответственно равны  $107,3^\circ$ ,  $93,3^\circ$ ,  $91,8^\circ$  и  $91,3^\circ$ . Отклонение от теории можно объяснить как по теории валентных связей, так и с помощью различных теоретических моделей.

Из этих простых примеров видно, что представление о перекрывании атомных орбиталей является основой для определения молекулярной геометрии.

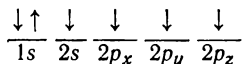
### Гибридизация

Хотя простое объяснение, основанное на перекрывании  $s$ - и  $p$ -орбиталей, вполне подходит для интерпретации структуры многих молекул, оно совершенно неприменимо для соединений углерода. В атоме углерода наблюдается следующая заселенность атомных орбиталей:



На основании такой конфигурации можно ожидать образования молекулы, подобной воде, в которой атом углерода имел бы валентность 2 с взаимно перпендикулярными связями. Этого у атома углерода не наблюдается, его четырехвалентность и тетраэдрическая структура хорошо известны.

Четырехвалентность углерода можно объяснить тем, что один из  $2s$ -электронов возбуждается при переходе на пустую  $2p_z$ -орбиталь с образованием конфигурации



Согласно теории валентных связей, такая конфигурация предсказывает, что в молекуле, например,  $\text{CH}_4$ , три атома водорода энергетически эквивалентны и их связи взаимно перпендикулярны, а четвертый атом водорода удерживается более слабой связью и находится под углом  $125^\circ$  к остальным связям. Однако в действительности все четыре связи углерода в органических молекулах эквивалентны, т. е. наблюдается противоречие. Вопреки кажущимся трудностям, задача может быть решена с помощью теории валентных связей [11]. В предыдущем изложении теории валентных связей было показано, что волновая функция улучшается при переходе к линейным комбинациям нескольких подходящих функций, описывающих различные представления, или резонансные структуры системы. Аналогично можно предположить, что истинные волновые функции четырех связей углерода должны быть представлены как комбинация функций  $s$ - и  $p$ -орбиталей, участвующих в образовании связей. Самой лучшей ком-

бинацией будет та, которая соответствует наиболее прочной связи. Однако не совсем ясно, чем измерять силу связи. Кажется разумным принять, что наиболее прочной будет связь, допускающая наибольшее возможное перекрывание между связывающими орбиталями. Это условие называют *критерием наибольшего перекрывания*, и оно является основой при рассмотрении направленных связей на основании теории валентных связей.

*sp<sup>3</sup>-Гибридизация.* При построении гибридных орбиталей важно, чтобы радиальные составляющие орбиталей данного электронного уровня были приблизительно одинаковыми. Это можно видеть при сравнении радиальных составляющих 2s- и 2p-орбиталей, показанных на рис. 2-7. На основании этого допускают, что гибридная орбиталь может быть построена из угловых составляющих индивидуальных волновых функций. Например, для четырехвалентного атома углерода это будут четыре связи, описываемые волновыми функциями вида

$$\Psi_i = a_i\Psi_S + b_i\Psi_{p_x} + c_i\Psi_{p_y} + d_i\Psi_{p_z} \quad (5-53)$$

где  $\Psi_i$  — чисто угловая составляющая волновой функции.

Если ограничиться нормированными функциями, то

$$\int \Psi_i \Psi_i^* d\tau = 1.$$

Беря теперь, ради простоты, s-орбиталь, для которой характерно сферическое распределение заряда, и вводя для сферы элемент объема, получим

$$\iiint \Psi_i^* \Psi_i r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr = 1.$$

Поскольку, как было принято, радиальная часть волновой функции должна быть постоянна для всех орбиталей валентного уровня, надо обратиться к угловой части волновой функции. Интегрирование угловой части волновой функции приводит к результату

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi$$

На основании этого можно сказать, что угловая часть волновой функции нормирована до  $4\pi$ .

Так как радиальные составляющие волновых функций не принимаются во внимание, индивидуальные угловые составляющие волновых функций теперь могут быть выражены посредством сферических гармоник, как показано в табл. 2-5. Заметим, что  $\Psi_S = 1/\sqrt{4\pi}$ , а все p-орбитали содержат множитель  $\sqrt{3/4\pi}$ . Для простоты  $\Psi_S$  принимают за единицу и все функции нормируются к  $4\pi$ . Отсюда получают следующие уравнения для индивидуальных угловых составляющих волновых функций:

$$\Psi_S = 1 \quad (5-54a)$$

$$\Psi_{p_x} = \sqrt{3} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (5-54b)$$

$$\Psi_{p_y} = \sqrt{3} \sin \vartheta \sin \varphi \quad (5-54b)$$

$$\Psi_{p_z} = \sqrt{3} \cos \vartheta \quad (5-54r)$$

Вследствие ортогональности различных атомных орбиталей на коэффициенты в уравнении (5-53) накладывается ограничение

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1 \quad (5-55)$$

Для определения угловых соотношений между связями удобно принять направление первой связи вдоль одной из осей, например оси  $x$ . Тогда орбитали  $p_y$  и  $p_z$  не будут участвовать в этой связи, следовательно,  $c_i$  и  $d_i$  будут равны нулю:

$$\Psi_1 = a_1 \Psi_S + b_1 \Psi_{p_x} \quad (5-56)$$

Так как  $a_1^2 + b_1^2 = 1$ , то  $\Psi_1 = a_1 \Psi_S + \sqrt{1 - a_1^2} \Psi_{p_x}$ . Если в последнее уравнение подставить значения волновых функций при условии  $\Psi_S = 1$ , то получим

$$\Psi_1 = a_1 + \sqrt{1 - a_1^2} \cdot \sqrt{3} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (5-57)$$

Применяя принцип наибольшего перекрывания, выберем параметр  $a_1$  так, чтобы функция  $\Psi_1$  была как можно большей в направлении связи. Это основано на предположении, что чем больше протяженность орбитали в пространстве, тем более прочную связь она может образовать. Величина  $\Psi_1$  вдоль оси  $x$  равна  $\Psi_1 = a_1 + \sqrt{3} \cdot \sqrt{1 - a_1^2}$ , так как произведение  $\sin \vartheta \cos \varphi = 1$  при  $\vartheta = \pi/2$  и  $\varphi = 0$ . Это и будет наибольшей возможной величиной для данного члена. Если последнее уравнение продифференцировать по  $a_1$  и приравнять результат нулю, получим

$$1 - a_1 \sqrt{3} (1 - a_1^2)^{-1/2} = 0 \quad (5-58)$$

откуда

$$a_1 = 1/2 \text{ и } b_1 = \sqrt{3}/2$$

Тогда значение волновой функции для первой гибридной связи [из ур. (5-57)] будет следующим:

$$\Psi_1 = 1/2 + (\sqrt{3}/2) \sqrt{3} \sin \vartheta \cos \varphi$$

а в орбитальных символах

$$\Psi_1 = 1/2 \Psi_S + (\sqrt{3}/2) \Psi_{p_x} \quad (5-59)$$

Выше  $\Psi_S$  была приравнена единице, в результате для  $p$ -орбитали приняли выражение, указанное в уравнениях (5-54). Если положить  $\sin \vartheta$  и  $\cos \varphi$  равными единице и тем самым оценить наибольшее значение  $p$ -орбитали, то получится 1,732. Это показывает, что  $p$ -орбиталь способна к более сильному перекрыванию, чем чистая  $s$ -орбиталь, и, следовательно, должна давать более прочную связь. На том же основании можно определить максимальное значение  $\Psi_1$ . Считая  $\sin \vartheta$  и  $\cos \varphi$  равными единице, для  $\Psi_1$  в направлении связи получим значение 2. Это существенно больше, чем для

чистых  $s$ - и  $p$ -орбиталей, и поэтому можно ожидать, что гибридные связи будут более прочными, чем чистые  $s$ - или  $p$ -связи.

Образование гибридной связи показано графически на рис. 5-13.  $s$ -Орбиталь имеет только положительный знак, а  $p$ -орбиталь имеет положительную и отрицательную части. Положительная часть комбинируется с  $s$ -орбиталью, а отрицательная уменьшается вследствие слияния.

Для второй гибридной связи можно выбрать плоскость  $xz$ . В этом случае не будет участвовать орбиталь  $p_y$ , и новая волновая функция будет

$$\Psi_2 = a_2\Psi_s + b_2\Psi_{p_x} + d_2\Psi_{p_z} \quad (5-60)$$

Из рис. 2-4 видно, что если орбиталь лежит в плоскости  $xz$ , угол  $\varphi$  будет равен  $0^\circ$  или  $180^\circ$ . Углу  $\varphi = 0$  соответствует область

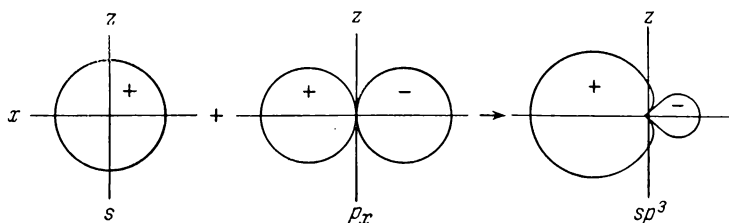


Рис. 5-13. Образование и конфигурация  $sp^3$ -гибридных орбиталей.

$\Psi_1$ , поэтому  $\Psi_2$  будет иметь максимум при  $\varphi = 180^\circ$ , тогда  $\cos \varphi$  будет равен  $-1$ . Учитывая это и подставляя выражение для волновой функции в уравнение (5-60), получим

$$\Psi_2 = a_2 - b_2\sqrt{3}\sin\vartheta + d_2\sqrt{3}\cos\vartheta$$

Это уравнение можно выразить через параметр  $b_2$  и угол  $\vartheta$ , используя соотношения

$$a_2^2 + b_2^2 + d_2^2 = 1 \text{ и } a_1a_2 + b_1b_2 = 0$$

Второе уравнение получается из условия ортогональности. Так как  $d_1$  равно нулю, в последнем соотношении отсутствует произведение  $d_1d_2$ . Зная величины  $a_1$  и  $b_1$ , можно выразить  $a_2$  и  $d_2$  через  $b_2$ :

$$a_2 = -(b_1/a_1)b_2 = -\frac{\sqrt{3}/2}{1/2}b_2 = -\sqrt{3}b_2$$

и

$$d_2 = \pm \sqrt{1 - a_2^2 - b_2^2} = \pm \sqrt{1 - 3b_2^2 - b_2^2} = \pm \sqrt{1 - 4b_2^2}$$

Какой знак выбрать для  $|d_2|$  несущественно, поэтому ради удобства принимают положительный знак. Теперь можно выразить  $\Psi_2$ :

$$\Psi_2 = -b_2\sqrt{3}(1 + \sin\vartheta) + \sqrt{3(1 - 4b_2^2)}\cos\vartheta \quad (5-61)$$

Так же как и для первой гибридной орбитали, чтобы определить параметр  $b_2$ , необходимо найти максимальное значение  $\Psi_2$  в направлении связи. Однако в этом случае переменным является также угол  $\vartheta$ , он и определяет направление связи. Следовательно, надо искать максимум функций как в отношении  $b_2$ , так и для  $\vartheta$ . Это приводит к двум уравнениям, которые могут быть решены одновременно. Первое из них получается путем дифференцирования  $\Psi_2$  по  $b_2$  и приравниванием производной нулю

$$(\partial\Psi/\partial b_2)_{\vartheta} = -V\bar{3}(1 + \sin \vartheta) + (1/2)(3 - 12b_2^2)^{-1/2}(-24b_2)\cos \vartheta = 0$$

или

$$-V\bar{3}(1 + \sin \vartheta) - \frac{12b_2}{\sqrt{3 - 12b_2^2}} \cos \vartheta = 0 \quad (5-62)$$

Аналогично

$$(\partial\Psi/\partial \vartheta)_{b_2} = -b_2 V\bar{3} \cos \vartheta - \sqrt{3 - 12b_2^2} \sin \vartheta = 0$$

или

$$-b_2 V\bar{3} \cos \vartheta - \sqrt{3 - 12b_2^2} \sin \vartheta = 0 \quad (5-63)$$

Из этих двух уравнений можно определить угол  $\vartheta$  и параметр  $b_2$ . Если произвести преобразования

$$-12b_2/\sqrt{3 - 12b_2^2} = V\bar{3}(1 + \sin \vartheta)/\cos \vartheta$$

и

$$-V\bar{3}b_2/\sqrt{3 - 12b_2^2} = \sin \vartheta/\cos \vartheta$$

то получим

$$12 \sin \vartheta / V\bar{3} \cos \vartheta = V\bar{3}(1 + \sin \vartheta)/\cos \vartheta$$

Это уравнение дает возможность определить  $\sin \vartheta$ , который оказывается равным  $1/3$ . Если известен  $\vartheta$ , то легко определить и параметр  $b_2$ ; он равен  $-1/2 \sqrt{3}$ . Когда эти два уравнения решены, можно вычислить новую гибридную орбиталь и найти ее угол по отношению к первой гибридной орбитали. Согласно уравнению (5-61), значение ее равно

$$\Psi_2 = -\left(-\frac{1}{2V\bar{3}}\right)V\bar{3}\left(1 + \frac{1}{3}\right) + \sqrt{3 - 12\left(\frac{1}{2V\bar{3}}\right)^2}\left(\frac{2V\bar{2}}{3}\right) = 2$$

Получилась та же величина, что и для  $\Psi_1$ , значит обе связи одинаковы по прочности.

Что касается угла  $\vartheta$ , то для  $\sin \vartheta = 1/3$   $\vartheta_{\text{макс}}$  будет равен  $19^\circ 28'$  или  $160^\circ 32'$ . Первая величина соответствует положительному знаку при  $d_2$ . Так как необходимо, чтобы угол  $\varphi$  был равен  $180^\circ$ , очевидно, что по отношению к первой связи угол  $\vartheta$  будет  $90^\circ + 19^\circ 28' = 109^\circ 28'$ .

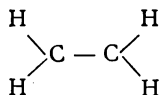
Подобными расчетами можно определить углы и величины остальных двух связей. В общем виде волновые функции четырех орбиталей будут следующими:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{2} \Psi_S + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{p_x} \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2} \Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{p_x} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Psi_{p_z} \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} \Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{p_z} \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} \Psi_S - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{p_z}\end{aligned}$$

Все углы равны  $109^\circ 28'$ , а относительные значения связей — 2. В молекуле метана, как известно, все четыре связи равноценны и углы HCH равны  $109^\circ 28'$ .

Таким образом, теория валентных связей оказалась в состоянии дать удовлетворительное объяснение тетраэдрической структуры атома углерода. Тетраэдрические гибридные связи образуются из одной *s*- и трех *p*-орбиталей, поэтому их называют *sp*<sup>3</sup>-гибридными.

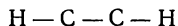
*sp*<sup>2</sup>- и *sp*-Гибридизации. Структуры с двойной связью объясняют образованием *sp*<sup>2</sup>-гибридных орбиталей. Скелетную структуру молекулы этилена можно схематично изобразить



Как видно, у каждого атома углерода есть три  $\sigma$ -связи. Они получаются из 2*s*- и двух 2*p*-электронов атома углерода в результате *sp*<sup>2</sup>-гибридизации. При гибридизации этих трех орбиталей получаются три равноценные связи, лежащие в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Это вполне согласуется с опытом [2]. Далее, величина этих связей (если величину *s*-орбитали принять за единицу) равна 1,991, что меньше, чем для *sp*<sup>3</sup>-гибридной орбитали, но значительно больше, чем для чистых *s*- или *p*-орбиталей.

Двойной связи углерод—углерод соответствует перекрывание *p*-орбиталей, занятых неиспользованными третьими 2*p*-электронами. Это показано на рис. 5-14. Перекрывание *sp*<sup>2</sup>-гибридных орбиталей ведет к образованию  $\sigma$ -связей, а перекрывание *p*-орбиталей — к образованию  $\pi$ -связи. Рисунок показывает, почему вокруг двойной связи затруднено вращение: чтобы один из атомов углерода вращался вокруг оси, соединяющей центры двух атомов углерода, необходимо нарушить перекрывание  $\pi$ -орбиталей.

Наконец, для ацетиленового типа связи скелетная структура будет



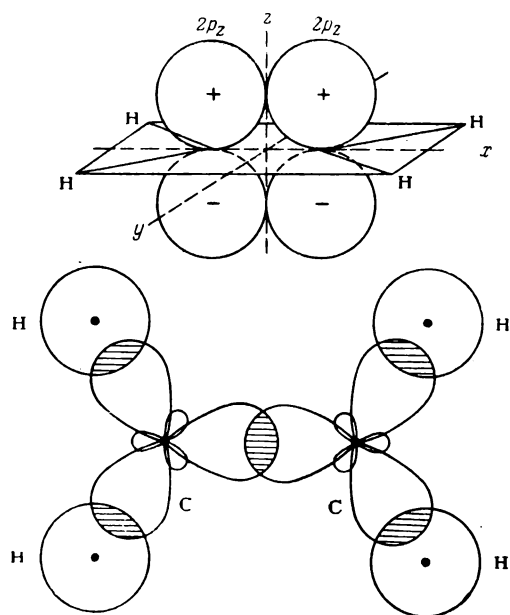


Рис. 5-14. Перекрывание  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей в молекуле этилена.

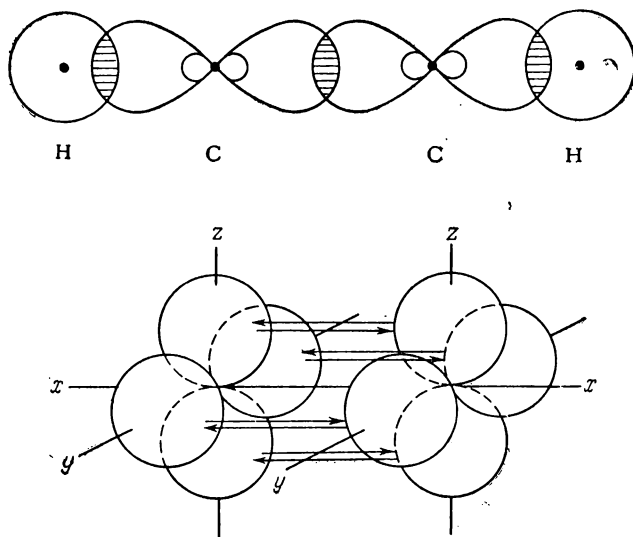


Рис. 5-15. Перекрывание  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей в молекуле ацетилена.



Для объяснения этой структуры требуется наличие гибридной связи, образованной только  $2s$ - и одним из  $2p$ -электронов. В этом случае по два  $p$ -электрона у каждого атома углерода не участвуют в образовании  $\sigma$ -связей. Расчет пространственного расположения и относительной прочности двух равноценных  $sp$ -гибридных связей согласуется с определенной на опыте структурой молекулы. Обе связи одинаковой прочности и расположены линейно. Характер тройной ацетиленовой связи обусловлен перекрыванием двух  $p$ -орбиталей, оставшихся у каждого атома углерода (рис. 5-15).

*Гибридизация с  $d$ -орбиталями.* Кроме успешного объяснения стереохимии соединений углерода теория валентных связей также успешно объяснила строение координационных соединений. В этом случае обычно необходимо принимать во внимание влияние  $d$ -орбиталей. Наиболее часто получаются  $dsp^2$ -гибридные связи, обуславливающие плоскую квадратную структуру, и  $d^2sp^3$ -гибридные связи, приводящие к октаэдру. Подробнее это рассматривается в гл. 7. Наиболее обычные связи, их геометрическая модель и относительная прочность указаны в табл. 5-2 (прочность чистой  $s$ -орбитали принята за единицу).

*Гибридизация в молекулах воды и аммиака.* Строение молекул воды, аммиака и аналогичных им соединений было уже рассмотрено в предположении, что образуется чистая  $p$ -связь. При этом было рассчитано, что угол  $\text{HXH}$  должен быть равен  $90^\circ$ , т. е. значению, намного отклоняющемуся от опытных данных как для воды, так и для аммиака. Строение молекул этих соединений можно рассмотреть, предположив гибридизацию связей [12].

Сравнив молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  можно заметить, что они изоэлектронны, т. е. в каждой имеется по 10 электронов. Молекула метана, которой приписывают образование  $sp^3$ -гибридных орбиталей, имеет тетраэдрическую структуру. Если представить себе, что протон одного из атомов водорода сольется с ядром атома углерода, то получится молекула аммиака. Далее, если вообразить, что один из протонов молекулы аммиака сольется с ядром атома азота, то получится молекула воды. Различие трех структур состоит в замене связи  $\text{M—N}$  на неподеленную пару электронов

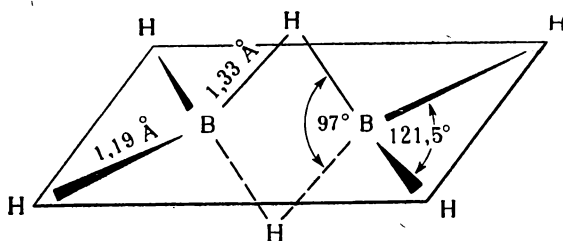
Таблица 5-2. Относительная прочность и угловое распределение связывающих орбиталей

Координационное число	Заселенные орбитали	Угловое распределение	Относительная прочность связи	Координационное число	Заселенные орбитали	Угловое распределение	Относительная прочность связи
1	$s$	Линейное Плоское $120^\circ$	1,000	4	$sp^3$	Тетраэдрическое	2,000
3	$p$		1,732	4	$dsp^2$	Плоское квадратное	2,694
2	$sp$		1,932	6	$d^2sp^3$	Октаэдрическое	2,923
3	$sp^2$		1,991				

около ядра с зарядом ( $M + 1$ ). Возникает вопрос, может ли неподеленная пара электронов в атоме занять тетраэдрическое положение, подобно связывающей паре электронов? Если это возможно, а это вполне разумно, то можно придать молекулам воды и аммиака тетраэдрическую структуру, основанную на  $sp$ -гибридизации, и теперь уже понадобится объяснять отклонение валентных углов не от  $90^\circ$ , а от  $109,5^\circ$ . Такие представления были довольно успешно развиты, но здесь рассматриваться не будут. Стереохимия подробно обсуждена в гл. 7.

### ТРЕХЦЕНТРОВАЯ СВЯЗЬ

На основании ранних представлений о химической связи обычно рассматривают ковалентную связь как образованную с помощью одной или нескольких электронных пар. Классическим примером отклонения от этого представления являются гидриды бора. Опираясь на традиционное представление о связи, осуществляемой парой электронов, нужно было бы ожидать существования соединения  $BH_3$ . Однако это соединение не известно, и первым членом ряда гидридов бора является  $B_2H_6$ . Если начертить схему распределения электронов, то становится очевидным, что их число явно недостаточно для образования электронной пары между каждым двумя химически связанными атомами, т. е. это соединение электронодефицитное. Строение диборана приведено ниже.



В настоящее время природа связи в подобных электронодефицитных соединениях лучше всего описывается в рамках теории молекулярных орбиталей, согласно которой обычная ковалентная связь образуется путем комбинации атомной орбитали одного атома с атомной орбиталью другого. Это приводит к образованию двух новых орбиталей: связывающей и разрыхляющей, как показано на рис. 5-2. Если же рассматривать соединение трех атомов, два из которых одного вида  $X$  и  $X'$ , а третий  $Y$  (каждый дает свою атомную орбиталь), то в результате должны получиться три молекулярные орбитали. Одна из них будет связывающей  $\Psi_{св}$ , другая — разрыхляющей  $\Psi^*$ , а третья, которой соответствует промежуточное значение энергии, будет несвязывающей орбиталью  $\Psi_{несв}$  (рис. 5-16). Если теперь применить эти рассуждения к молекуле

$B_2H_6$ , то можно представить себе две  $BH_2$ -группы, все атомы которых лежат в одной плоскости, как изображено ниже:



В каждой группе  $BH_2$  есть две двухэлектронные связи и один неспаренный электрон.

Два  $BH_2$ -фрагмента связываются затем с помощью водородного мостика. При этом появляется дефицит электронов, так как связь  $BHB$  располагает только двумя электронами. Можно построить две трехцентровые связи, каждая из которых связывает молекулярной орбиталью два атома бора и один атом водорода. Для этого требуется использование гибридных орбиталей атомов бора, соответствующих  $sp^3$ -гибридизации, которые комбинируются с  $1s$ -орбиталями атомов водорода, в результате чего появляются два набора трехцентровых молекулярных орбиталей, а следовательно, и две связывающие трехцентровые МО. Поскольку в распоряжении четыре электрона, то каждые два занимают связывающую орбиталь, и это приводит к устойчивой структуре.

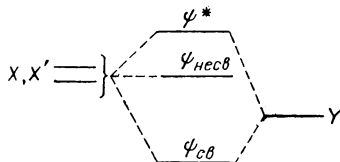


Рис. 5-16. Диаграмма энергетических уровней для трехцентровой молекулярной орбитали

В общем случае молекулярные орбитали могут быть построены путем линейной комбинации орбиталей любого числа связанных атомов. Поэтому мы можем рассматривать двухцентровую связь, или связь, обусловленную парой электронов, как частный случай многоцентровой связи. Кроме трехцентровых могут существовать и четырех-, пяти- и т. д. центровые связи.

Трехцентровые связи характерны не только для диборана. У высших боранов обнаружена трехцентровая связь, объединяющая три атома бора. Понятие о трехцентровой связи можно использовать также для объяснения структуры  $FHF^-$ , димера  $Al(Alk)_3$  и полимера  $[Be(CH_3)_2]_n$ .

### ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО КВАРТЕТА ЛИННЕТА (13)

В основе наших представлений о ковалентной связи лежит концепция обобщения электронной пары. В трактовке нормальной  $\sigma$ -связи главным образом используют квантовомеханическое развитие классических идей, высказанных первоначально в 1920 г. Льюисом, Ленгмюром и Косселем. Эти классические идеи находят свое выражение в понятиях структуры по Льюису и в правиле октета Льюиса — Ленгмюра.

Согласно правилу октета, атом стремится иметь электронное строение, подобное строению атома инертного газа, на валентном

уровне которого восемь (четыре пары) электронов. Это классическое представление является обычным для начинающих студентов-химиков. В 1961 г. Линнет выдвинул интересную модификацию правила октета Льюиса—Ленгмюра. Он предположил, что возможность спаривания электронов сильно преувеличена, и предложил считать, что восемь электронов состоят не из четырех пар, а из двух групп по четыре электрона — двойного квартета. Устойчивым Линнет считал октет, состоящий из четырех электронов с одним спином и из четырех электронов с противоположным спином.

Вследствие действия двух эффектов: корреляции зарядов, возникающей в результате электростатического отталкивания, и корреляции спинов (по принципу Паули электроны с противоположными спинами стремятся к спариванию), наиболее вероятно расположение каждого квартета электронов вокруг ядра в виде тетраэдра. Линнет предложил считать, что два тетраэдра вокруг данного ядра нескоррелированы относительно друг друга. Этот вывод непосредственно вытекает из противоположного действия обоих выше упомянутых эффектов (см. гл. 7). Если же эти эффекты в первом приближении уравнивают друг друга, то оба тетраэдра пространственно скоррелированы.

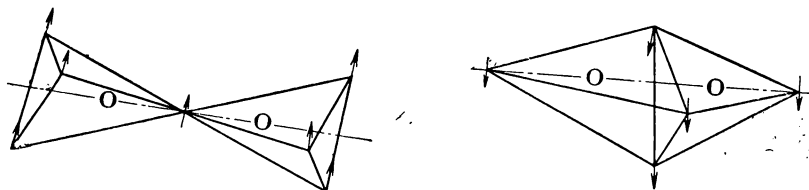
Нескоррелированные тетраэдры имеются в таких частицах, как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ , скоррелированными они становятся при локализации электронов в ковалентные пары.

Различное расположение двух тетраэдрических систем вокруг ядра уменьшает среднюю энергию межэлектронного отталкивания. Однако у таких молекул, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д., т. е. у большинства диамагнитных молекул, которые можно описать одной валентной схемой, два электрона можно поместить в области связи только в том случае, если две спиновые системы имеют одинаковое пространственное расположение. Такое расположение имеет место даже несмотря на увеличение энергии межэлектронного отталкивания. Для кратных связей нужно использовать представление об изогнутых связях. Двойная связь должна изображаться двумя тетраэдрами (на разных атомах), имеющими общее ребро, а тройная связь — двумя тетраэдрами с общей гранью.

Следовательно, для большинства молекул идея двойного квартета не отличается от обычного представления о четырех парах электронов. Однако для некоторых молекул, в особенности парамагнитных и стабильных радикалов, изображение структуры возможно только с позиций представлений о двойном квартете; в этом случае такая трактовка предпочтительна.

Выше было показано, что метод валентных связей не пригоден для описания молекулы кислорода, основное состояние которой парамагнитно. Теория молекулярных орбиталей успешно справляется с этой задачей с помощью построения схемы энергетических уровней молекулярных орбиталей. Метод двойного квартета также позволяет составить конфигурацию основного состояния моле-

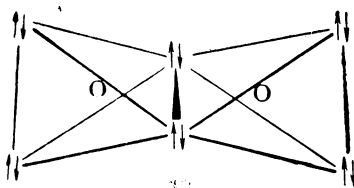
кулы кислорода, удовлетворяющую всем требованиям. Эта конфигурация включает два неспаренных электрона, восемь электронов вокруг каждого атома кислорода и четыре электрона в области между ядрами. Такое расположение соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Предположим, что из 12 валентных электронов в молекуле  $O_2$  пять составляют систему спинов одного знака, а семь — другого, как показано ниже:



Слева приведено расположение семи электронов одного спина, соответствующее минимальной энергии, а справа — расположение пяти электронов другого спина. Если эти конфигурации наложить друг на друга, получим искомую структуру с основным состоянием  ${}^3\Sigma_g^-$ :



Здесь черта обозначает пару электронов с противоположными спинами. Возбужденное диамагнитное состояние  ${}^1\Sigma_g^+$ , энергия которого на 38 ккал/моль выше основного, должно иметь два набора по шести электронов, расположенных в виде шести электронных пар по углам двух тетраэдров, имеющих общее ребро между ядрами:

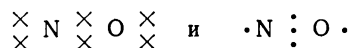


Есть еще одно возбужденное диамагнитное состояние ( ${}^1\Delta_g$ ), энергия которого на 25 ккал/моль больше энергии основного состояния. Можно утверждать, что для этого возбужденного состояния отсутствует корреляция между двумя системами из шести спинов. Заметим, что, поскольку все три состояния имеют по четыре электрона в области связи, длины соответствующих связей примерно равны между собой:  ${}^3\Sigma - 1,207$ ;  ${}^1\Delta - 1,216$ ;  ${}^1\Sigma - 1,227$  Å.

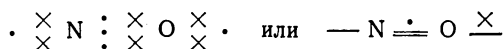
Молекула окиси азота имеет 11 валентных электронов и, следовательно, парамагнитна. Равновесная длина связи равна

1,15 Å, что соответствует промежуточному значению между длинами тройной связи в молекуле N<sub>2</sub> (1,06 Å) и двойной связи в молекуле O<sub>2</sub> (1,21 Å).

Частота колебания связи NO в основном состоянии молекулы равна 1876 см<sup>-1</sup>, что также является промежуточным значением между частотами у N<sub>2</sub> (2330 см<sup>-1</sup>) и O<sub>2</sub> (1556 см<sup>-1</sup>). Энергия диссоциации, равная 150 ккал/моль, также находится между энергией диссоциации молекулы N<sub>2</sub> (225 ккал/моль) и O<sub>2</sub> (117 ккал/моль). Эти данные определенно свидетельствуют, что порядок связи в молекуле NO является промежуточным между порядками связи в молекулах N<sub>2</sub> (связь осуществляется шестью электронами) и O<sub>2</sub> (связь осуществляется четырьмя электронами). Таким образом, мы получаем, что в молекуле NO в основном состоянии должно быть пять электронов в межъядерной области. Модель двойного квартета очень хорошо описывает эти факты:

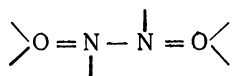


В результате наложения двух конфигураций получается единственно возможная структура



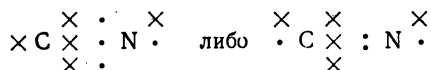
в которой имеется октет электронов, состоящий из двух наборов по четыре электрона для каждого спина, а в межъядерной области находится пять электронов.

Большинство молекул с нечетным числом электронов склонны к димеризации, поэтому неспособность NO образовывать димер N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, имеющий электронную структуру с четным числом электронов, пятью связями и шестью неподеленными парами электронов

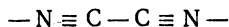


долгое время оставалась загадкой. Причина этого будет видна из следующих рассуждений. Две молекулы NO содержат 10 связывающих и 12 неподеленных электронов, т. е. в результате образования димера число связывающих электронов не увеличивается, а это значит, что будет очень незначительный (если вообще будет) выигрыш в энергии. И действительно, в плане энтропии этот процесс неблагоприятен. Но, пожалуй, более существенным является тот факт, что в предполагаемом димере электроны противоположного спина должны пространственно накладываться на электроны противоположного спина. Таким образом, из каждых 11 пар электронов два должны заселить одно и то же место в пространстве, что ведет к значительному усилению межэлектронного отталкивания. В мономере электроны с разными спинами имеют различное пространственное расположение, что со всей очевидностью доказывает бóльшую устойчивость мономера по сравнению с димером.

Заметим, что радикал CN, у которого девять валентных электронов распределены

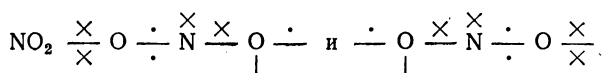
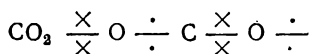
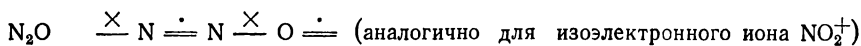
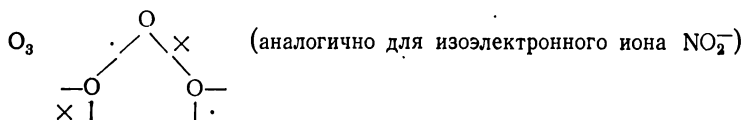


легко димеризуется в дициан  $(\text{CN})_2$ . Электронная структура последнего

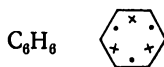


В этой молекуле 14 связывающих электронов по сравнению с 12 для двух радикалов CN (другие примеры см. в [14]).

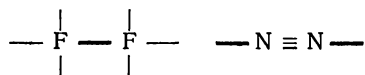
Так как конфигурацию большого числа многоатомных молекул нельзя описать с помощью формул Льюиса, Полинг ввел понятие резонанса. Конфигурации молекулы и ионы типа  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CN}_2^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и т. д. уже давно описывают с использованием так называемых резонансно-гибридных структур. Не вдаваясь в подробности, опишем лишь некоторые из этих молекул с позиций метода двойного квартета:



(резонансный гибрид необходим)



Жирная черта в структуре  $\text{O}_3$  изображает пару электронов, вынужденных занимать одну и ту же пространственную орбиталь. Аналогичные структуры для  $\text{F}_2$  и  $\text{N}_2$  будут



Применение этого метода к более сложным молекулам и радикалам описано в книгах Линнета и Людера [13]. Ими же разрабатывается количественная, т. е. математическая сторона этого метода, который получил название *модели пространственно-неспаренных орбиталей*.

## ПРИНЦИП ПАУЛИ

При рассмотрении молекулы водорода было показано, что возникают и симметричная, и антисимметричная функции. По теории валентных связей это может быть выражено

$$\Psi_c = \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1)$$

и

$$\Psi_{ac} = \Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1)$$

Если теперь в системах, описанных этими двумя волновыми функциями произвести обмен координатами электрона (1) с координатами электрона (2), то для симметричной функции получится

$$\Psi'_c = \Psi_a(2) \Psi_b(1) + \Psi_a(1) \Psi_b(2)$$

Следовательно, при обмене координатами  $\Psi_c = \Psi'_c$ .

Если произвести обмен координатами электронов в антисимметричной функции, получится

$$\Psi'_{ac} = \Psi_a(2) \Psi_b(1) - \Psi_a(1) \Psi_b(2)$$

Это выражение противоположно по знаку выражению  $\Psi_{ac}$ , т. е. при обмене координат  $\Psi_{ac} = -\Psi'_{ac}$ .

До сих пор была рассмотрена только та орбитальная волновая функция, которая зависит от пространственных квантовых чисел  $n, l, m$ , без учета спиновой волновой функции. Для начального рассмотрения валентности можно отделять спиновую волновую функцию от орбитальной, так как спин-орбитальное взаимодействие обычно ничтожно. Тем не менее спин электрона должен быть включен во всякое полное описание системы.

Как известно, электрон может иметь спин  $+1/2$  или  $-1/2$ . Обозначим их соответственно через  $\alpha$  и  $\beta$ . Если оба электрона в электронной паре имеют спин  $+1/2$ , то их общая волновая функция будет  $\alpha(1) \alpha(2)$ . Если оба электрона имеют спин  $-1/2$ , функция будет  $\beta(1) \beta(2)$ . Наконец, если у одного электрона спин  $+1/2$ , а у другого  $-1/2$ , общая волновая функция будет  $\alpha(1) \beta(2) \pm \alpha(2) \beta(1)$ .

Вследствие неразличимости электронов линейная комбинация волновых функций строится так же, как это было сделано при образовании молекулы водорода. Затем в случае обмена электронов функция  $\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)$  будет симметричной функцией, а функция  $\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)$  антисимметричной:

Теперь, когда известны и пространственная, и спиновая составляющие, необходимо их скомбинировать, чтобы получить полную волновую функцию, включающую спин. В гл. 2 было показано, что полная волновая функция для атома водорода может быть выражена произведением индивидуальных волновых функций, например  $\Psi = R_r \theta_\theta \Phi_\phi$ .



Если ввести четвертую степень свободы, можно ожидать, что соотношение сохранится. Тогда для молекулы водорода полная волновая функция, включающая спин, должна быть произведением орбитальной и спиновой функции:

$$\Psi = \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) \pm \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} \text{ {спиновая функция}}$$

Возможно восемь комбинаций полной волновой функции:

$$\begin{aligned} \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} & \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1) \beta(2) \quad - \alpha(2) \beta(1) \\ \alpha(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \\ \alpha(1) \beta(2) \quad + \alpha(2) \beta(1) \end{array} \right\} \\ \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} & \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \\ \alpha(1) \beta(2) \quad + \alpha(2) \beta(1) \\ \alpha(1) \beta(2) \quad - \alpha(2) \beta(1) \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Имеют ли значение все восемь комбинаций? Ответ дает принцип Паули.

В 1925 г. было установлено, что в одной системе не может быть двух электронов, имеющих одинаковые значения всех четырех квантовых чисел. В квантовой механике это правило приобретает более сложную форму: каждая общая волновая функция должна быть антисимметричной при перемене координат у каждой пары электронов. Такими функциями будут

$$\begin{aligned} & \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} \quad \{\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)\} \\ & \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \\ \alpha(1) \beta(2) \quad + \alpha(2) \beta(1) \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Таким образом, для антисимметричной пространственной функции возможны три состояния, а для симметричной пространственной функции — только одно. Поэтому говорят об основном состоянии как о *синглетном*, а об антисимметричном как о *триплетном* состояниях.

На первый взгляд взаимосвязь между квантовомеханической трактовкой принципа Паули и его обычным выражением через четыре квантовых числа не очень ясна. Однако легко показать, что первоначальная формулировка принципа Паули является одной из форм более общего выражения этого принципа посредством представления о симметрии. Если взять полную функцию основного состояния

$$\Psi = \{\Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1)\} \quad \{\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)\}$$

то после перемножения получим

$$\Psi = \Psi_a(1) \alpha(1) \Psi_b(2) \beta(2) - \Psi_a(2) \alpha(2) \Psi_b(1) \beta(1) + \\ + \Psi_a(2) \beta(2) \Psi_b(1) \alpha(1) - \Psi_a(1) \beta(1) \Psi_b(2) \alpha(2)$$

Более удобно это выразить в детерминантной форме:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_a(1) \alpha(1) & \Psi_b(1) \beta(1) \\ \Psi_a(2) \alpha(2) & \Psi_b(2) \beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \Psi_a(1) \beta(1) & \Psi_b(1) \alpha(1) \\ \Psi_a(2) \beta(2) & \Psi_b(2) \alpha(2) \end{vmatrix}$$

Если принять все три квантовых числа  $n$ ,  $l$  и  $m$  одинаковыми для двух электронов, тогда  $\Psi_a = \Psi_b$  и детерминант будет иметь вид

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_a(1) \alpha(1) & \Psi_a(1) \beta(1) \\ \Psi_a(2) \alpha(2) & \Psi_a(2) \beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \Psi_a(1) \beta(1) & \Psi_a(1) \alpha(1) \\ \Psi_a(2) \beta(2) & \Psi_a(2) \alpha(2) \end{vmatrix}$$

или

$$\Psi = 2 \begin{vmatrix} \Psi_a(1) \alpha(1) & \Psi_a(1) \beta(1) \\ \Psi_a(2) \alpha(2) & \Psi_a(2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

Если теперь допустить, что  $\alpha$  и  $\beta$  равны, оба ряда детерминанта станут одинаковыми, и детерминант будет равен нулю. Таким образом, волновая функция становится равной нулю, если все четыре квантовых числа будут одинаковы у двух электронов в одной системе. А этого как раз и не допускает принцип Паули.

### ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

Хотя представление о ковалентной, ионной и металлической связи может быть использовано для объяснения строения молекул большого числа веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях, все же есть немало систем, существование которых нельзя объяснить наличием этих связей. Наиболее наглядным примером служат инертные газы. Атомы этих элементов обладают сферической симметрией и не способны образовать ни одной из выше названных связей. Но поскольку при температуре вблизи абсолютного нуля инертные газы все-таки могут быть переведены в жидкое или твердое состояние, то должны быть и какие-то силы, стягивающие атомы этих элементов. Видимо, такие же силы имеют место при взаимодействии насыщенных молекул, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т. п. В этих молекулах валентные электроны использованы для образования связей между атомами, и у них, по-видимому, не осталось возможностей для связей друг с другом.

Силы притяжения между насыщенными атомами и молекулами крайне слабы по сравнению с ионными или ковалентными силами. Это видно из наблюдаемых на опыте свойств вещества, которые главным образом зависят от этих сил. Вещество, имеющее кристаллическую ионную структуру, в которой каждый атом удерживается ионным взаимодействием, будет обладать высокой температурой кипения. Вещества, в которых соседние молекулы удерживаются

крайне слабыми силами, часто являются газами при комнатной температуре, и во многих случаях их точка кипения очень низка. В частности, это верно и для инертных газов. Для сравнения с ковалентной связью возьмем энергию сублимации хлора: теплота сублимации  $\text{Cl}_2$  около 5 ккал/моль, тогда как энергия связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  равна 57 ккал/моль. Как видно, силы, связывающие одну молекулу  $\text{Cl}_2$  с другой молекулой, чрезвычайно слабы по сравнению с ковалентной связью, удерживающей один атом хлора около другого в молекуле  $\text{Cl}_2$ .

Существование таких слабых сил притяжения было впервые обнаружено Ван-дер-Ваальсом, когда он ввел величину  $a/v^2$  в уравнение состояния газа для учета этих сил, поэтому их называют *ван-дер-ваальсовыми силами*.

Существование этих сил в системе можно объяснить двумя причинами. Первая — наличие у молекулы постоянного диполя. В этом случае ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия возникают вследствие простого электростатического притяжения двух диполей. Это имеет место у любых полярных молекул. Для молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  эти силы сравнительно велики. Однако для молекулы окиси углерода ( $\text{CO}$ ), дипольный момент которой аномально мал, сила взаимодействия будет меньше, чем для других молекул. Энергию этого взаимодействия можно определить по следующему уравнению:

$$E = -2\mu^4/3r^6kT \quad (5-64)$$

где  $r$  — расстояние между центрами диполей;  $\mu$  — постоянный дипольный момент.

Вторая причина существования ван-дер-ваальсовых сил — взаимодействие диполь—индуцированный диполь. Последний возникает в результате поляризации молекулы диполями окружающих молекул. Этот эффект может накладываться на диполь-дипольное взаимодействие и несколько увеличивать притяжение. Энергия этого вида ван-дер-ваальсовых сил может быть описана уравнением

$$E = -2\alpha\mu^2/r^6 \quad (5-65)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость.

Хотя эти два фактора имеют большое значение при оценке ван-дер-ваальсовых сил, ни один из них не может быть использован для объяснения твердого или жидкого состояний таких веществ, как инертные газы,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т. п. К тому же было найдено, что ни одно из приведенных выше уравнений, ни их совместное использование не дают результатов, согласующихся с опытными данными.

Для полного выражения ван-дер-ваальсовых сил был введен третий дополнительный фактор — дисперсионные силы, описанные в 1930 г. Лондоном. Пользуясь квантовомеханическими пред-

ставлениями, Лондон вывел уравнение

$$E = -3\alpha^2 h\nu_0 / 4r^6 \quad (5-66)$$

где  $h\nu_0$  — нулевая энергия, присущая каждому атому или молекуле.

Лондоновские дисперсионные силы действуют между любыми атомами и молекулами независимо от их строения. Наглядно можно представить, что дисперсионные силы возникают вследствие синхронизации мгновенных диполей взаимодействующих частиц.

Атом гелия имеет сферическую симметрию, поэтому не имеет дипольного момента. Однако такое представление основано на усреднении во времени. Если снять мгновенную фотографию атома гелия, то будет видно несимметричное распределение электронов вокруг ядра в данный момент. Следовательно, должен быть мгновенный диполь. Такой диполь вызовет также мгновенный диполь в другом атоме, что может привести к синхронному полю по всей системе. От этого произойдет уменьшение энергии системы, но взаимодействие будет очень слабым.

С помощью этих трех факторов можно вполне удовлетворительно подсчитать ван-дер-ваальсовы силы. Для симметричных атомов или молекул единственно действующими будут лондоновские силы. Чем более полярна или поляризуема молекула, тем сильнее будут проявляться первые два эффекта. Это видно из табл. 5-3, где показан вклад разных эффектов в ван-дер-ваальсовы силы, обуславливающие межмолекулярное притяжение.

Таблица 5-3. Вклад разных эффектов (в ккал/моль) в полную ван-дер-ваальсову энергию решетки

Молекула	Диполь — диполь	Диполь — индуцированный диполь	Дисперсионные силы	Сумма	$T_{\text{кип}}, \text{K}$
Ar	0	0	2,03	2,03	76
CO	0	0	2,09	2,09	81
HCl	0,79	0,24	4,02	5,05	188
NH <sub>3</sub>	3,18	0,37	3,52	7,07	239,6
H <sub>2</sub> O	8,69	0,46	2,15	11,30	373,1

Можно учесть взаимодействие диполь—квадруполь и квадруполь—квадруполь величинами, соответственно пропорциональными  $1/r^8$  и  $1/r^{10}$ , но их влияние сказывается незначительно, поэтому ими обычно пренебрегают.

### ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Давно уже известно, что атом водорода может одновременно притягиваться двумя различными атомами, образуя как бы мостик между ними, и поэтому имеет координационное число два. Получающаяся связь намного слабее ковалентной, но имеет довольно

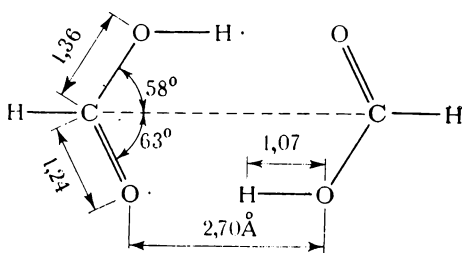
большое значение. Водородная связь влияет на многие физические и структурные свойства веществ и играет особую роль в физиологических процессах [15].

Образование водородной связи можно представить следующим образом:



где X и Y — разные атомы.

Эта формула показывает, что атом водорода связан одновременно с обоими атомами X и Y, но связь с Y несколько отличается от связи с X. Это справедливо для всех случаев, кроме иона  $\text{FHF}^-$ . Структуру водородной связи можно понять на примере димера муравьиной кислоты



В этом случае водородный атом связан с двумя атомами кислорода, но длины связей неодинаковы. Связь O—H сохраняется, но ее длина увеличивается от 0,97 Å в мономере до 1,07 Å в димере.

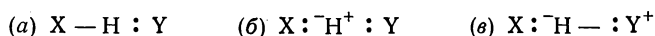
Природу водородной связи пытались объяснить по-разному. Если допустить, что атом водорода может быть двухвалентным, то потребуются использование  $1s$ -орбитали для одной связи и  $2s$ -или  $2p$ -орбитали для второй связи. Вследствие очень большого различия в энергии состояний  $1s$  и  $2s$  или  $2p$  двухвалентность водорода мало вероятна. По второй гипотезе предполагается существование резонансных структур; третья предлагает рассматривать связь как электростатическую. Все эти гипотезы были серьезно рассмотрены; в настоящее время водородную связь обычно объясняют электростатическим взаимодействием.

Если считать водородную связь по происхождению только электростатической, то для описания ее подходят ван-дер-ваальсовы силы. При этом наибольшая доля приходится на взаимодействие диполь—диполь, а взаимодействие диполь—индуцированный диполь и дисперсионные силы имеют небольшое значение.

Эти представления подтверждаются тем, что водородная связь образуется в том случае, когда X и Y сильно электроотрицательные атомы: F, O, N и Cl. Большая величина диполь—дипольного взаимодействия может быть объяснена малым размером атома водорода и отсутствием у него внутренних электронных уровней. Эти условия позволяют второму атому приблизиться на

столь малое расстояние, которое невозможно при взаимодействии с другими положительными ионами, например ионами лития или натрия.

Если рассматривать водородную связь с позиций теории валентных связей, то в ней есть признаки резонанса структур:



Наиболее важной, по-видимому, является структура (а), в которой есть нормальная связь X—H. В структуре (в) связь H—Y и прочность ковалентной связи будут незначительными. Так, в структуре льда (X и Y — атомы кислорода) длина связи O—H несколько отличается от длины нормальной связи O—H; она приблизительно на 0,80 Å больше. На этом основании показано, что относительные количества структур (а), (б) и (в) соответственно равны 61, 34 и 5% [16], а следовательно, вполне законно считать водородную связь по существу электростатической.

Однако есть случаи, когда, по-видимому, доля всех трех резонансных структур одинакова. Это наблюдается, когда расстояние X...X уменьшается больше, чем обычно. Так обстоит дело в β-форме щавелевой кислоты, где расстояние O...O приблизительно 2,5 Å, и особенно в ионе  $\text{FHF}^-$ , имеющемся в соединении  $\text{KHF}_2$ . В этом ионе атом водорода находится на равном расстоянии от обоих атомов фтора, и расстояние H—F, как было найдено на опыте, только на 0,2 Å больше, чем в изолированной молекуле HF. Оба эти факта показывают, что все три резонансные структуры



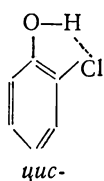
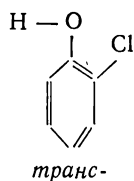
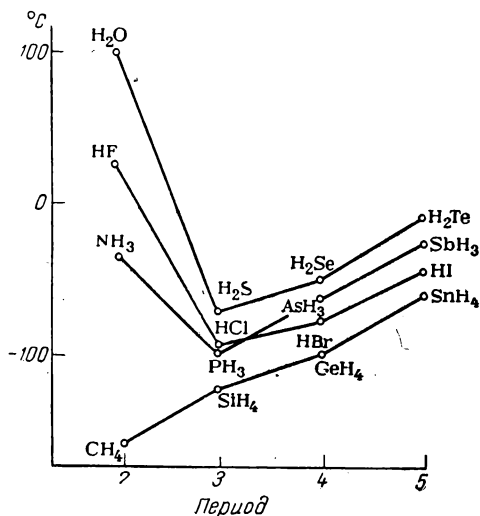
в равной степени участвуют в связи. В этом особом случае энергия водородной связи в восемь раз больше, чем обычно, и равна 27 ккал/моль.

О способности атомов элементов группы периодической системы к образованию водородной связи можно судить по точкам кипения водородных соединений. На рис. 5-17 показаны точки кипения водородных соединений элементов четырех групп неметаллов. Ход кривой для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  и  $\text{SnH}_4$ , а также кривых для  $\text{ЭН}$ ,  $\text{ЭН}_2$  и  $\text{ЭН}_3$  каждого трех более тяжелых членов рассматриваемых групп согласуется с изменением молекулярного веса соединений и ван-дер-ваальсовых сил. Изменение температуры кипения водородных соединений каждого начального элемента последних трех групп аномально.

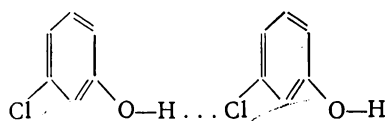
Необычно высокие точки кипения у HF,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  указывают на наличие между молекулами этих веществ водородных связей. Интересно, что наиболее прочная водородная связь у HF, а самая высокая точка кипения у воды. Это можно объяснить образованием молекулой воды двух водородных связей, а молекулой фтористого водорода — только одной.

До сих пор были рассмотрены только межмолекулярные водородные связи, но существуют и внутримолекулярные водородные связи, которые образуются между двумя атомами одной и той же молекулы. Этот тип водородной связи довольно распространен и также оказывает заметное влияние на химические и физические свойства вещества. В качестве примера можно рассмотреть три изомера хлорфенола. Для *орто*-изомера можно ожидать существования молекул и в *цис*-, и в *транс*-форме:

Рис. 5-17. Влияние водородной связи на точку кипения водородных соединений неметаллов.



о-хлорфенол



м-хлорфенол

*Цис*-форма будет устойчивее *транс*-формы вследствие образования внутримолекулярной водородной связи благодаря малому расстоянию между атомами водорода и хлора. Это действительно обнаружено на опыте. Спектральное изучение *о*-хлорфенола в четыреххлористом углеороде показало, что содержится 91% *цис*-формы и 9% *транс*-формы. Возможность образования водородной связи отражается также и на физических свойствах хлорфенолов. Например, точка кипения *о*-хлорфенола равна 176 °C, тогда как у *мета*- и *пара*-изомеров она значительно выше. Это объясняется тем, что у двух последних изомеров межмолекулярная водородная связь играет более важную роль, чем в *орто*-изомере.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Lewis G. J. Am. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 762.
2. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
3. Born M., Lande A. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, Ber., 1918, Bd. 45, S. 1048.
4. Mayer J., Helmholtz L. Z. f. Physik, 1932, Bd. 75, S. 1.
5. Helmholtz L., Mayer J. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 245.
6. Born M. Verhandl. deut. physik. Ges., 1919, Bd. 21, S. 13; Haber F. Verhandl. deut. physik. Ges., 1919, Bd. 21, S. 750.
7. Глессстон С. Теоретическая химия. Пер. с англ. Под ред. Б. Б. Кудрявцева. М., Издательский, 1950. 632 с.
8. Pauling L. Chem. Revs., 1928, v. 5, p. 173.
9. Heitler W., London F. Z. f. Phys., 1927, v. 44, S. 455.
10. James H., Coolidge A., J. Chim. phys., 1933, v. 1, p. 825.
11. Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 1367.
12. Bent H. J. Chem. Ed., 1960, v. 37, p. 616.
13. Linnett J. W. The Electronic Structure of Molecules, Methuen & Co., Ltd., London, 1964; Luder W. F. The Electron — Repulsion Theory of the Chemical Bond. Reinhold Book Corporation, New York, 1967.
14. Guggenheim E. A. J. Chem. Ed., 1966, v. 43, p. 474.
15. Пиментел Д. К., Мак—Келлан О. Л. Водородная связь. Пер. с англ. Под ред. В. М. Чулановского. М., «Мир», 1969. 462 с.
16. Pauling L., J. Chim. phys., 1949, v. 46, p. 435.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Phillips C. S. G., Williams R. J. P. Inorganic Chemistry. V. 1, Oxford University Press, Inc., New York, 1965.
- Коулсон Ч. Валентность. Пер. с англ. Под ред. Н. Д. Соколова, М., «Мир», 1965. 426 с.
- Linnett J. W. The Electronic Structure of Molecules. Methuen & Co., Ltd., London, 1964.
- Cartmell E., Fowles G. W. A. Valency and Molecular Structure. 2nd ed., Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., London, 1961.
- Ketelaar J. A. A. Chemical Constitution, 2nd, ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1958.
- Грей Г. Электроны и химическая связь. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 426 с.
- Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- Мак—Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. Пер. с англ. Под ред. В. В. Толмачева. М., «Мир», 1972. 380 с.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1970, 310 с.
- Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М., «Химия», 1969. 303 с.
- Спайс Дж. Химическая связь и строение. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 430 с.
- Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1968. 384 с.
- Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1962. 214 с.
- Современная квантовая химия (сборник статей). Т. I. Пер. с англ. Под ред. А. М. Бродского, В. В. Толмачева, М., «Мир», 1968. 342 с.; Т. II. М., «Мир», 1968. 318 с.



- Р ю д е н б е р г К. Физическая природа химической связи. Пер. с англ. Под ред. А. М. Бродского. М., «Мир», 1964. 162 с.
- С и е н к о М., П л е й н Р., Х е с т е р Р. Структурная неорганическая химия. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 344 с.
- Б а р н а р д А. Теоретические основы неорганической химии. Пер. с англ. Под ред. И. В. Тананаева. М., «Мир», 1968. 361 с.
- Э й р и н г Г., У о л т е р Дж., К и м б а л л Дж. Квантовая химия. Пер. с англ. Под ред. М. И. Темкина. М., Издательский центр, 1948. 527 с.
- Ш у с т о р о в и ч Е. М. Новое в учении о валентности. М., «Знание», 1948. 46 с.
- Ш у с т о р о в и ч Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М., «Наука», 1967. 111 с.
- О р ч и н М., Д ж а ф ф е Г. Разрыхляющие орбитали. Пер. с англ. Под ред. В. А. Кронгауза. М., «Мир», 1969. 112 с.
- М а р р е л Дж., К е т т л С., Т е д д е р Дж. Теория валентности. Пер. с англ. Под ред. М. Г. Веселова. М., «Мир», 1968. 520 с.
- С ы р к и н Я. К., Д я т к и н а М. Е. Химическая связь и строение молекул. М.—Л., Гостехиздат, 1946. 588 с.
- Ш у с т о р о в и ч Е. М. Природа химической связи. М., Изд-во АН СССР, 1963. 136 с.
- С т р е й т в и з е р Э. Теория молекулярных орбит для органиков. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1965. 435 с.

## ЗАДАЧИ

1. Использовать уравнение (5-1), чтобы получить соотношение  $(\partial U / \partial r) = 0$  и определить ионный радиус для  $Z_+ = Z_- = 1$  и для  $Z_+ = Z_- = Z$ . На основании полученных данных показать, что  $r_z = r_1 Z^{-2/(n-1)}$  (см. стр. 113).

2. Используя волновую функцию  $\Psi = \exp(-ar^2)$ , рассчитать энергию основного состояния атома водорода и сравнить ее со значением, полученным с функцией  $\Psi = \exp(-ar)$ .

3. Показать, почему для определения  $E$  принимают выражение  $E = \int \Psi \mathcal{H} \Psi^* d\tau / \int \Psi \Psi^* d\tau$ , а не  $E = \mathcal{H} \Psi / \Psi$ .

4. Найти оператор Гамильтона для гармонического осциллятора.

5. Показать, почему гамильтониан есть оператор Эрмита.

6. Построить волновую функцию  $\Psi_{\text{вс}}$  по теории валентных связей для молекулярного иона водорода.

7. Показать, что в любом атоме  $s$ -орбиталь ортогональна  $p$ -орбитали.

8. Можно ли рассматривать в свете квантовомеханических представлений электрон вращающимся около двух атомных ядер в молекуле водорода по траектории, подобной восьмерке?

9. Определить устойчивость иона  $\text{H}_2^+$ , обусловленную делокализацией электрона, если атом водорода рассматривать как одномерный ящик, а молекулу водорода так же как одномерный ящик, но большего размера.

10. Показать, что полная волновая функция  $\Psi_{(r, \theta, \varphi, s)} = R_{(r)} \theta_{(\theta)} \Phi_{(\varphi)} S_s$ , антисимметричная при смене координат каждой пары электронов, не нарушает принципа Паули.

11. Построить структуры Линнета для  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{FCN}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

---

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ**

---

Если использовать условное определение, что кристалл\* есть однородное тело, ограниченное естественно образованными плоскими гранями, то большинство твердых тел, с которыми мы сталкиваемся в повседневной деятельности, могут показаться некристаллическими. Это может быть обусловлено следующими причинами. С одной стороны, многие твердые тела состоят из смеси соединений. Их кристаллическую структуру можно выявить, если эту смесь разделить и получить чистые соединения. Например, некоторые протеины и целлюлоза, из которых состоит большое число природных твердых веществ, могут быть получены в кристаллическом виде, в то время как в природе они в таком виде не встречаются.

С другой стороны, многие вещества кажутся аморфными, хотя в действительности состоят из микрокристаллических частиц. Так, невооруженным глазом кажется, что почвы, различные порошки, бетон и т. д. являются некристаллическими, в то время как с помощью микроскопа или рентгеноскопических исследований можно показать, что они представляют собой агрегаты мелких кристаллических частиц.

Несмотря на явное преобладание аморфных твердых тел, веществ в кристаллическом состоянии в природе также много. Возникновение интереса к ним можно объяснить, как это ни странно, эстетической стороной. Однако, если эстетических доводов было достаточно для возникновения кристаллографии, в настоящее время они, безусловно, не являются единственной причиной развития этой науки. Для современного химика-неорганика анализ кристаллической структуры является совершенно необходимым средством исследования.

---

\* Под кристаллом следует понимать твердое тело, обладающее следующими тремя свойствами: однородностью, анизотропностью и способностью к самоограничению. Твердое тело считается однородным, если два элементарных кубика, одинаково ориентированных в нем и выделенные из него, обладают тождественными свойствами. Анизотропность проявляется в том, что свойства твердого тела в разных направлениях различны; способность к самоограничению — свойство твердого тела в соответствующих условиях самопроизвольно принимать форму определенного многогранника. (*Прим. ред.*)

Химики-неорганики рассматривают структуру соединений на молекулярном уровне. Для этой цели обычно используют метод рентгеноструктурного анализа. Классическим примером успешного применения этого метода может служить изучение координации уранил-иона  $\text{UO}_2^{2+}$ . Это линейный ион, дающий при комплексообразовании, как предполагали, четыре или шесть связей в экваториальной плоскости. Этот факт был подтвержден экспериментально для ряда объектов. Однако методом рентгеноструктурного анализа было показано, что координационное число пять для уранил-иона равновероятно, а возможно даже и является преобладающим. В общем можно сказать, что для оценки структуры молекулы существуют много различных методов, но для кристаллов только метод рентгеноструктурного анализа может дать однозначный ответ.

Твердое тело существует в результате того, что силы, действующие между примыкающими друг к другу структурными единицами, достаточно велики и удерживают их в строго определенном положении. Наибольшее взаимодействие между этими единицами достигается при правильном распределении. Следовательно, если физические условия допускают, структурные единицы должны распределиться правильным образом и в пределе образовать кристаллическую форму.

На рис. 6-1 показаны совершенные кристаллы флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), пирита ( $\text{FeS}_2$ ), свинцового блеска ( $\text{PbS}$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Первые три образуют кубические структуры. У флюорита и у пирита можно увидеть почти совершенные кубы, вкрапленные в соответствующие кристаллы. На фотографии кристалла свинцового блеска (рис. 6-1г) проявляется модифицирование куба октаэдрическими гранями. Во всех этих кристаллах правильность внешней структуры наводит на мысль, что она является следствием правильности внутреннего строения. В то же время очевидное различие между кварцем и другими кристаллами указывает на различие в них структурных расположений.

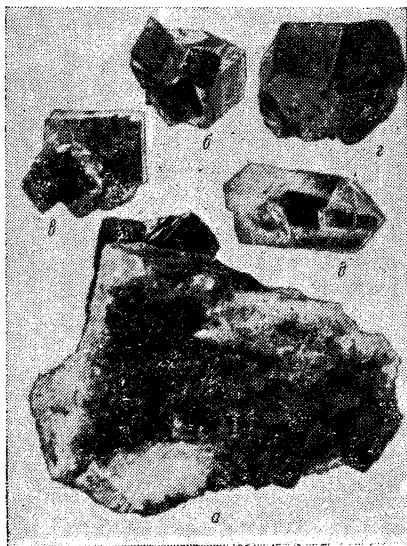


Рис. 6-1. Фотографии некоторых совершенных кристаллов:

а — флюорита  $\text{CaF}_2$  (кубическая система); б — пирита  $\text{FeS}_2$  (кубическая система); в — свинцового блеска  $\text{PbS}$  (кубическая система); г — кристалл свинцового блеска с зачатками октаэдрических граней; д — кварца  $\text{SiO}_2$  (гексагональная система).

Найти кристалл, форма которого совершенна, удается очень редко. Специфические условия роста кристалла оказывают сильное влияние на его форму. Так, если кристалл NaCl вырастить в перемешивающемся растворе, то его форма будет близка к кубу. Однако можно вырастить кристаллы хлористого натрия, похожие

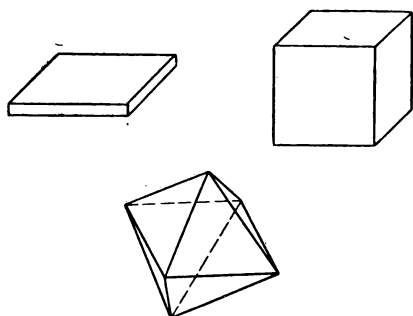


Рис. 6-2. Некоторые формы естественных кристаллов NaCl.

по форме на вафлю, в условиях, когда скорость их роста со стороны, контактирующей со стенкой сосуда, мала. Если же выращивают кристаллы NaCl в хорошо перемешивающемся растворе, содержащем небольшое количество мочевины, то кристаллы имеют форму октаэдров. Эти три различные структуры кристаллов NaCl представлены на рис. 6-2. Уже на этих простых примерах легко представить себе, с каким многообразием искаженных и не-

искаженных структур сталкиваются в своих исследованиях и почему понимание основных закономерностей кристаллической структуры пришло сравнительно поздно.

## ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА ГРАННЫХ УГЛОВ

Впервые действительно важный вклад в кристаллографию был сделан в 1669 г. Нильсом Стенсоном, сообщившим о своих наблюдениях углов между соответственными гранями кристалла кварца. Изучая разрезы различных кристаллов кварца, зарисовывая их контуры на бумаге, Стенсон пришел к мысли, которая позднее легла в основу закона постоянства граничных углов. На рис. 6-3а приведены примеры таких разрезов. Если провести нормали к каким-либо двум граням, то они пересекутся, образуя угол, как показано на рис. 6-3б. На разрезах различных кристаллов кварца Стенсон показал, что соответствующие межгранные углы равны. Не надо думать, что угол между любыми смежными гранями всегда один и тот же. Как видно из рис. 6-3б, сравнение нужно проводить только для углов между эквивалентными гранями.

Наблюдения Стенсона были расширены в работах Доменико Гуглилимини и окончательно подтверждены Роме де Л'Илем в 1780 г., более столетия спустя после опубликования Стенсоном его открытия. Ценность работ Роме де Л'Иля заключалась в том, что измерение углов он проводил с помощью контактного гониометра, изобретенного его сотрудником Каранжо. Гониометр позволяет проводить достаточно точные измерения двугранных

углов. Вид его показан на рис. 6-4. Впоследствии контактный гониометр был заменен отражательным, позволяющим проводить более точные измерения углов в кристаллах. В результате изме-

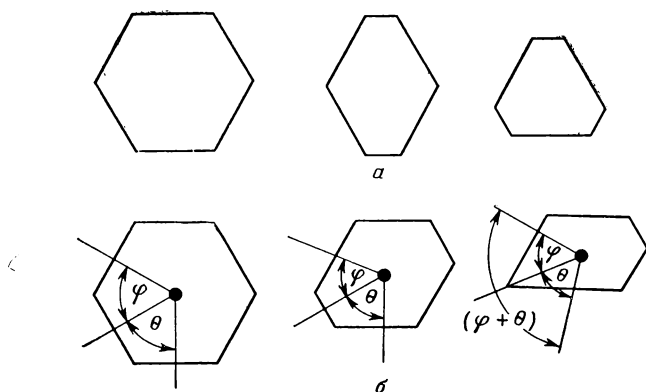


Рис. 6-3. Схема разрезов кристаллов, иллюстрирующая закон постоянства граничных углов.

рения углов в большом числе кристаллов был установлен закон постоянства граничных углов: *в кристаллах одного и того же вещества углы между соответственными гранями постоянны.*

### СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Ранние исследования структуры кристаллов были морфологическими, т. е. основывались на внешних признаках кристаллов. Однако скоро стало ясно, что правильность внешней структуры обусловлена закономерным внутренним строением.

Еще Доменико Гуглилимини заметил, что направление раскалывания кристалла является постоянным, причем образующиеся при раскалывании плоские грани являются характерными для данного вещества. Это привело Гуглилимини к заключению, что кристалл построен из микроскопических кристаллических единиц и раскалывание кристалла происходит по плоскости касания этих единиц.

В 1787 г. Ренэ Гаюи волей случая начал изучение раскалываемости кристаллов кальцита. Во время осмотра коллекции одного любителя он уронил друзу кристаллов кальцита, в результате чего раскололся один из больших кристаллов. Как акт прощения

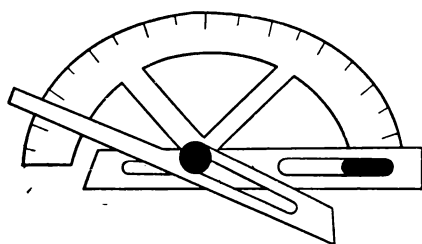


Рис. 6-4. Схема контактного гониометра.

кристалл был подарен Гаюи, но прежде чем присоединить его к своей коллекции Гаюи попытался расколоть кристалл в других направлениях. Ему удалось расколоть кристалл кальцита с образованием ромбоэдрической единицы. Воодушевившись этим успехом, он начал изучение других кристаллов кальцита и несмотря

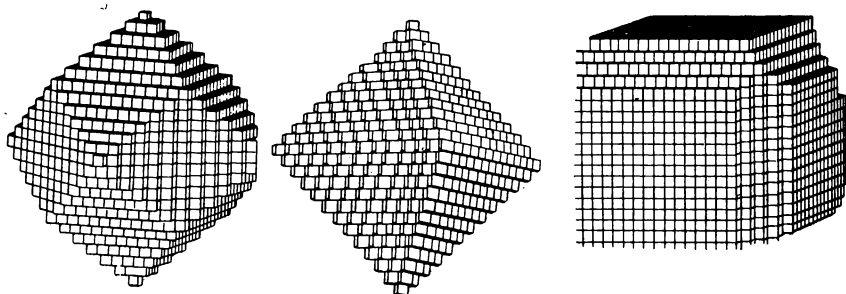


Рис. 6-5. Различные геометрические структуры, составленные из кубиков.

на различие внешнего вида кристаллов он получал в результате их раскалывания ту же ромбоэдрическую единицу.

Гаюи сделал вывод, что последовательно раскалывая кристалл можно прийти к основной единице, повторение которой образует макроскопический кристалл. Некоторые примеры различных структур, построенных по Гаюи из кубиков, показаны на рис. 6-5. Хотя подобная точка зрения не принята в настоящее время, современные представления об основной структурной единице, построенной с определенным расположением атомов в элементарной ячейке, весьма близки к идее Гаюи о «составляющей молекуле» (*molecule integrante*).

В отличие от взглядов Гаюи на микроскопический кристалл как кладку из множества твердых параллелепипедов, современные представления о кристалле связаны с правильным внутренним расположением атомов или ионов в кристаллической решетке, и эту строгую закономерность внутренней структуры отражает морфология кристалла. Выберем часть кристаллической решетки, с помощью которой можно воссоздать весь кристалл в целом, складывая эти структурные единицы подобно тому, как это делал Гаюи. Заметим, что результат останется тем же, если представить себе такую единицу перемещающейся из одного положения в решетке в соседнее эквивалентное положение. Если по Гаюи для построения кристалла требуется кладка из кубов, это значит, что мы должны принять в кристалле кубическое расположение атомов или ионов (рис. 6-6).

Различие между кристаллами обусловлено различием геометрической формы структурной единицы (элементарной ячейки), т. е. ее симметрией. Например, факт, что куб имеет более высокую

симметрию, очевиден. Ясно также, что кристалл, построенный из кубических элементарных ячеек, будет отличаться по симметрии от кристалла, построенного из ромбоэдров. Отсюда следует, что система классификации кристаллов, основанная на симметрии элементарной ячейки, целесообразна и весьма наглядна. Заметим

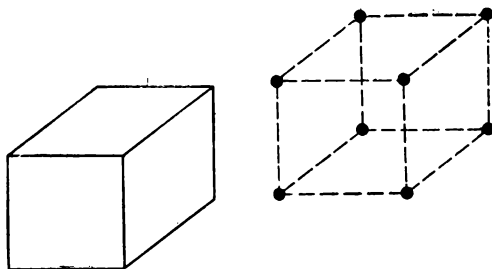


Рис. 6-6. Аналогия между структурной единицей Гаю и элементарной ячейкой кристаллической решетки.

лишь, что на практике поступают наоборот — выбирают элементарную ячейку таким образом, чтобы она соответствовала форме макроскопического кристалла.

### Элементы симметрии и операции симметрии

Существует много способов описания симметрии системы. Химики обычно имеют дело с молекулами и при выяснении их симметрии прежде всего выбирают отправную точку в молекуле, затем рассматривают симметрию линий и плоскостей относительно этой точки (точечная симметрия). Точечную симметрию можно



Рис. 6-7. Примеры точечной симметрии.

использовать и для описания симметрии кристаллов, но для них большое значение имеют также элементы симметрии бесконечных фигур (трансляционная симметрия). Точечная симметрия не должна нарушать требований трансляционной симметрии.

Признание симметрии, присущей какому-либо объекту, есть следствие нашего повседневного опыта. Например, если посмотреть на два объекта, изображенные на рис. 6-7, то можно сказать, что один из них симметричен, а другой несимметричен. Действительно, в некоторой степени симметрия проявляется в обеих фигурах, но наше восприятие симметрии заставляет обратиться к центральной точке. Можно сказать, что в данном случае сим-

метрия есть чувство равновесия относительно этой точки. В кристаллохимии вместо этого туманного понятия о чувстве равновесия прибегают к количественному описанию симметрии той или иной фигуры (например, молекулы), определяя элементы симметрии и с их помощью давая четкую формулировку понятия симметрии. Такими элементами симметрии являются: ось симметрии, плоскость симметрии и инверсионная ось. Выбор этих элементов симметрии не случаен. С их помощью можно описать любой кри-

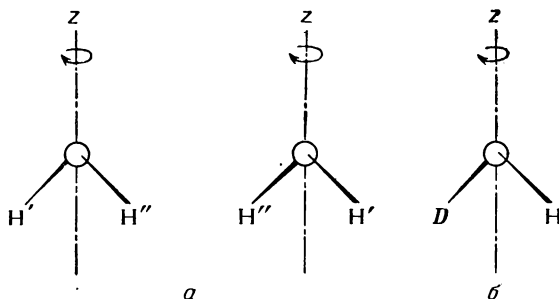


Рис. 6-8. Ось симметрии в молекуле воды:

*a* — ось второго порядка в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ; *б* — ось первого порядка в молекуле  $\text{DHO}$

сталл точечной симметрии. Следует отметить, что центр симметрии \*, присущий многим геометрическим фигурам, не включен в элементы симметрии. В дальнейшем будет показано, что центр симметрии может быть описан в качестве составной части инверсионной оси.

### Оси симметрии

Если, вращая объект вокруг воображаемой оси, можно привести его в положение, неотличимое от исходного, то говорят, что объект имеет *ось симметрии*. Ось симметрии является *элементом симметрии*, а операция вращения вокруг этой оси есть *операция симметрии*. Пример такой оси можно увидеть у молекулы воды, изображенной на рис. 6-8*a*. Поскольку оба атома водорода неразличимы, две ориентации молекулы воды эквивалентны. Угол, на который следует повернуть молекулу, чтобы привести ее в положение, неотличимое от исходного, обозначают  $\theta$ . Тогда молекула или какой-либо другой изучаемый объект будет иметь ось симметрии  $360^\circ/\theta$ -порядка. Так, ось, показанная на рисунке для молекулы воды, имеет порядок  $360^\circ/180^\circ = 2$ .

\* *Центром симметрии* называют воображаемую точку в кристалле, которая характеризуется тем, что любая проведенная через нее прямая на равных расстояниях от нее встречает соответственные точки. (Прим. ред.)



Если один из атомов водорода в молекуле воды заменить на атом дейтерия, как показано на рис. 6-8б, то ось симметрии второго порядка исчезает. В этом случае необходимо вращать объект на  $360^\circ$ , чтобы он пришел в положение, неотличимое от исходного, т. е. при вращении вокруг этой оси нет эквивалентных ориентаций. Получающаяся при повороте на  $360^\circ$  структура является *тождественной* исходной, а не *эквивалентной* ей, поэтому ось является осью симметрии первого порядка или *тождественной осью симметрии*.

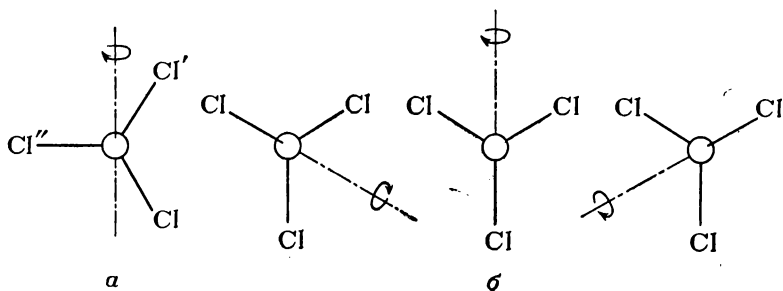


Рис. 6-9. Оси симметрии в молекуле  $\text{BCl}_3$ :

*a* — ось третьего порядка, перпендикулярная плоскости; *б* — три оси второго порядка, лежащие в плоскости молекулы.

Рассмотрим другой пример — молекулу  $\text{BCl}_3$ . Геометрическая форма этой молекулы — плоский треугольник. Если учесть, что атомы хлора эквивалентны, то из рис. 6-9а можно увидеть, что вращение вокруг оси, являющейся нормальной к плоскости треугольника и проходящей сквозь атом бора, будет приводить к эквивалентной ориентации через каждые  $120^\circ$ . Кроме того, из рис. 6-9б видно, что у молекулы  $\text{BCl}_3$  есть три оси второго порядка, каждая из которых проходит вдоль одной из трех различных  $\text{B}-\text{Cl}$ -связей.

Оси симметрии, встречающиеся в кристаллах, приведены на рис. 6-10 (показаны оси симметрии 1-, 2-, 3-, 4 и 6-го порядков). В каждом случае ось перпендикулярна к плоскости круга и проходит сквозь его центр. Геометрическая фигура в центре каждого круга указывает на порядок оси.

### Обозначения элементов симметрии

Известны два наиболее распространенных способа обозначения элементов точечной симметрии. Химики обычно предпочитают обозначения Шенфлиса. За исключением тождественной оси, которую обозначают знаком  $E$ , остальные оси симметрии обозначают  $C_n$  ( $n$  — порядок оси симметрии). Кристаллографы обычно

используют обозначения Германа—Могена, где оси симметрии обозначают целыми числами, соответствующими их порядку. Обе системы обозначений приведены на рис. 6-10 и в табл. 6-1.

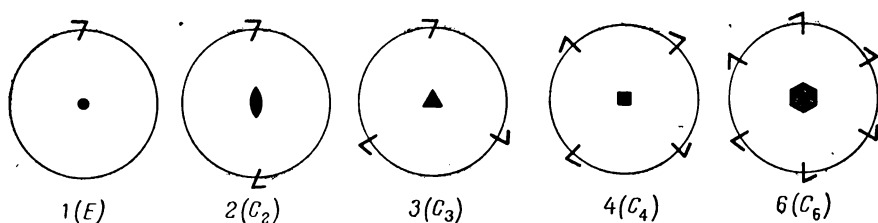


Рис. 6-10. Обозначения разрешенных осей симметрии в кристаллах.

Таблица 6-1. Обозначения осей симметрии

Порядок оси $n$	Ось	Угол поворота	Обозначение	
			по Герману— Могену	по Шенфлису
1	тождественная	360	1	$E$
2	двойная	180	2	$C_2$
3	тройная	120	3	$C_3$
4	четверная	90	4	$C_4$
6	шестерная	60	6	$C_6$

### Разрешенные оси симметрии

До сих пор при обсуждении поворотной симметрии мы ограничивались лишь указанными выше осями, но у молекул могут быть оси пятого и более высокого порядка. Например, молекула  $IF_7$  имеет структуру пентагональной бипирамиды, т. е. ось симметрии пятого порядка, проходящую через две полярные вершины. Однако в кристалле, как легко показать, с трансляционной периодичностью совместимы только указанные в табл. 6-1 оси симметрии.

Пусть точки  $P_n$  на рис. 6-11 представляют собой точки в кристаллической решетке, а  $P_1$  и  $P_2$  — две соседние точки в данном ряду. Так как все места в решетке должны быть эквивалентными, то окружение точки  $P_2$ , например, должно быть такое же, как и точек  $P_1$ ,  $P'_1$ ,  $P'_2$ ,  $P_3$  и т. д. Следовательно, если точка перемещается из одного местоположения в другое, то получается эквивалентная ориентация. Вообразим ось симметрии, перпендикулярную плоскости бумаги и проходящую сквозь точку  $P_1$ . Если теперь вращать систему на угол  $\varphi$ , то точка  $P_2$  перейдет в положение точки  $P'_2$ . Аналогично при повороте системы на тот же угол, но в противоположном направлении, вокруг оси, проходящей сквозь точку  $P_2$ , точка  $P_1$  перейдет в точку  $P'_1$ .

Точки  $P'_1$  и  $P'_2$  лежат в новом ряду, который согласно геометрическим свойствам системы должен быть параллелен первоначальному ряду.

Поскольку все положения точек в решетке эквивалентны, расстояние между двумя соседними точками в новом ряду должно быть тем же самым, что и в параллельном. Это в свою очередь приводит к тому, что расстояние между любыми двумя точками в ряду должно быть кратным расстоянию между соседними точ-

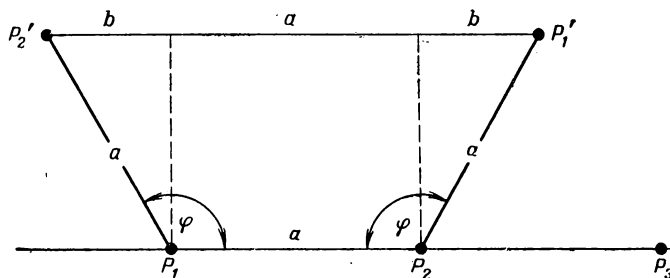


Рис. 6-11. Иллюстрация разрешенных осей симметрии в кристалле.

ками. Обозначив расстояние между соседними точками через  $a$ , получим, что расстояние между точками  $P'_2$  и  $P'_1$  должно быть  $na$ , где  $n$  — целое число  $0, 1, 2, 3, \dots, n$ .

Отсюда

$$\overline{P'_1 P'_2} = a + 2b = a + 2a \sin(\varphi - 90^\circ) = a - 2a \cos \varphi$$

Поскольку

$$\overline{P'_1 P'_2} = na \quad (n = 0, 1, 2, \dots, n)$$

то

$$na = a - 2a \cos \varphi \text{ и } \cos \varphi = (1 - n)/2$$

Значения  $\cos \varphi$  должны лежать между  $-1$  и  $+1$ . Это накладывает ограничение на угол  $\varphi$ , в результате чего только оси симметрии 2, 3, 4 и 6-го порядков согласуются с трансляционной периодичностью:

$n$	0	1	2	3
$\cos \varphi$	1/2	0	-1/2	-1
$\varphi$ , град	60	90	120	180
Порядок оси	6	4	3	2

Можно убедиться в том, что приемлемая и тождественная ось симметрии.

В приведенном выше рассуждении был рассмотрен поворот двух точек, однако легко представить себе вращение всех точек вокруг оси. Из рис. 6-11 можно было бы сделать вывод, что ось симметрии второго порядка всегда должна быть в кристалле. Действительно, поворот вокруг оси второго порядка, проходя-

щей сквозь точку  $P_2$ , должен перевести точку  $P_1$  в эквивалентное положение  $P_3$ . Однако нужно рассматривать одновременно и повороты других точек вокруг этой оси. Они также должны перейти в эквивалентные положения при вращении вокруг оси второго порядка. Таким образом, при вращении вокруг оси, проходящей через точку, не всегда можно перевести все точки решетки в эквивалентные; последнее возможно только в случаях, когда ось симметрии имеет порядок 1, 2, 3, 4, 6.

### Плоскость симметрии

Если в каком-либо объекте можно провести плоскость таким образом, что одна часть объекта будет зеркальным изображением другой, то эту плоскость называют *плоскостью симметрии* или *плоскостью зеркального отражения*. В молекуле воды (рис. 6-12) существуют две плоскости симметрии, проходящие

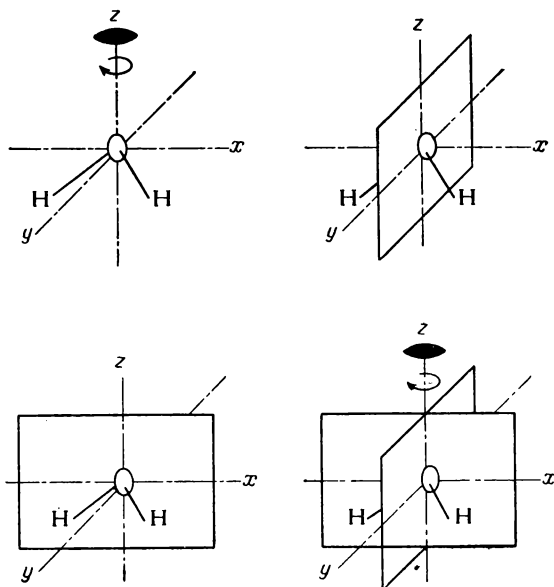


Рис. 6-12. Плоскости симметрии в молекуле воды.

через ось симметрии 2-го порядка (ось  $z$ ). Одной из них является плоскость  $yz$ , а другая совпадает с плоскостью самой молекулы, т. е. является плоскостью  $xy$ . Используя систему обозначений Шенфлиса, обе эти плоскости обозначим  $\sigma_v$ . Плоскость, содержащую главную \* ось симметрии, по условию считают вертикальной,

\* Главной называют единственную ось симметрии порядка выше двух.  
(Прим. ред.)

отсюда и индекс  $v$  (vertical); ( $\sigma$  — обозначение плоскости симметрии).

Рассмотрим молекулу  $\text{BCl}_3$ . Было отмечено, что она имеет одну ось симметрии третьего порядка и три оси второго порядка. Как видно из рис. 6-13, у молекулы есть четыре плоскости симметрии. Три из них содержат по одной оси второго порядка и перпендикулярны к плоскости молекулы. Четвертая плоскость совпадает с плоскостью молекулы и, таким образом, перпендикулярна к оси симметрии третьего порядка, которая лежит

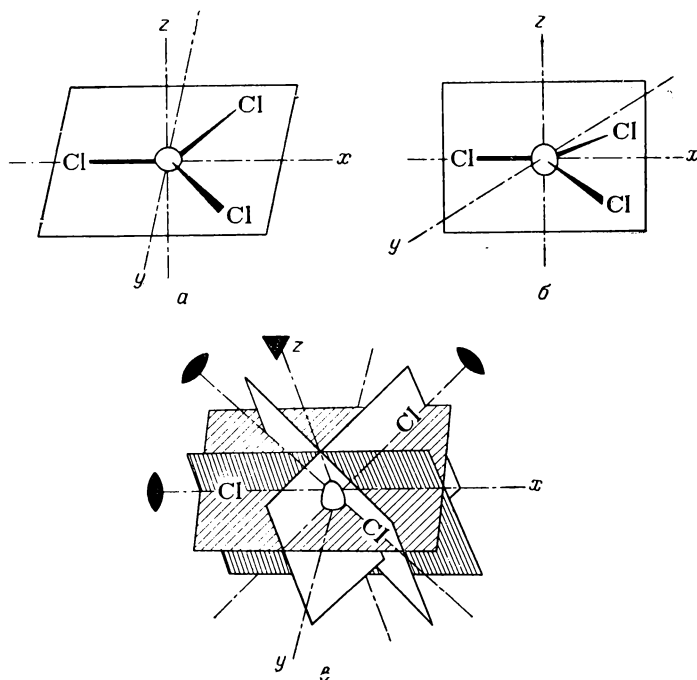


Рис. 6-13. Плоскости симметрии в молекуле  $\text{BCl}_3$ :

$a$  — горизонтальная плоскость (перпендикулярная к оси  $z$ );  $б$  — одна из трех вертикальных плоскостей,  $в$  — все четыре плоскости, изображенные вместе.

в остальных трех плоскостях симметрии. Плоскости обозначают по отношению к главной оси симметрии высшего порядка (в данном случае третьего), которую условились считать осью  $z$ , направленной вертикально. Три плоскости, содержащие ось третьего порядка, обозначают  $\sigma_v$ , а плоскость, перпендикулярную к оси симметрии третьего порядка, обозначают  $\sigma_h$  [индекс  $h$  — от слова «горизонтальный» (horizontal)].

Кристаллографы, вообще говоря, не используют эту систему обозначений для плоскости симметрии. Они обозначают ее бук-

вой « $m$ ». Комбинация « $m$ » с обозначением оси симметрии позволяет узнать, является плоскость вертикальной или горизонтальной. Например,  $2m$  обозначает ось симметрии второго порядка, проходящую в плоскости симметрии, а  $2/m$  обозначает ось второго порядка, перпендикулярную к плоскости симметрии.

### Инверсионная ось

Третий элемент симметрии — *инверсионная ось* — предполагает поворот вокруг оси с последующей инверсией относительно центра. Эту ось относят к «несобственным» осям вращения в противовес к собственным, рассмотренным выше.

Этот особый элемент симметрии не так легко иллюстрировать, как два предыдущих. На рис. 6-14 цифра «7» использована для иллюстрации сущности операции. Инверсионную ось обозначают

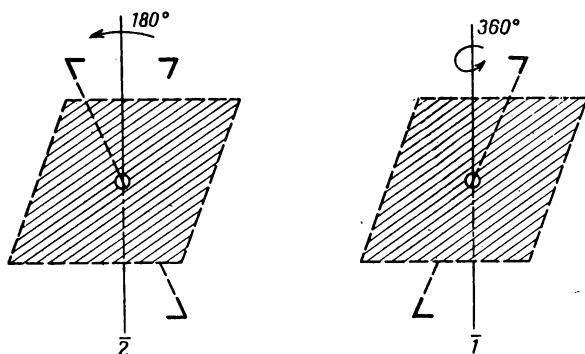


Рис. 6-14. Иллюстрация инверсионной оси.

арабской цифрой, соответствующей порядку оси симметрии с чертой. На рис. 6-14 инверсионная ось второго порядка обозначена  $\bar{2}$ , а ось первого порядка  $\bar{1}$ . В случае инверсионной оси второго порядка цифра «7» на рис. 6-14 вначале вращается на  $180^\circ$ , а затем инвертируется относительно центра. Тот же результат можно получить отражением в плоскости, перпендикулярной оси. Следовательно, тело, имеющее инверсионную ось второго порядка, обычно имеет и плоскость симметрии.

Инверсионная ось первого порядка, показанная на рисунке, эквивалентна центру симметрии. В кристаллографии этот особый элемент симметрии предпочитают центру симметрии. Однако химики, имеющие дело с молекулярной симметрией, склонны в большей степени использовать понятие центра симметрии. Мы будем в дальнейшем использовать систему обозначений Германа—Могена; детальное сравнение двух систем обозначений дано в приложении IV.

## Симметрия куба

После рассмотрения элементов симметрии полезно применить их к определенной геометрической структуре, например кубу, который является высоко симметричной структурой. Рассмотрим вначале собственные оси симметрии и убедимся, что они трех различных типов (рис. 6-15). В кубе есть три оси четвертого порядка, каждая из которых проходит через центры противоположных граней. Оси третьего порядка обнаружить гораздо труднее. У куба таких осей четыре, каждая из них проходит через противоположные вершины куба. Наконец, у куба есть шесть осей второго порядка, проходящих через середины противоположных ребер. Все 13 осей симметрии куба показаны на рис. 6-16.

Плоскости симметрии найти у куба значительно проще, чем оси симметрии. Таких плоскостей, как показано на рис. 6-17, два вида. Три плоскости первого типа являются диагональными плоскостями. Всего у куба девять плоскостей симметрии. Последние шесть выделены отдельно, поскольку их яснее иллюстрировать с помощью стереографической проекции, как это будет показано в следующем разделе.

Наконец, у куба есть и центр симметрии. В этом можно убедиться, найдя для каждой точки куба эквивалентную ей на противоположной стороне от центра. Иными словами, для получения эквивалентной структуры можно использовать инверсионную ось первого порядка.

Симметрию куба можно описать и с помощью иных элементов, нежели рассмотренные выше, однако мы не описали даже все возможные операции с тремя указанными выше элементами симметрии. Так, уже было отмечено, центр симметрии эквивалентен инверсионной оси первого порядка, но мы не рассматривали инверсионные оси более высоких порядков. Но это отнюдь не значит, что мы не учли какие-либо элементы симметрии для куба. Как легко показать, эти оси могут быть выражены с помощью элементов симметрии и операций симметрии, рассмотренных выше. Например, инверсионная ось вращения второго порядка эквивалентна плоскости симметрии. Было бы излишним описывать одну и ту же симметрию с помощью двух различных операций. Таким образом, у куба есть следующие 23 элемента симметрии:

1 центр симметрии

3 плоскости, параллельные граням }  
6 диагональных плоскостей } 9 плоскостей

3 четверных оси симметрии }  
4 тройных оси симметрии } 13 собственных  
6 двойных осей симметрии } осей симметрии

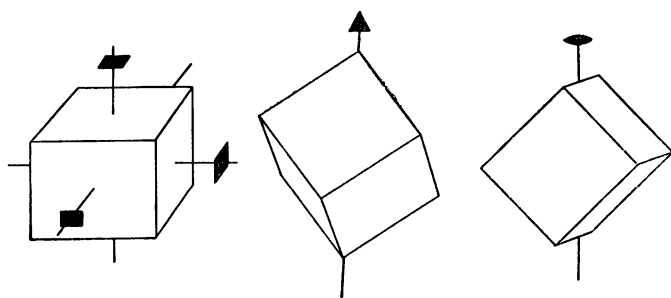


Рис. 6-15. Виды осей симметрии куба.

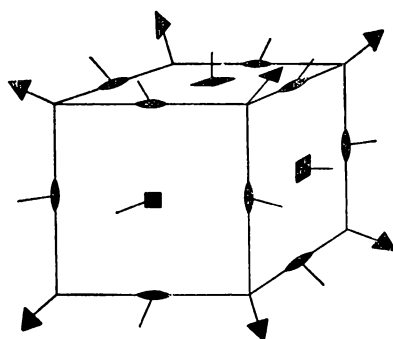
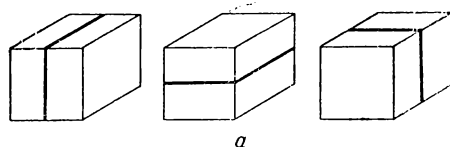
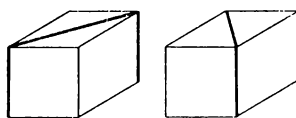


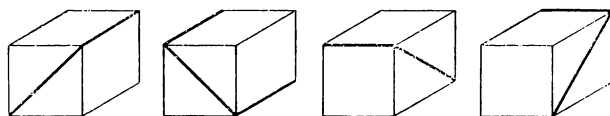
Рис. 6-16. Оси симметрии куба.



*a*



*б*



*в*

Рис. 6-17. Плоскости симметрии куба.



## Стереографические проекции

Естественный рост кристалла скрывает его симметрию, поэтому желательно иметь способ представления симметрии кристалла, свободной от искажений, сопровождающих рост кристалла.

Представим себе кристалл с описанной вокруг него сферой. Проведем нормали к граням кристалла вплоть до пересечения со сферой, как показано на рис. 6-18 *а*. Выбранный для иллюстрации кристалл имеет симметрию куба; можно показать, что каждая из нормалей к граням совпадает с одной из осей симметрии куба. Если бы в качестве иллюстрации был выбран куб, то нормали совпали бы с тремя осями симметрии 4-го порядка. Далее представим себе плоскость, проходящую через центр сферы (рис. 6-18 *б*); точки пересечения нормалей со сферой проецируем на горизонтальный (проекционный) круг (рис. 6-19).

Обратившись вновь к обсуждению элементов симметрии куба (см. рис. 6-16), находим, что нормали, лежащие на горизонтальной плоскости (рис. 6-19 *б*), соответствуют двум четверным и двум двойным осям симметрии. Четверную ось, перпендикулярную к горизонтальной плоскости, представляют квадратиком в центре проекционного круга. Остальные точки пересечения нормалей со сферой располагаются внутри круга и их точное положение может быть рассчитано, как мы увидим ниже, с помощью плоскостей симметрии.

В стереографической проекции проекционный круг может совпадать, а может и не совпадать с плоскостью симметрии. Мы выбрали структуру кубической симметрии, для которой проекционный круг совпадает с плоскостью симметрии для этой структуры. Поэтому он обозначен сплошной линией. Если плоскость проекционного круга не совпадает с плоскостью симметрии, его наносят на проекцию штриховой линией.

Выше было показано, что у совершенного куба девять плоскостей симметрии. Проекционная плоскость представляет собой одну из трех плоскостей, параллельных граням куба. На рис. 6-20 все девять плоскостей симметрии показаны в проекции. Они сгруппированы таким образом, что их можно сравнить с соответствующими плоскостями для совершенного куба, изображенными на рис. 6-17. Так, три плоскости симметрии, параллельные граням куба и приведенные на рис. 6-17 *а*, изображены в проекции на рис. 6-20 *а*. Диагональные плоскости, показанные на рис. 6-17 *б*, изображены в проекции на рис. 6-20 *б* и диагональные плоскости, показанные на рис. 6-17 *в*, изображены в проекции на рис. 6-20 *в*.

Плоскости симметрии, показанные на рис. 6-20 *а* и *б*, совпадают с осями второго и четвертого порядка, расположенными в горизонтальной плоскости, как это изображено на рис. 6-19. Если теперь объединить изображения девяти плоскостей симме-

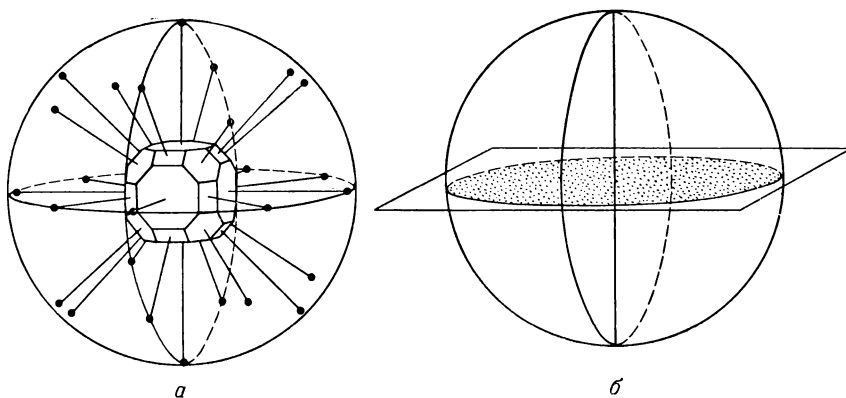


Рис. 6-18. Стереографическая проекция:

*a* — сферическая проекция нормалей к граням; *б* — положение проекционного круга.

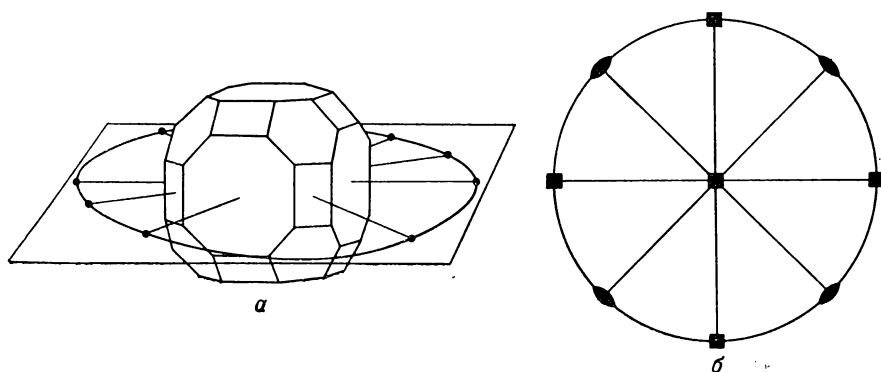


Рис. 6-19. Проекция нормалей, лежащих в плоскости проекционного круга (*a*), и проекционный круг, показывающий оси симметрии, лежащие на проекционной плоскости (*б*).

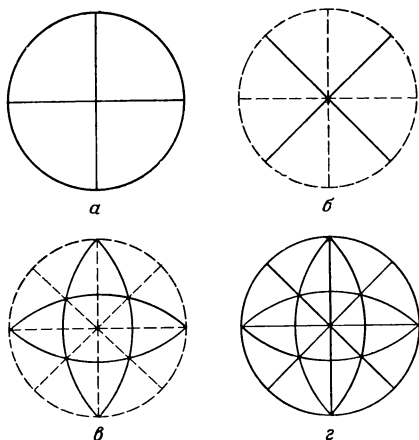


Рис. 6-20. Изображение на проекционном круге плоскостей симметрии куба в соответствии с рис. 6-17.

трии и этих четырех осей симметрии, получится неполная стереограмма, представленная на рис. 6-21 *а*, в которую дополнительно включено изображение четверной оси симметрии, перпендикулярной к проекционному кругу. Таким образом, этот рисунок показывает все девять плоскостей симметрии, три четверных и две двойных оси симметрии. Нам осталось рассмотреть еще четыре тройных и четыре двойных оси и центр симметрии.

На основании изучения диаграмм плоскостей и осей симметрии можно доказать, что оси симметрии являются результатом пересечения двух или более плоскостей симметрии. Порядок оси будет равен числу плоскостей, пересекающихся в одной точке.

Например, если выбрать центр какой-либо грани куба, то в этой точке, как показано на рис. 6-22, пересекутся четыре плоскости симметрии: две параллельные граням и две диагональные плоскости симметрии. Таким образом, каждая поворотная ось

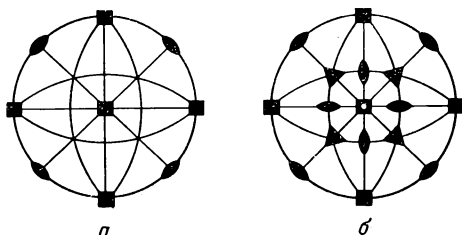


Рис. 6-21. Частная и общая стереограммы для кубической симметрии.

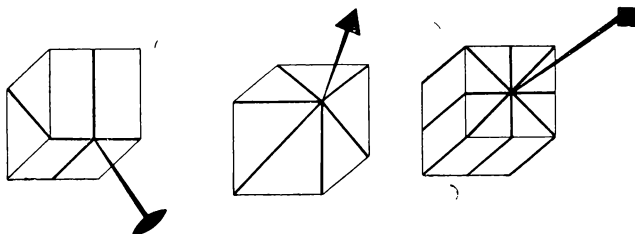


Рис. 6-22. Схема, иллюстрирующая соответствие между числом пересекающихся плоскостей симметрии и порядком оси симметрии.

четвертого порядка проходит через центр грани. В каждой вершине куба пересекаются три диагональные плоскости симметрии, и соответствующая ось симметрии имеет третий порядок. Наконец, в центре каждого ребра куба пересекаются одна параллельная граням и одна диагональная плоскости симметрии, поэтому проходящая через центр ребра ось вращения будет осью второго порядка.

Рассматривая стереограмму на рис. 6-21 *а*, можно увидеть, что оси четвертого и второго порядков находятся на пересечении соответствующего числа плоскостей симметрии. Этим принципом можно руководствоваться для определения местоположения остальных осей. На рис. 6-21 *б* есть четыре точки, в которых пересе-

каются три плоскости симметрии, это определяет собой наличие четырех осей. Кроме того, есть четыре дополнительные точки, в которых пересекаются две плоскости симметрии, и они определяют собой наличие остальных четырех двойных осей. Наконец, центр симметрии обозначен белой точкой в центре стереограммы. Таким образом, получена полная стереографическая проекция кубической симметрии.

Следует указать, что горизонтальные оси симметрии, совпадая с плоскостью чертежа, дают два выхода на проекционном круге, и их обозначают значками, соответствующими порядку оси. Остальные оси дают только один выход на проекционном круге. Таким образом, число значков, обозначающих оси симметрии, на стереограмме будет больше, чем осей в кристалле.

## Классификация кристаллов по симметрии

### *Кристаллографические системы \**

Элементы симметрии можно применить для классификации кристаллов. Для удобства иллюстрации вновь используем модель параллелепипеда. Представим себе крайний случай, когда система характеризуется наинизшей симметрией, т. е. нет центра симметрии, плоскостей симметрии и осей симметрии, за исключением

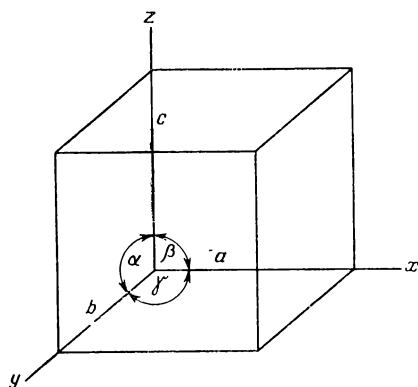


Рис. 6-23. Общее изображение кристаллографических осей.

оси первого порядка, которая присуща любой структуре. В качестве примера наивысшей симметрии можно рассмотреть куб, имеющий 23 элемента симметрии. Между этими двумя крайними случаями можно поместить все кристаллы.

На основании элементов симметрии были определены семь кристаллографических систем. Эти системы перечислены в табл. 6-2, из которой видно, что каждая система определяется наличием соответствующих осей симметрии. В последней колонке табл. 6-2 приведена характеристика параллелепипеда максимально возможной симметрии для соответствующей системы. Параметры параллелепипеда (длины ребер и углы между осями) указаны на рис. 6-23.

характеристика параллелепипеда максимально возможной симметрии для соответствующей системы. Параметры параллелепипеда (длины ребер и углы между осями) указаны на рис. 6-23.

\* В отечественной литературе обычно используют вместо «Кристаллографическая система» термин «сингония». (Прим. ред.)

Как видно из данных табл. 6-2, параллелепипедом в кубической системе является куб. Кристаллы кубической системы должны иметь четыре оси симметрии третьего порядка. Из различных типов параллелепипедов только куб имеет такой набор осей. Этот набор однозначно определяет кубическую систему. Помимо четырех тройных осей куб имеет большую часть элементов симметрии, характерных для других систем. Поэтому можно сделать вывод, что наличие тройных осей симметрии указывает на высокую степень симметрии. Подобно тому как набор тройных осей выделяет куб среди других параллелепипедов, ограниченный набор элементов симметрии также выделяет ту или иную систему. Так, триклинная система выделяется отсутствием какой-либо симметрии, за исключением возможного центра симметрии.

Таблица 6-2. Семь кристаллографических систем

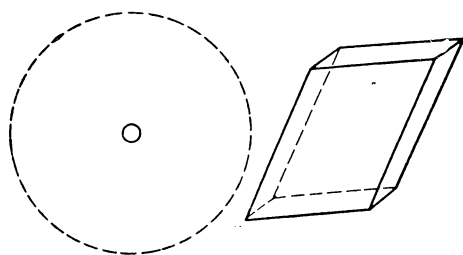
Кристаллографическая система	Минимум элементов симметрии	Характеристика параллелепипеда
Триклинная	1 (или $\bar{1}$ )	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2 (или $\bar{2}$ )	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Орторомбическая	222 (или $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ )	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	4 (или $\bar{4}$ )	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	четыре 3 (или четыре $\bar{3}$ )	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	3 (или $\bar{3}$ )	
Гексагональная	6 (или $\bar{6}$ )	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Для тригональной системы в табл. 6-2 не дана характеристика соответствующего параллелепипеда, так как она неоднозначна. Часто эту трудность разрешают, рассматривая тригональную систему как частный случай гексагональной, тем самым сводят число кристаллографических систем к шести.

### Стереографические проекции кристаллографических систем

Стереографические проекции кристаллографических систем, исключая тригональную, имеют вид, показанный на рис. 6-24. Стереограммы даны для каждого голоэдрического (нормального) класса соответствующей системы, т. е. показывают максимально возможную симметрию для данной системы. Наряду со стереограммой приведен набор элементов симметрии и вид параллелепипеда.

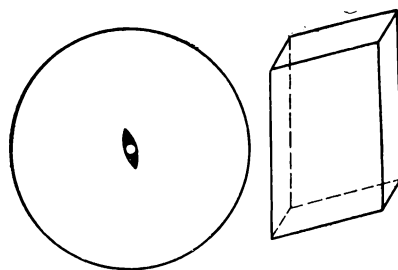
Рис. 6-24. Стереографические проекции кристаллографических систем.



*a*

### Триклинная

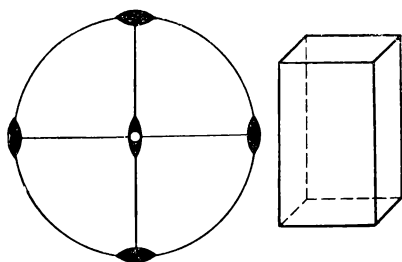
1 центр симметрии



*б*

### Моноклинная

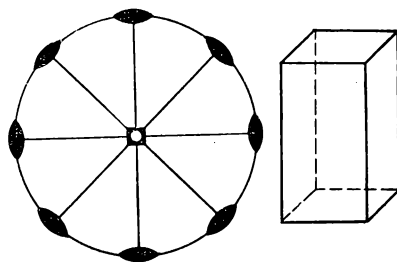
1 центр симметрии  
1 плоскость симметрии  
1 двойная ось



*в*

### Орторомбическая

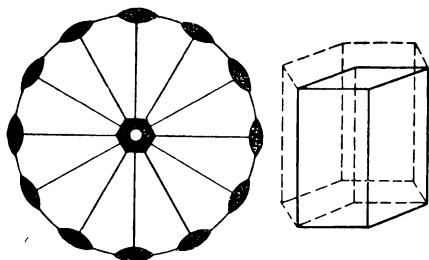
1 центр симметрии  
3 плоскости симметрии  
3 двойных оси



*г*

### Тетрагональная

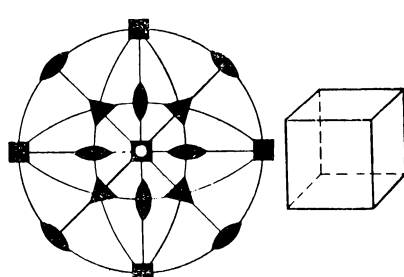
1 центр симметрии  
5 плоскостей симметрии  
1 четверная ось  
4 двойных оси



*д*

### Гексагональная

1 центр симметрии  
7 плоскостей симметрии  
1 шестерная ось  
3 двойных оси  
3 двойных оси



*е*

### Кубическая

1 центр симметрии  
9 плоскостей симметрии  
3 четверные оси  
4 тройных оси  
6 двойных осей

## *Кристаллографические классы \**

Распределение кристаллов на семь кристаллографических систем, приведенное в табл. 6-2, основывается на наличии у кристалла тех или иных осей симметрии. Это позволяет структуры с различными видами симметрии относить к одной и той же системе. В кубической системе, например, полная симметрия, как было показано, включает 23 элемента. Однако к этой системе относятся и структуры не кубической формы, которые тоже обладают 23 элементами симметрии. В то же время есть структуры со значительно меньшим числом элементов симметрии, но имеющие четыре тройные оси симметрии, и поэтому также относящиеся к кубической системе.

В качестве иллюстрации первого случая можно указать правильный октаэдр и правильный додекаэдр — две распространенные структуры, обладающие кубической симметрией. Ранее было отмечено, что NaCl в присутствии мочевины кристаллизуется в виде правильных октаэдров. На рис. 6-18 *a* изображен куб с начинающимися развиваться октаэдрическими и додекаэдрическими гранями. Грани, формирующиеся по углам куба, приводят в конце концов к октаэдру, а грани, развивающиеся по ребрам, в результате своего развития формируют додекаэдр.

Уже отмечалось, что 13 осей симметрии, характерные для кубической симметрии, есть и у этого додекаэдра. Это и явилось причиной выбора его для иллюстрации стереографической проекции; у додекаэдра нетрудно найти также девять плоскостей симметрии и центр симметрии. Таким образом, не только куб, но и другие структуры могут относиться к этой системе симметрии.

Примером кристалла кубической системы, обладающего меньшим чем 23 числом элементов симметрии, является кристалл пирита. Он имеет, как показано на рис. 6-25, штриховку на грани. Легко увидеть у него четыре тройных оси симметрии, но из-за штриховки граней его полная симметрия состоит из меньшего числа элементов симметрии, чем у куба. Его элементами симметрии являются: 1 центр симметрии; 3 плоскости симметрии; 3 двойные оси; 4 тройные оси. Плоскостями симметрии являются плоскости, параллельные граням, а двойными осями — три нормали к граням куба.

Тетраэдр также относится к кубической системе из-за наличия четырех тройных осей, но и для него число элементов симметрии меньше, чем для нормального класса. Он имеет следующие элементы симметрии: 4 тройные оси, 3 четверные инверсионные оси и 6 диагональных плоскостей. Иногда вместо трех четверных инверсионных осей указывают (рис. 6-26) три двойные оси. Эти оси на самом деле есть в тетраэдре, однако в действительности

---

\* В отечественной литературе кристаллографические классы часто называют точечными группами. (*Прим. ред.*)

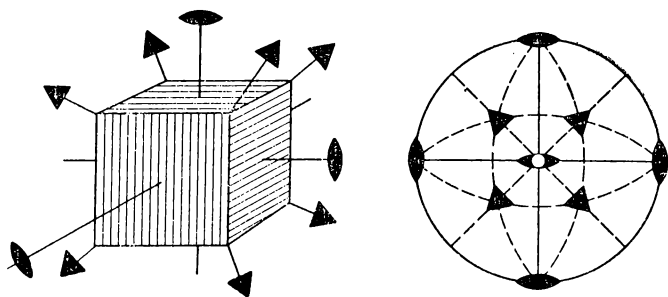


Рис. 6-25. Кристалл пирита и его стереографическая проекция, иллюстрирующая более низкий класс кубической системы.

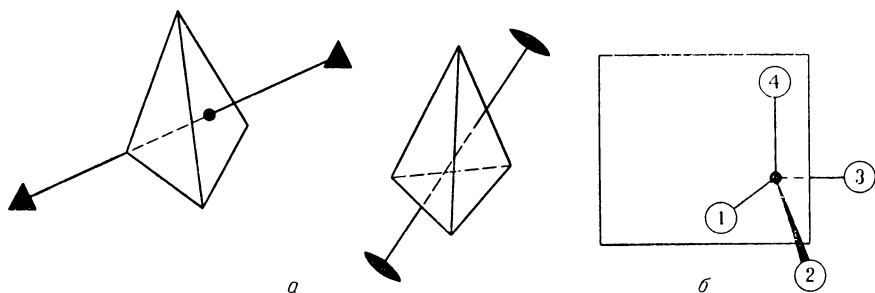


Рис. 6-26. Элементы симметрии тетраэдра.

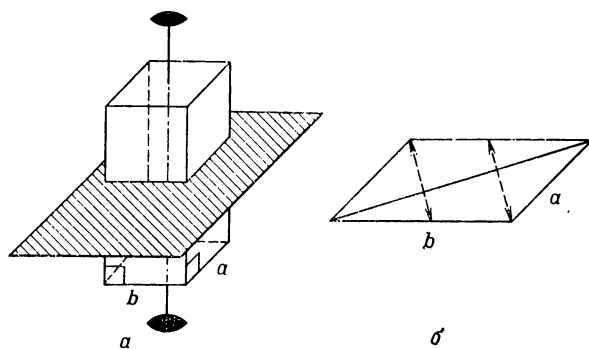


Рис. 6-27. Элементы симметрии параллелепипеда в моноклинной системе.



симметрия у него более высокая, чем соответствующая наличию двойных осей. Поэтому более целесообразно использование инверсионных осей. Если перенумеровать четыре вершины тетраэдра цифрами 1, 2, 3 и 4, то возможны 6 комбинаций для иллюстрации плоскостей симметрии; в качестве примера на рисунке приведена плоскость, проходящая через вершины 1, 4.

Теперь рассмотрим моноклинную систему. Из данных табл. 6-2 видно, что соответствующий параллелепипед имеет характеристику  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ . Полная симметрия для этой системы показана на рис. 6-27; она характеризуется следующими элементами: 1 центр симметрии, 1 двойная ось и 1 плоскость симметрии, перпендикулярная двойной оси.

По изображению соответствующего параллелепипеда, показанного на рис. 6-27 а, можно полагать, что должна существовать и вертикальная плоскость симметрии. Однако вид сверху, приведенный на рис. 6-27 б, ясно показывает, что такой плоскости симметрии быть не может. Таким образом, для моноклинной системы характерны три элемента симметрии, но только наличие одной двойной оси является необходимым условием для отнесения кристалла к этой системе. Следовательно, в моноклинной системе возможны три различных класса структур, различающихся наборами элементов симметрии. Классы можно символически обозначить как 2,  $\bar{2}$  или  $2/m$ . Кристаллы первого класса содержат только ось симметрии 2-го порядка; второго — плоскость симметрии или эквивалентную ей инверсионную ось второго порядка; третьего — двойную ось и плоскость симметрии, перпендикулярную к этой оси, т. е. содержат все возможные элементы симметрии. Эти три класса отражают единственно возможные наборы элементов симметрии для кристаллов моноклинной системы и введены вне зависимости от того, есть или нет в действительности кристаллы с подобными элементами симме-

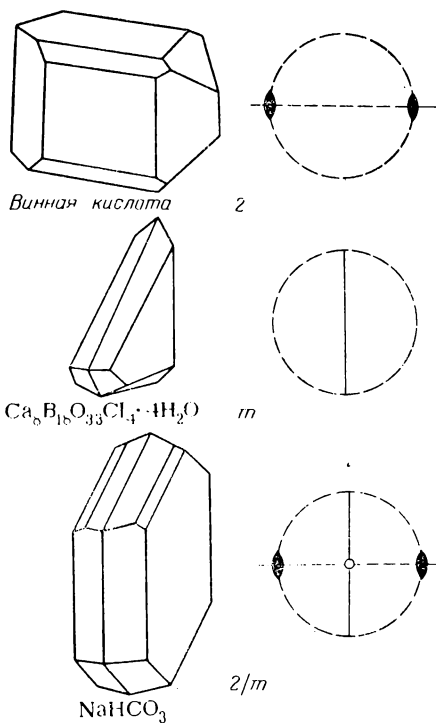
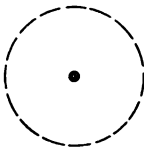
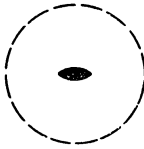
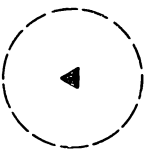
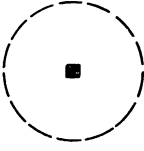
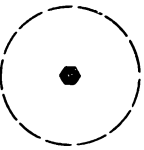
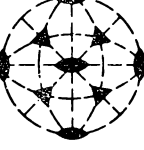
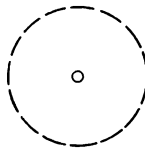
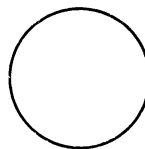
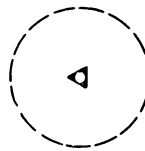
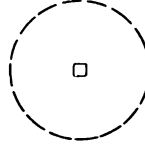
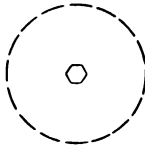

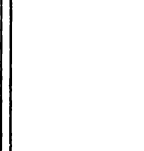
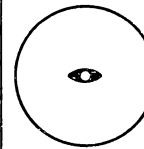

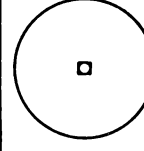
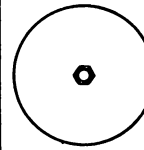
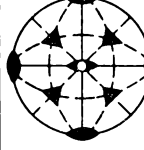

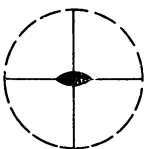
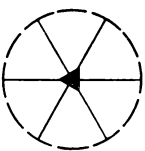
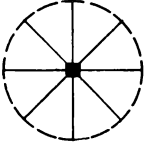
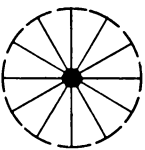



Рис. 6-28. Примеры кристаллов трех классов моноклинной системы и их стереографические проекции.

Триклинная	Моноклинная и орторомбическая	Тригональная	Тетрагональная	Гексагональная	Кубическая	
 1	 2	 3	 4	 6	 23	$\chi$
 1	 2	 3	 4	 6	 23	$\bar{\chi}$
 1	 2	 3	 4	 6	 23	$\chi / m$
 1	 2	 3	 4	 6	 23	$\chi m$

$\bar{1}m = 2/m$	$\bar{2}m = 2m$	$\bar{3}m$	$\bar{4}m = \bar{4}2m$	$\bar{6}m = \bar{6}2m$	$\bar{\infty}m$
$12 = 2$	$22 = 222$	$32$	$42$	$62$	$\infty 2$
$1/m\bar{1}m = 2m$	$2/m\bar{1}m = m\bar{1}m$	$3/m\bar{1}m = \bar{6}m$	$4/m\bar{1}m = 4/m\bar{2}m$	$6/m\bar{1}m = 6/m\bar{2}m$	$\infty/m\bar{1}m = m\bar{3}m$

Рис. 6-29. Стереографические проекции кристаллов 32 кристаллографических классов.

трии. Аналогично можно показать, что для всех семи кристаллографических систем возможны 32 различных набора элементов симметрии, называемых *кристаллографическими классами*; в настоящее время для каждого из них найдены соответствующие кристаллы. На рис. 6-28 приведены примеры трех классов моноклинной системы с соответствующими стереографическими проекциями.

### *Тридцать два кристаллографических класса*

На рис. 6-29 показаны стереографические проекции 32 кристаллографических классов. Эти классы объединены по кристаллографическим системам, представленным в вертикальных колонках. За исключением кубической системы в горизонтальных рядах расположены классы, характеризующиеся следующими элементами симметрии ( $X$  — ось симметрии  $X$ -порядка):

- $X$  — единственная ось симметрии;
- $\bar{X}$  — единственная инверсионная ось;
- $Xm$  — ось и вертикальная плоскость симметрии;
- $X/m$  — ось симметрии, нормальная к плоскости симметрии;
- $\bar{X}m$  — инверсионная ось и вертикальная плоскость симметрии;
- $X2$  — ось симметрии и двойная ось, перпендикулярная к ней;
- $X/m\bar{m}$  — ось симметрии, перпендикулярная к ней плоскость симметрии и одна или несколько вертикальных плоскостей.

Принято порядок главной оси записывать первым. За исключением кубической во всех остальных системах этой осью является ось симметрии высшего порядка. Условились также главную ось рассматривать как ось  $z$  или любую другую, направленную по вертикали. Имея это в виду, симметрию, обозначенную как  $X/m\bar{m}$ , лучше представить в виде  $\frac{X}{m}m$ . Такая запись указывает, что, одна из плоскостей симметрии перпендикулярна к оси  $X$ , а другая является вертикальной. Однако так как только одна плоскость может быть перпендикулярной данной оси, нет необходимости специально подчеркивать, что вторая плоскость — вертикальная. Поскольку главная ось выбрана перпендикулярной проекционному кругу, то плоскость, перпендикулярная главной оси, будет совпадать с плоскостью проекционного круга, что показано сплошной линией.

Иногда для обозначения какого-либо класса используют не весь набор элементов симметрии, поскольку наличие указанных элементов автоматически предполагает и наличие других. Рассмотрим, например, класс  $4/m\bar{m}2$ , который, как уже отмечалось, можно обозначить  $\frac{4}{m}m$ . Подобное обозначение класса, однако, не является полным. В нем указана в качестве вертикальной только одна плоскость симметрии  $m$ , на самом же деле таких плоскостей четыре, и их можно рассматривать как два набора вертикальных плоскостей, каждый из которых содержит по две плоскости. Таким образом, более подходящим было бы обозна-

чение  $4/m\bar{m}m$ ; его действительно часто используют. Из стереограмм, приведенных на рис. 6-29, видно, что этот класс характеризуется также четырьмя осями симметрии 2-го порядка. Это не отражено в обозначении  $4/m\bar{m}$ . Но в этом нет ничего удивительного, поскольку уже было сказано ранее, что двойная ось всегда имеет место на пересечении двух плоскостей. Итак, наличие некоторых элементов симметрии автоматически приводит к другим элементам симметрии, и поэтому нет нужды показывать все элементы, кроме наиболее существенных.

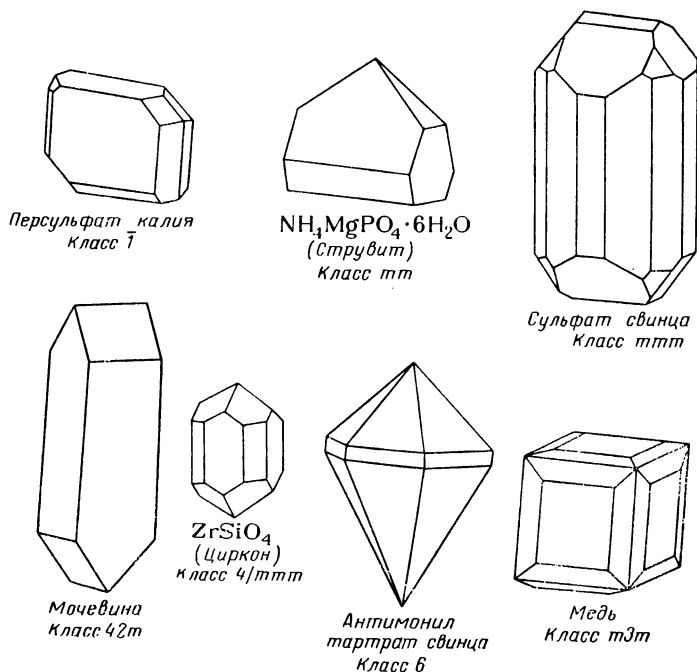


Рис. 6-30. Формы кристаллов.

При изучении различных стереограмм можно увидеть, что подобная ситуация возникает во многих случаях. Особенно наглядный пример — класс  $3m$ , в котором есть три вертикальные плоскости симметрии, а в обозначении класса приведена только одна; появление двух других плоскостей симметрии обуславливает ось симметрии 3-го порядка.

На рис. 6-29 в некоторых местах указана соответствующая комбинация элементов симметрии, но не даны стереограммы. Причина заключается в наличии эквивалентной комбинации, приведенной в другом месте таблицы, причем в большинстве случаев среди представителей других кристаллографических систем. Например, комбинация  $1\bar{1}m$  эквивалентна  $\bar{2}$  или  $m$ , являющейся

классом моноклинной системы. Следует заметить, что комбинации  $\overline{X}/m$  и  $\overline{X}2$  вообще не рассмотрены, так как в каждом отдельном случае легко показать их эквивалентность элементам симметрии, приведенным в другом месте таблицы. Например,  $\overline{2}/m = m$  и  $\overline{3}2 = \overline{3}m$ .

Кубическая система занимает особое положение, поскольку принадлежность многогранника к этой системе основывается на наличии четырех тройных осей. Так как обозначения этих осей всегда записывают после главной оси, цифру 3 никогда не записывают первой в обозначении класса кубической системы.

Чтобы наглядно ознакомить читателя с множеством форм кристаллов, на рис. 6-30 приведены некоторые примеры с указанием кристаллографических классов (для моноклинной системы см. рис. 6-28). Полезно у этих кристаллов обнаружить элементы симметрии и сравнить с соответствующими стереографическими проекциями.

### Методы классификации кристаллов

Определение элементов симметрии по стереографической проекции не вызывает больших трудностей. Совсем другое дело увидеть эти элементы в реальном кристалле. Ранее были показаны три формы кристалла NaCl (см. рис. 6-2). Несмотря на то, что на первый взгляд они кажутся различными, все три принадлежат к кубической системе  $m\overline{3}m$ .

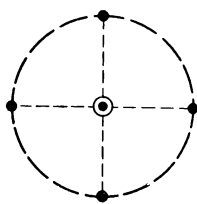
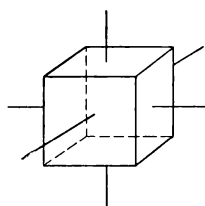


Рис. 6-31. Простая стереографическая проекция куба.

И у куба, и у октаэдра есть все 23 элемента симметрии, характерные для этой системы, но они частично отсутствуют у вафельноподобной структуры, показанной на рис. 6-2.

Следует напомнить, что, используя стереографические проекции, изучают

симметрию кристалла без учета осложнений, возникающих из-за различных неправильностей роста кристалла. Причем для построения этих проекций необходимо заранее знать симметрию конкретного кристалла. При работе же с неизвестным кристаллом единственное, что можно сделать, это нанести нормали к развитым граням и отметить их положение на проекционном круге. Не всегда можно сказать, есть ли оси симметрии того или иного порядка или плоскости симметрии, хотя об их существовании можно догадываться. Для кристалла кубической формы стереографическая проекция проста и показана на рис. 6-31. Четыре точки на окружности круга представляют собой точки пересечения нормалей к четырем вертикальным граням; точка

в центре круга — точку пересечения нормали к верхней грани, совпадающей с точкой пересечения нормали к нижней грани.

Из такой стереограммы можно установить только, что в кристалле есть шесть граней, параллельных граням куба. Если теперь построить стереограмму для кристалла, имеющего вафлеобразную форму, показанную на рис. 6-2, то она окажется аналогичной только что построенной для куба. Подобная стереограмма отвечает кристаллам не только кубической системы, но и орторомбической и тетрагональной систем. Это ясно видно из рассмотрения параллелепипедов, характерных для этих систем.

Таким образом, отнести кристалл к определенному классу симметрий на основе только морфологических признаков практически невозможно. Однако при тщательном выращивании кристалла могут развиваться дополнительные грани, которые дадут более определенные указания о кристаллографическом классе, и все же только в очень редких случаях образуются все наиболее важные грани.

Полные стереограммы, которые были приведены для каждого кристаллографического класса, составлены не только на основании морфологического анализа. В общем случае они являются результатом использования различной информации о структуре, полученной от большого числа источников.

И все же следует подчеркнуть, что развитие граней у того или иного кристалла является определяющим фактором его симметрии. Кроме того, для опознавания какого-либо кристалла существенно, что не только его грани, но и все другие сведения о внешней симметрии и его свойствах определяют симметрию, характерную для этого кристалла. Симметрию кристалла помогают определить фигуры травления, рентгенограммы, а также изучение оптических, электрических, термических и других свойств кристалла, *зависящих от внутренней структуры кристалла*.

Старейшим методом распознавания истинной симметрии кристалла является использование фигур травления. Если подействовать растворителем на грань кристалла, то она будет растворяться совершенно определенным образом, характерным для симметрии данного кристалла. На рис. 6-32 показаны фигуры травления, образующиеся на кубической грани кристалла классов  $m\bar{3}m$  и  $m\bar{3}$ . По ним можно обнаружить соответственно оси 4-го и 2-го порядков.

Большое число исследований посвящено изучению оптических свойств кристаллов. В кристалле кубической системы расположение атомов одинаково вдоль всех трех осей, поэтому вдоль всех этих осей можно ожидать одинаковых свойств. Действительно,

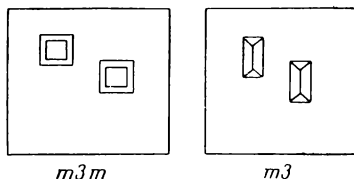


Рис. 6-32. Фигуры травления поверхности кристаллов классов  $m\bar{3}m$  и  $m\bar{3}$ .

кристаллы этой системы оптически изотропны: коэффициент преломления не зависит от ориентации источника света. Это не характерно для кристаллов других систем. Если рассматривать только направления, параллельные кристаллографическим осям, то для падающего луча света оптические свойства среды будут различны в зависимости от того, какой оси он параллелен. Это может быть использовано для классификации кристалла по его симметрии.

Сведения о симметрии кристаллов можно получить, изучая, как уже отмечалось, и их электрические свойства. Обнаружено, например, что некоторые кристаллы могут проявлять пиро- и пьезоэффект. Если пироэлектрический кристалл нагреть и охладить, то у него происходит разделение электрических зарядов, и кристалл становится положительно заряженным у одного конца и отрицательно заряженным у другого. Аналогичное поведение обнаруживает пьезоэлектрический кристалл, если его подвергнуть какому-либо физическому воздействию, например сжатию. Такие эффекты обнаруживаются только у кристаллов, не имеющих центра симметрии.

Разумеется, что каждый из этих методов в отдельности не дает достаточно сведений для классификации кристаллов. Только совокупность сведений, полученных всеми указанными методами, позволяет однозначно установить действительную симметрию кристалла и его кристаллографический класс. В настоящее время число классифицированных кристаллических материалов как естественных, так и синтетических равно  $\sim 20\,000$ . Приблизительно 90% из них приходится на три системы: моноклинную, орторомбическую и триклинную; из них 50% относится к моноклинной системе.

## **ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА**

### **Пространственная решетка**

При изучении морфологии кристалла было указано, что геометрически правильная форма кристаллов обусловлена прежде всего их строго закономерным внутренним строением. Так, углы между различными гранями кристалла зависят от расположения в нем атомов или молекул, и для различных кристаллов одного и того же вещества они также могут существенно различаться. Например, кристалл кубической системы должен был бы иметь грани, соответствующие кубу, но он может кристаллизоваться и в виде октаэдра и додекаэдра, как показано на рис. 6-18.

Развитие граней кристалла в значительной степени зависит от условий его роста. Температура, скорость роста, интенсивность перемешивания, наличие примесей играют важную роль в формировании кристалла. При нормальных условиях роста у данного



кристалла развивается лишь небольшое число граней, характерных для соответствующего кристаллографического класса. Причину этого легче всего понять, рассматривая кристалл как решетку.

Представим себе кристалл как закономерную последовательность повторяющихся единиц, которые удобно рассматривать не как целое, а выделив в них соответственные точки. Каждая такая точка может изображать собой атом, ион, молекулу, группу ионов или молекул. *Трехмерное регулярное распределение таких точек в пространстве, предполагающее, что прямая линия, проходящая*

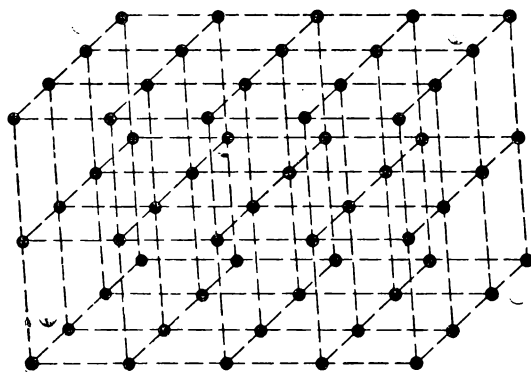


Рис. 6-33. Пример простой пространственной решетки.

*через любые две точки, пройдет последовательность подобных точек, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга,* называют *пространственной решеткой* (рис. 6-33). Выделенные соответственные точки называют *узлами* решетки. Строго говоря, это определение относится к трехмерному трансляционному повторению центров тяжести структурных единиц в кристалле. Узлы пространственной решетки ассоциируются именно с центрами тяжести этих единиц, а не с действительными атомами. Таким образом, узлы решетки отражают лишь пространственное расположение структурных единиц в кристалле.

Основным признаком пространственной решетки должна быть тождественность окружения любого узла решетки. Выбор же этого узла зависит от специфики кристалла и может быть весьма различным. Например, в кристалле, составленном из плотно упакованных сфер, что имеет место в металлах или кристаллах благородных газов, узлы решетки занимают атомы. В кристалле метана узел решетки по всей вероятности представляет собой центр молекулы метана. В ионном кристалле рассматривают решетку из положительных ионов независимо от решетки отрицательных ионов. Они обе будут пронизывать друг друга и давать

адекватное представление о структуре кристалла. В этом случае каждый ион в соответствующей ему решетке будет узлом решетки. Можно выбрать и точку, равноотстоящую от положительных и отрицательных ионов. Тогда узел решетки будет ионной парой, а совокупность узлов — единой решеткой, представляющей ионный кристалл. Следует отметить, что в узлах решетки могут находиться и группировки из двух или более молекул.

Итак, выбор узла пространственной решетки до некоторой степени произволен и неоднозначен. Он должен лишь удовлетворять требованиям, чтобы каждый ряд узлов решетки был идентичен с каждым другим рядом в данной решетке и трансляцией этого ряда можно было воссоздать, согласно определению, весь кристалл.

### *Развитие граней*

На рис. 6-34 показана двумерная решетка. Можно расширить эту решетку на третье измерение, если представить себе ось, перпендикулярную к плоскости рисунка. На этом рисунке со-

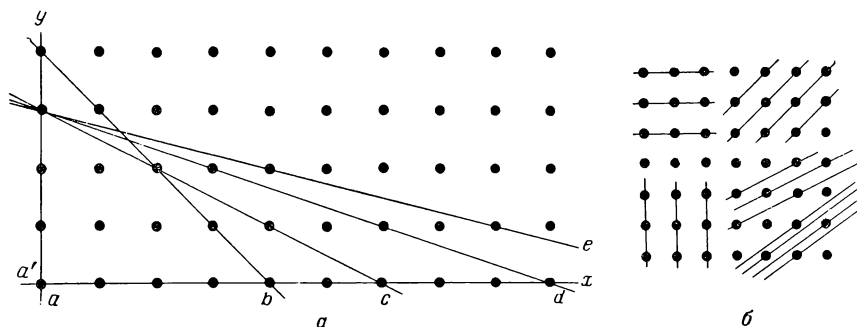


Рис. 6-34. Двумерная решетка, характерная для кубической системы:

*a* — возможные кристаллические грани и относительные плотности рядов решетки; *б* — расстояния, отделяющие различные плоскости.

седние узлы решетки находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и их можно считать лежащими вдоль ортогональных декартовых осей координат. Они являются базисом для роста граней кристалла. Через различные узлы решетки можно провести бесконечно большое число плоскостей, которые теоретически могут представлять собой грани кристалла. Однако только некоторые из них развиваются в действительности. Это становится понятным, если рассмотреть причину правильного расположения узлов в решетке, которое обусловлено стремлением атомов, ионов или молекул в кристалле занять положения, соответствующие минимуму энергии. Со статистической точки зрения рост кристалла следует ожидать на гранях, которые наиболее плотно

заселены частицами, т. е. имеющих большую ретикулярную плотность. Более точно можно сказать, что стремление атомов, молекул или ионов найти положение с минимумом энергии обуславливает заселенность грани частицами. Из рис. 6-34 очевидно, что число узлов решетки в каждом ряду для различных плоскостей значительно различается. Плоскости, параллельные декартовым осям, имеют наибольшую плотность узлов; эта плотность уменьшается в направлении от  $a$  к  $e$ . Таким образом, в соответствии со сказанным выше возможность появления и развития грани кристалла в какой-то мере пропорциональна плотности ее сетки и можно предсказать, какие именно грани будут важными в отношении развития и частоты появления в кристалле.

### *Раскалываемость кристалла*

Теперь можно легко понять, почему кристалл обнаруживает характерные плоскости раскалывания. Из рис. 6-34б видно, что плоскости с наибольшей плотностью узлов расположены друг от друга на максимальном расстоянии, т. е. межatomные взаимодействия между такими плоскостями наименьшие. Отсюда ясно, что разлом кристалла вероятнее всего будет происходить по плоскостям, параллельным граням с наибольшей поверхностной плотностью. Таким образом, плоскости скалывания должны соответствовать нормально развивающимся граням кристалла.

### **Элементарная ячейка**

Ранее было указано, что Гаюи с успехом рассмотрел кристалл как совокупность блоков одинаковой формы, вплотную приложенных друг к другу. Хотя это приближение в настоящее время не применимо, все же основная идея его может быть использована, если рассматривать кристаллы как решетки. Соединяя узлы решетки, можно получить ряды параллелепипедов, как это показано на рис. 6-35. Каждый из этих параллелепипедов содержит полную единицу кристалла, и путем перемещения или сложения этих параллелепипедов может быть воссоздана кристаллическая решетка в целом. Такой единичный параллелепипед может быть выделен в любой кристаллической решетке; его называют *элементарной ячейкой*.

Выбор элементарной ячейки в кристалле в известной мере произволен. Если взять двухмерную решетку, показанную на рис. 6-36, то можно увидеть четыре типа различных параллелограммов — ячеек, повторением которых можно создать поверхность. Удобнее, хотя это и не является обязательным, иметь узлы решетки по углам элементарной ячейки. Рассмотрим, например, ячейку ABCD. Точка В участвует одновременно в построении четырех элементарных ячеек в двухмерной решетке, т. е. данной ячейке принадлежит только одна четвертая ее часть. Это спра-

ведливо и для остальных узлов решетки. Если решетка трехмерная, то данной ячейке будет принадлежать только одна восьмая часть соответствующего узла. Ячейка JKLM содержит только один узел решетки, а ячейка WXYZ — два, причем каждый узел принадлежит одновременно и другой ячейке, т. е. данной ячейке принадлежит только половина каждого узла.

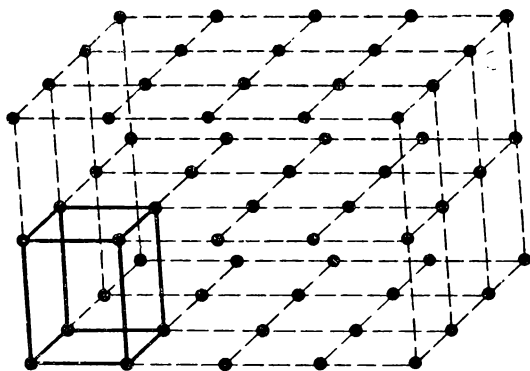


Рис. 6-35. Элементарная ячейка пространственной решетки.

В рассмотренных трех ячейках сумма вкладов всех узлов в ячейку одинакова и равна единице, т. е. они содержат одну структурную единицу. Такую ячейку называют *примитивной* и обозначают буквой *P*. Примитивная элементарная ячейка может

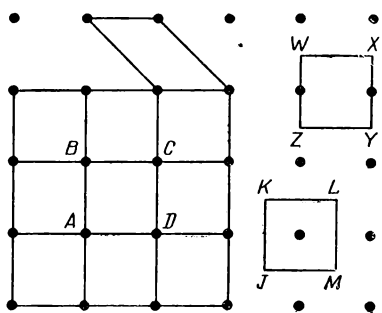


Рис. 6-36. Различные типы элементарных ячеек в двухмерной решетке.

быть выделена для любой пространственной решетки, но она зачастую не является самой удобной для расчета, так как не всегда правильно отражает свойства кристалла. Для иллюстрации на рис. 6-37 приведены две различные элементарные ячейки кристалла меди. Ромбоэдрическая (рис. 6-37а) является примитивной, а кубическая (рис. 6-37б) — непримитивной элементарной ячейкой. Последнюю можно представить в виде четырех примитивных ячеек, одна из которых со-

ставлена из восьми узлов решетки в вершинах, причем каждый из узлов одновременно принадлежит восьми другим элементарным ячейкам. В остальные три входят попарно шесть узлов, лежащих на гранях куба. Каждый из этих узлов одновременно принимает участие в построении еще одной элементарной ячейки и потому данной ячейке принадлежит только его половина.

Кроме приведенных двух ячеек могут быть выбраны также и другие. Однако, как будет показано, выбор элементарной ячейки проводят вполне обоснованно. В данном частном случае кубическая ячейка является наиболее приемлемой.

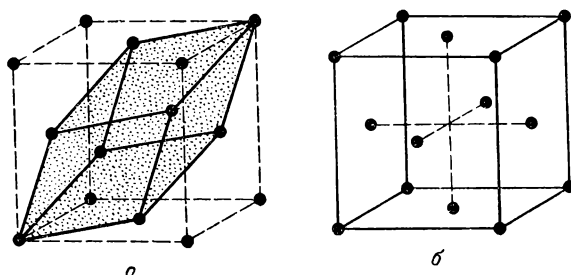


Рис. 6-37. Две различные элементарные ячейки кристаллов меди:

*a*—ромбоэдрическая; *б*—гранецентрированная кубическая.

### *Семь кристаллографических систем*

Итак, по морфологическим признакам кристаллы можно разделить на семь кристаллографических систем. До разработки метода дифракции рентгеновских лучей внутреннее строение кристалла, вообще говоря, нельзя было непосредственно наблюдать. Однако несмотря на ограниченность морфологических исследований на основании фигур травления, изучения оптических и других свойств представление о внутренней структуре уже было в основном разработано для большого числа кристаллов.

На рис. 6-33 и 6-34 показана решетка, соответствующая кубической системе. С морфологической точки зрения углы между гранями кристалла являются характерными для данной системы. Важнейшие грани, развивающиеся на плоскостях с наибольшей плотностью узлов, могут быть одинаковыми у кристаллов различных систем. Поэтому большое значение приобретают второстепенные грани, которые в ряде случаев позволяют однозначно определить систему, к которой относится кристалл, а иногда даже и кристаллографический класс. Например, при осторожном выращивании кристалла в растворе можно ожидать образования совершенных кристаллов кубической формы. Однако наличие кубических граней не является доказательством того, что кристалл относится к кубической системе. Если ограничиться морфологическим анализом, то только с помощью второстепенных граней можно правильно провести отнесение кристалла к кубической системе.

Весьма заманчивым является утверждение, что симметрия элементарной ячейки определяет симметрию кристалла. Однако следует помнить, что выбор элементарной ячейки до некоторой

степени произволен. Поэтому, очевидно, симметрия кристалла обуславливает симметрию элементарной ячейки, а не наоборот.

Корреляция между симметриями кристалла и элементарной ячейки желательна. На этом основании, поскольку кристалл меди обнаруживает свойства, характерные для кубической системы, для него выбирают кубическую элементарную ячейку, но иногда симметрия элементарной ячейки может и не соответствовать симметрии кристалла.

На рис. 6-38 изображена двухмерная тетрагональная решетка. Плоскости, параллельные осям  $x$  и  $y$ , имеют наибольшую плотность узлов (если рассматривать пространственную решетку,

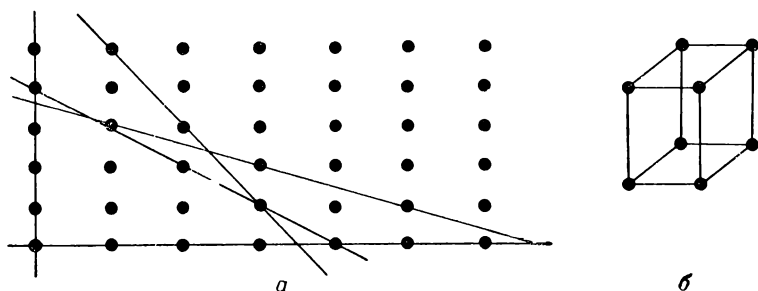


Рис. 6-38. Двухмерная тетрагональная решетка и элементарная ячейка.

то же самое можно сказать и о плоскостях, параллельных оси  $z$ ). Таким образом, можно ожидать развития взаимно перпендикулярных граней. Развитие таких же граней можно ожидать и у кристаллов кубической системы. Мы уже обращали внимание, что только вторичные грани определяют тетрагональную систему, поскольку, как видно из рисунка, они образуют иные межграные углы, нежели наблюдаемые у кристаллов кубической системы.

На рис. 6-38 б изображена элементарная ячейка в виде параллелепипеда со сторонами, параллельными декартовым осям координат. Она соответствует полной симметрии тетрагональной системы: одна четверная ось симметрии, четыре двойные оси симметрии, пять плоскостей симметрии, центр симметрии.

### *Кристаллографические оси*

Для описания граней в кристалле необходимо установить положение кристаллографических осей. Ими могут быть три любые прямые линии, не лежащие в одной плоскости. Вообще желательно их определить таким образом, чтобы они давали простейшее возможное соотношение между гранями, т. е. чтобы они были параллельны действительным ребрам кристалла. Так как угол между ребрами кристалла зависит от внутреннего расположения узлов решетки, легко увидеть, что точки наиболее

развитых граней должны лежать на линиях, параллельных осям. Для кубической и тетрагональной решеток (рис. 6-34 и 6-38) предпочтительна ортогональная система координат. Однако это не так для решетки, изображенной на рис. 6-39; для нее удобно выбрать косоугольную систему координат с осями, параллельными ребрам кристалла. Элементарная ячейка в этом случае будет иметь симметрию, характерную для триклинной системы, а именно, только центр симметрии. Для нахождения элементарных ячеек всех семи кристаллографических систем можно использовать тот же подход, который был применен при выборе для упомянутых выше трех решеток. Причем в каждом отдельном случае

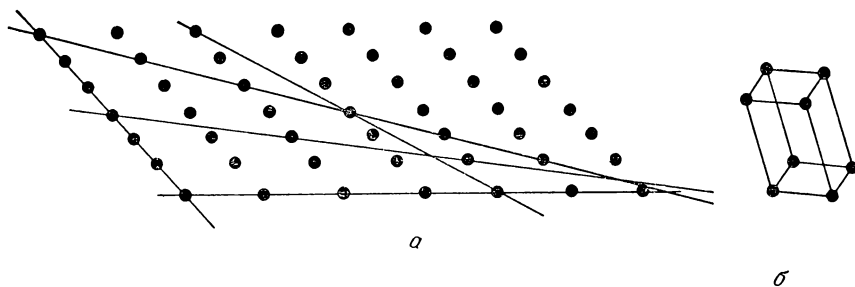


Рис. 6-39. Двухмерная триклинная решетка и элементарная ячейка.

можно представить элементарную ячейку с характерной для данной системы симметрией. Ребра параллелепипеда, определяющие элементарную ячейку, должны быть параллельны соответствующим кристаллографическим осям. Таким образом, представление о параллелепипедах, использованное ранее для выражения симметрии кристаллов, может быть принято и для элементарных ячеек.

### Четырнадцать решеток Бравэ

Уже были рассмотрены два типа кубических пространственных решеток. В первом случае было показано, что решетка может быть образована путем повторения простого элементарного куба. Во втором случае для меди выбрана непримитивная элементарная ячейка, в которой узлы решетки расположены в центрах граней куба и в его вершинах. Обе элементарные ячейки имеют по четыре тройных оси и потому соответствуют кубической системе. Вместе с тем есть еще одна кубическая пространственная решетка. Она показана вместе с элементарной ячейкой на рис. 6-40. Последняя представляет собой куб с узлами решетки в его центре и в каждой вершине. Элементарная ячейка, рассмотренная первой, называется примитивной (*P*). Элементарная ячейка с узлами на каждой грани и в вершинах называется *границентрированной* (*F*), а с узлами в каждой вершине и центре —

объемноцентрированной  $|I|$ . Итак, три различные кубические решетки могут быть дифференцированы с помощью соответствующих им элементарных ячеек, как это показано на рис. 6-41.

В каждой из этих решеток число узлов, ближайших к любому узлу решетки, неодинаково. Если обратиться к рис. 6-35, то можно увидеть, что каждый узел примитивной пространственной решетки окружен шестью соседними узлами, а из рис. 6-40 видно, что каждый узел объемноцентрированной кубической решетки окружен восемью. Узел же в гранецентрированной кубической решетке имеет 12 ближайших соседей. Следует помнить, что окружение каждого узла в данной решетке должно быть одинаковым. Для объемноцентрированной кубической решетки это соответствует тому, что узлы в вершине ее элементарной ячейки представляют собой центр другой элементарной ячейки.

В тетрагональной системе простейшая решетка может быть образована трансляцией примитивной элементарной ячейки, как показано на рис. 6-42. Рассмотрим возможность образования гранецентрированной и объемноцентрированной решеток. Объемноцентрированная элементарная ячейка соответствует симметрии тетрагональной системы, но отличается от примитивной. Остановимся теперь более подробно на возможности образования гранецентрированной решетки в тетрагональной системе. В отличие от кубической системы положение узлов в ней несколько иное. Симметрия кубической системы требует наличия узлов решетки на каждой из шести граней, в тетрагональной же системе допустимы узлы, лежащие либо на любой из трех пар граней, либо на четырех гранях или на всех шести гранях.

На рис. 6-43 изображена тетрагональная решетка, в которой центрированы только верхняя и нижняя грани. Эти грани заштрихованы. Повернув оси  $x$  и  $y$  на  $45^\circ$ , можно получить новую элементарную ячейку, являющуюся примитивной, но меньшую, чем примитивная тетрагональная ячейка, изображенная на рис. 6-42 жирными линиями. Следовательно, эта решетка может быть описана повторением примитивной элементарной ячейки, т. е. не является новым типом решетки.

Если узлы решетки помещены в центрах других четырех граней, то получится решетка, изображенная на рис. 6-44. Жирными линиями на рисунке показано, что не все точки имеют одинаковое окружение и это является нарушением одного из основных требований учения о пространственной решетке. Поэтому такое расположение не определяет нового типа тетрагональной решетки.

Наконец, можно поместить узлы решетки в центрах всех шести граней. Получившаяся в результате решетка соответствует объемноцентрированной элементарной ячейке. Таким образом, и это не ведет к новому типу тетрагональной решетки.

Этим исчерпаны все возможные варианты расположения узлов в тетрагональной решетке, и можно сделать вывод, что системе



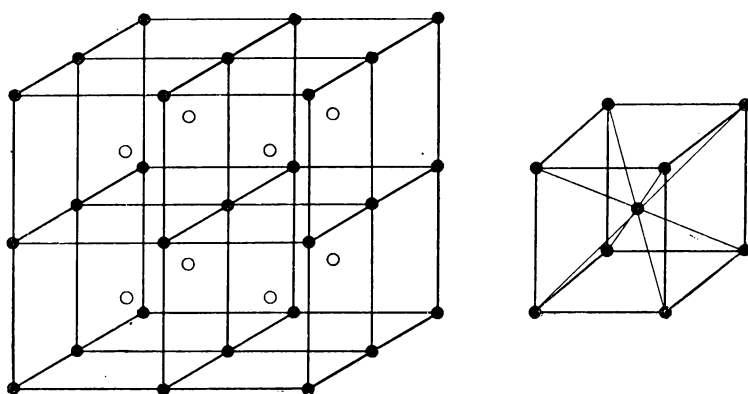


Рис. 6-40. Пространственная решетка и объемноцентрированная элементарная ячейка.

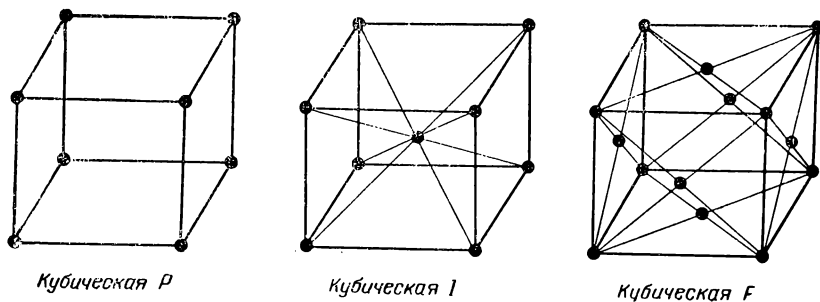
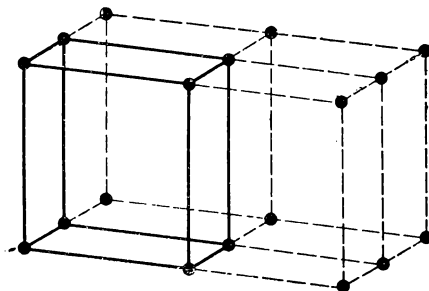


Рис. 6-41. Три типа кубических элементарных ячеек.

Рис. 6-42. Прimitivesкая элементарная ячейка тетрагональной пространственной решетки.



присущи только два различных типа решеток: тетрагональная пространственная решетка  $P$  и тетрагональная пространственная решетка  $I$ , соответствующие примитивной тетрагональной и объемноцентрированной тетрагональной элементарным ячейкам.

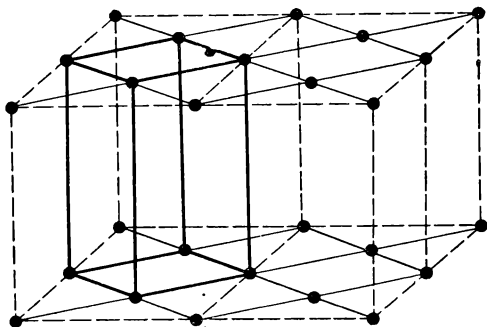


Рис. 6-43. Тетрагональная пространственная решетка и элементарная ячейка, центрированная по двум граням. Жирными линиями изображена примитивная ячейка.

Подобным образом можно рассмотреть и другие кристаллографические системы и в результате установить 14 различных пространственных решеток для всех семи кристаллографических систем. Они получили название *решеток Бравэ*, по фамилии выведшего их в 1848 г. Августа Бравэ. Элементарные ячейки, харак-

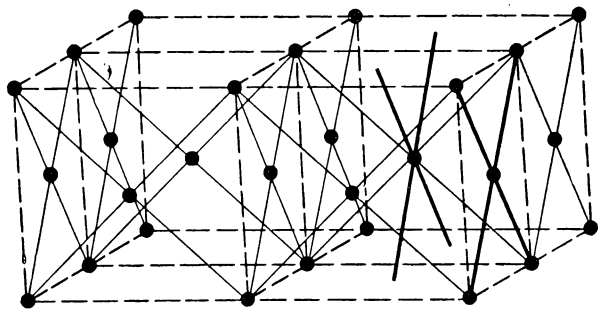


Рис. 6-44. Различное окружение двух точек в тетрагональной решетке с гранецентрированной по четырем эквивалентным граням элементарной ячейкой.

терные для каждой из этих систем, изображены на рис. 6-45. Обозначения примитивной, объемноцентрированной и гранецентрированной решеток были приведены ранее. Пространственную решетку, в элементарной ячейке которой центрированы только две грани, называют *базоцентрированной* ( $C$ ). Элементарная ячейка тригональной системы является примитивной, но ее из-за формы называют *ромбоэдрической* и обозначают буквой  $R$ .

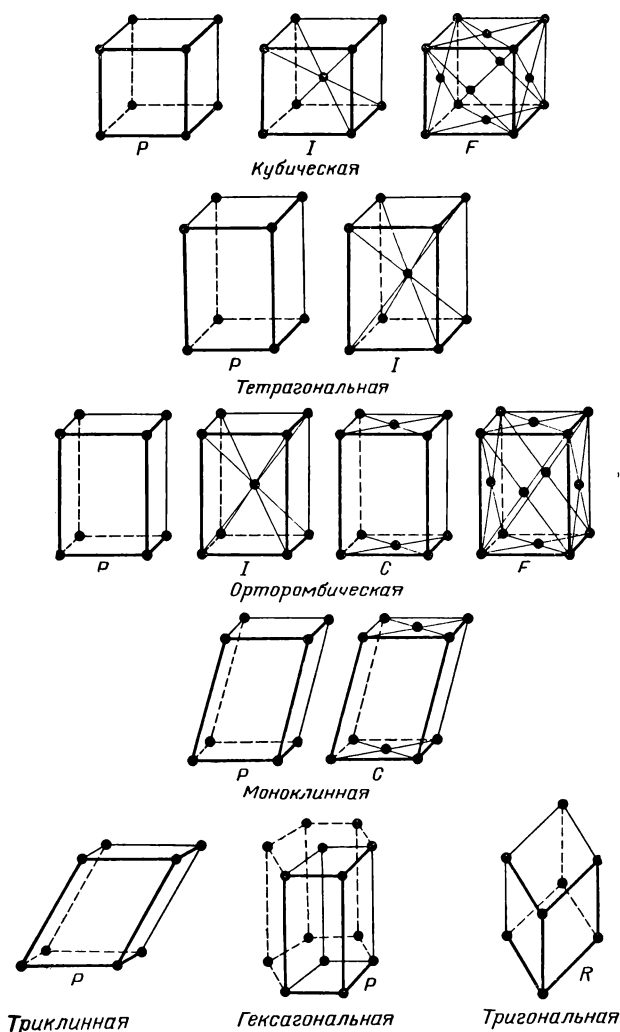


Рис. 6-45. Четырнадцать решеток Бравэ.

## Кристаллографические классы

Если выполнить соответствующие операции симметрии, то будет видно, что решетки Бравэ относятся к голоэдрическим классам соответствующих кристаллографических систем. Уже отмечалось, что расположение узлов решетки определяет, какие грани кристалла будут развиваться, и так как расположение узлов должно согласовываться с решетками Бравэ, то, очевидно, только голоэдрические классы должны осуществляться в каждой

кристаллографической системе. На самом деле это не так. Хотя кристаллографическая система определяется расположением узлов решетки, симметрию кристалла в целом обуславливает расположение структурных единиц в решетке.

Здесь важно вспомнить, что в узлах решетки не обязательно должна находиться одна молекула, ионная пара или атом. Кристаллическую структуру следует представить скорее как результат повторения в определенном направлении через правильные интервалы в пространстве группировок молекул, ионов или атомов. Наименьшую группировку, с помощью которой можно образовать кристалл, обычно выбирают в качестве структурной единицы и это та самая единица, которая может быть представлена узлом решетки.

Например, ось симметрии 2-го порядка возникает при помещении двух молекул вокруг каждого узла решетки, и хотя геометрия самой молекулы может быть полностью асимметричной, именно группировка из двух молекул около узла обуславливает наличие оси 2-го порядка. Если молекула сама имеет оси симметрии 2-го порядка, она может быть узлом в кристалле с такой же симметрией, но только когда она соответствующим образом ориентирована по отношению к ребрам элементарной ячейки. Ясно, что одна молекула не может быть узлом в решетке, принадлежащей кристаллографической системе с более высокой симметрией, нежели она сама. Поэтому именно в таких группировках структурных единиц вокруг узлов решетки нужно искать причину существования 32 кристаллографических классов. В зависимости от числа структурных единиц и их взаимного расположения может возникнуть симметрия более низкая, чем у кристалла нормального класса. Это благоприятствует развитию специфических граней, характерных для того или иного класса, и обуславливает характерную симметрию в фигурах травления, оптические свойства и т. д.

### **Пространственные группы**

Симметрия, которую мы рассматривали выше, является точечной симметрией. Она включает операции симметрии относительно какой-либо точки пространства, которая не обязательно является узлом решетки. Вследствие пространственности кристаллической решетки многие кристаллографы второй половины XIX века считали необходимым включить в операции симметрии трансляцию.

Если рассмотреть кристалл с двойной осью симметрии, то можно заметить, что некоторые структурные единицы располагаются парами в направлении оси. На рис. 6-46а показана такая ось второго порядка. Можно представить, однако, и другой способ осуществления той же внешней симметрии. На рис. 6-46б показано вращение на  $180^\circ$  с последующей трансляцией параллельно оси. В противоположность точечной симметрии непрерывное повторение этой операции симметрии не возвращает систему

к первоначальной ориентации. Подобную операцию симметрии называют *винтовым поворотом*. Винтовую ось второго порядка обозначают  $2_1$ . Аналогично обозначают винтовые оси высших порядков. Для винтовых осей высоких порядков имеет место несколько различных ориентаций вокруг осей. Например, имеются две различные тройные винтовые оси, одна предполагает вращение на  $120^\circ$  по часовой стрелке, а другая — против часовой стрелки.

Кроме винтовых осей известен и другой тип трансляционной симметрии. Это — *плоскость скользящего отражения*, которая на рис. 6-47 сопоставлена с обычной плоскостью симметрии.

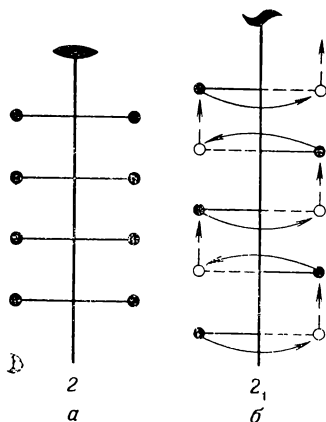


Рис. 6-46. Ось второго порядка и винтовая ось второго порядка.

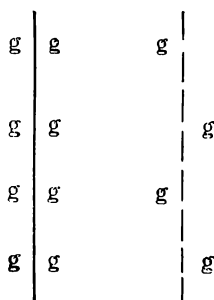


Рис. 6-47. Обычная плоскость симметрии и плоскость скользящего отражения.

В морфологии кристаллов тот или иной класс, к которому относится кристалл, определяется симметрией расположения структурных единиц около каждого узла соответствующей решетки Бравэ. В качестве примера можно привести моноклинную систему, для которой известны две решетки Бравэ: примитивная и базоцентрированная ( $C$ ) решетка. Если симметрия группировки структурных единиц около каждого узла решетки такова, что есть плоскость симметрии и перпендикулярная к ней двойная ось, то кристалл относится к нормальному классу моноклинной системы  $2/m$ . Если же точечная симметрия такова, что есть только одна двойная ось, кристалл относится к классу 2. И, наконец, если точечная симметрия характеризуется наличием только плоскости симметрии, кристаллографический класс должен быть  $m$ .

Рассматривая таким образом все семь кристаллографических систем, можно обнаружить, что внешняя симметрия может быть обусловлена большим числом различных вариантов внутреннего расположения точек. В случае моноклинной системы две различные решетки Бравэ обуславливают одну и ту же морфологию кристалла. Отметим, что класс  $m$  может быть обусловлен либо

истинной плоскостью симметрии, либо плоскостью скользящего отражения. Подобным же образом класс 2 может определяться либо истинной двойной осью, либо винтовой двойной осью. Наконец, для нормального класса следует рассматривать различные комбинации двойных осей симметрии и двойных винтовых осей с плоскостями симметрии и плоскостями скользящего отражения.

Теперь можно определить все варианты симметрии внутреннего расположения структурных единиц, которые могут осуществляться в кристалле. Это достигается сочетанием элементов симметрии различных кристаллографических классов с каждым узлом соответствующей решетки Бравэ при учете винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. В результате получается 230 различных расположений точек, которые называют *пространственными группами*. Большая сложность пространственных групп по сравнению с 32 точечными группами обусловлена главным образом применением к пространственным решеткам винтовых осей и плоскости скользящего отражения.

Мы не будем рассматривать вывод всех пространственных групп, а рассмотрим лишь число возможных комбинаций на одном конкретном примере. В табл. 6-3 приведены тринадцать пространственных групп для моноклинной системы. Первая буква обозначает тип решетки Бравэ. (В данном случае примитивная  $P$  или базоцентрированная  $C$ .) Символы 2 и  $m$  — обычные обозначения Германа—Могена для двойной оси и плоскости симметрии соответственно. Обозначение  $2_1$  относится к винтовой двойной оси, а буквой «с» обозначена плоскость скользящего отражения.

Таблица 6-3. Пространственные группы для моноклинной системы

Класс 2		Класс $m$		Класс $2/m$	
$P2$	$C2$	$Pm$	$Cm$	$P2/m$	$C2/m$
$P2_1$		$Pc$	$Cc$	$P2_1/m$ $P2_1/c$	$C2/c$

Знание пространственной группы необходимо для полного описания структуры кристалла, морфология же кристалла сама по себе такой информации дать не может. Поэтому однозначное определение структуры кристалла стало возможным лишь с развитием техники рентгеноструктурного анализа.

### Индексы Миллера

Уже неоднократно подчеркивалось большое значение плоскостей симметрии в кристаллической решетке. Для их описания было предложено большое число способов. В настоящее время

наибольшее распространение получил способ, предложенный Миллером, по которому плоскости симметрии обозначают с помощью *индексов Миллера*.

Для описания плоскостей в кристалле требуется прежде всего выбрать систему координат. Этот вопрос уже обсуждался ранее, и кристаллографические оси выбирали как три любые прямые линии, не лежащие в одной плоскости и параллельные возможным ребрам кристалла. Кроме того, надо выбрать параметрическую (масштабную) плоскость. Ею может быть любая плоскость, параллельная какой-либо грани кристалла и пересекающая кристаллографические оси. Она будет плоскостью отсчета. Отметим, что выбор параметрической плоскости произволен. Пусть параметрическая плоскость отсекает на кристаллографических осях  $XYZ$  одинаковые отрезки  $a, b, c$  (рис. 6-48а), а рассматриваемая плоскость отрезки  $h, k$  и  $l$  (рис. 6-48б). Тогда индексы Миллера будут означать отношения длин отрезков, отсекаемых параметрической и заданной плоскостями, выраженные в наименьших целых числах. Так, параметрическая плоскость будет иметь индексы Миллера  $a/a, b/b, c/c$  или  $111$  (рис. 6-48а), и ее обычно принимают за единицу масштаба (единичная плоскость). Тогда плоскость  $hkl$ , приведенная на рис. 6-48б, характеризуется индексами  $1^{1/2} 1^{1/2} 1/1$  или  $221$ , а показанная на рис. 6-48в — индексами  $1/1 1^{1/2} 1^{3/2}$  или  $362$  после приведения к общему знаменателю. Отметим, что индексы больше шести на практике встречаются редко.

Выше указывалось, что выбор единичной плоскости произволен. Следовательно, в зависимости от ее выбора может быть несколько наборов индексов Миллера. Чтобы проиллюстрировать зависимость индексов Миллера от выбора единичной плоскости, рассмотрим три случая, изображенных на рис. 6-49. В каждом из них единичные плоскости различны, что легко увидеть по отрезкам  $a, b, c$ , отсекаемым на кристаллографических осях, и данная плоскость  $hkl$  будет определяться различными индексами Миллера. Так, при трех различных единичных плоскостях индексы нашей плоскости будут следующими:

$$а) \frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l} \text{ или } \frac{1}{1} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \equiv 211$$

$$б) \frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l} \text{ или } \frac{1}{2} \frac{2}{4} \frac{2}{4} \equiv 222 \text{ (сведение к простейшим целым числам приводит к индексу 111)}$$

$$в) \frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l} \text{ или } \frac{1}{1/2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \equiv 814$$

Особенно интересен случай на рис. 6-49б, когда заданная плоскость параллельна единичной плоскости и потому имеет те же самые индексы —  $111$ .

Распространенным является случай, когда грань параллельна одной или двум кристаллографическим осям. Это имеет место,

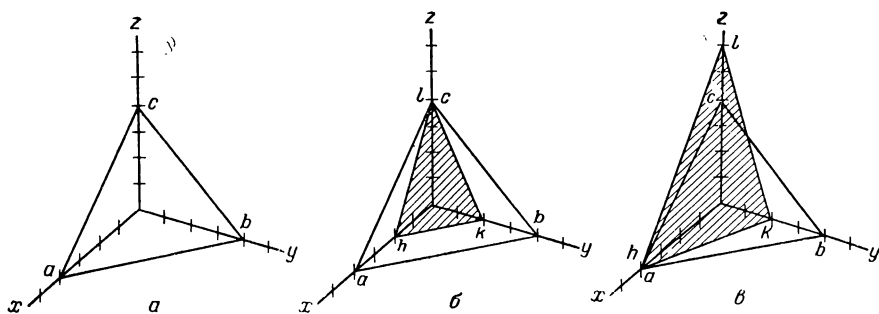


Рис. 6-48. Индексы Миллера в зависимости от выбранной параметрической (единичной) плоскости.

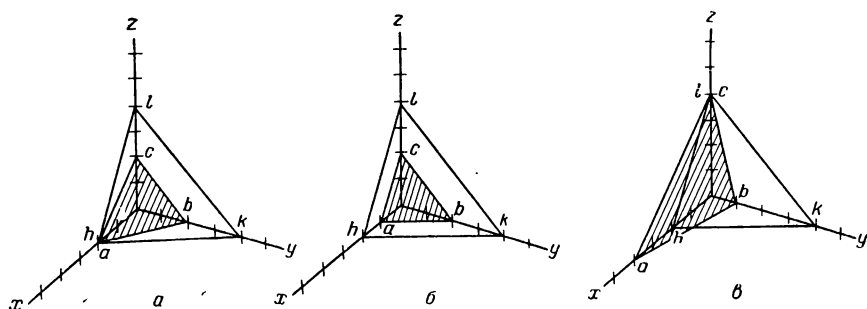


Рис. 6-49. Индексы Миллера заданной плоскости в зависимости от выбора единичных плоскостей.

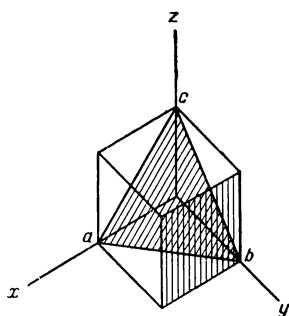


Рис. 6-50. Индексы Миллера кубических граней.

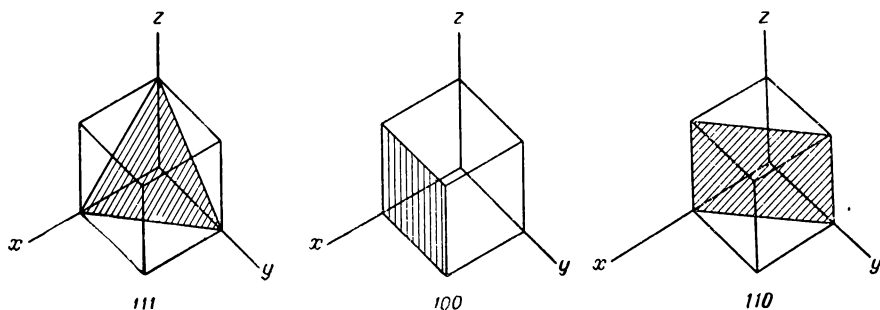


Рис. 6-51. Индексы Миллера обычных плоскостей в кубе.



например, в случае кубической грани кристалла (рис. 6-50). Единичная плоскость изображена внутри куба. Установим индексы плоскости, параллельной плоскости  $xz$ . Легко увидеть, что эта плоскость пересекает ось  $y$  в точке  $b$ , совпадающей с точкой пересечения с этой осью единичной плоскости. Однако плоскость параллельна оси  $x$  и оси  $z$  и потому вообще их не пересекает, т. е. отсекаемые ею отрезки на этих осях равны бесконечности. Найдем индексы обычным способом:

$$\frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l} \text{ или } \frac{a}{\infty} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty} \equiv 010$$

Индексы некоторых других плоскостей в кубе приведены на рис. 6-51.

Теперь можно охарактеризовать специфические грани реального и идеального кристаллов. На рис. 6-52 изображена геометрическая фигура, детально рассмотренная ранее. Индексы напи-

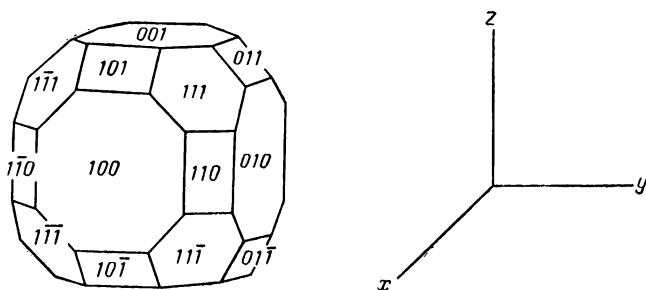


Рис. 6-52. Индексы Миллера кубических, октаэдрических и додекаэдрических граней в кристалле кубической системы.

саны на соответствующих им гранях, черта над индексом указывает на знак оси в этой области. Так, для кубических граней индексы будут  $\{100\}$ , для октаэдрических граней —  $\{111\}$ , а для додекаэдрических граней —  $\{110\}$ . Следует отметить, что эти индексы установлены для случая наиболее целесообразного выбора единичной плоскости, а именно такой, которая отсекает по всем трем кристаллическим осям равные отрезки. Если бы была выбрана другая плоскость, то индексы были бы другими.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ТИПУ СВЯЗИ

Классифицировать кристаллы по симметрии можно, но такая классификация очень мало говорит об их химических и физических свойствах. Такие свойства, как растворимость, энергия кристаллической решетки, теплота плавления, электропроводность и другие, представляют для химиков особый интерес, поэтому необходима классификация, отражающая эти свойства. Для этой

цели наиболее удобной, хотя и с некоторыми ограничениями, является классификация, основанная на типе связи.

Есть две трудности, возникающие при использовании этого способа классификации. Во-первых, любая связь, как было показано, редко принадлежит к одному типу. Мы можем считать ее ковалентной, но она будет иметь в некоторой степени и ионный характер и наоборот. Вторая трудность обусловлена тем, что в кристалле обычно действуют одновременно два или даже более типа сил. Например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  можно рассматривать как ионный кристалл, однако тип связи в сульфат ионе безусловно носит ковалентный характер. В графите углеродные атомы в каждой плоскости связаны друг с другом ковалентными связями, а плоскости удерживаются одна с другой силами Ван-дер-Ваальса.

Но несмотря на эти трудности все же оказывается, что свойства большинства кристаллов соответствуют одному из четырех основных типов химических связей, т. е. кристаллы можно достаточно обоснованно разделить на ионные, ковалентные, молекулярные и металлические.

### **Молекулярные кристаллы**

Молекулярный кристалл состоит из агрегата дискретных молекул, удерживающихся силами Ван-дер-Ваальса. Особенность свойств и структуры этих кристаллов легко понять, имея в виду слабое взаимодействие между структурными единицами и тот факт, что действующие силы могут иметь, а могут и не иметь направленного характера. За исключением структур с водородной связью и структур, в которых проявляется диполь-дипольное взаимодействие при очень низких температурах, силы в молекулярных кристаллах, вообще говоря, можно считать ненаправленными.

В любом молекулярном кристалле молекулы упакованы энергетически наиболее благоприятным образом. Структура кристаллов из неполярных молекул или молекул с очень малым дипольным моментом должна определяться законами плотнейшей упаковки: последняя приводит к наиболее тесному сближению атомов, а следовательно, и к наиболее сильному взаимодействию. Простейшую модель молекулярного кристалла можно представить себе как упаковку из твердых шаров одинакового размера. Эта модель хорошо передает твердое состояние инертных газов, некоторых металлов и кристаллов молекул типа  $\text{CH}_4$ , имеющих приблизительно сферическую форму. Кристаллы некоторых неполярных молекул, не являющихся сферическими, имеют аналогичную упаковку, но искаженную в соответствии с геометрической формой молекул.

Если принять, что молекулы имеют форму сфер, то структуру с наиболее эффективным расположением сфер будем называть *структурой плотнейшей упаковки*. При таком расположении

каждая сфера находится в соприкосновении с наибольшим числом ближайших соседей. На рис. 6-53 изображен плотно упакованный слой сфер (обозначенных через  $A$ ), в котором каждая сфера окружена шестью ближайшими соседями. Симметрия окружения какой-либо сферы в одной плоскости должна быть гексагональной, класс симметрии  $6/m\bar{m}$ . Можно заметить в такой упаковке наличие двух типов лунок (пустот между сферами, каждая из которых имеет симметрию  $3/m\bar{m}$ ). На рис. 6-53 эти пустоты обозначены через  $B$  и  $C$ . Если уложить второй слой плотноупакованных сфер на первый, то сферы второго слоя могут занять места либо над пустотами типа  $B$ , либо над пустотами типа  $C$  (одновременно оба типа мест над пустотами заняты быть не могут). В этом слое различие в расположении сфер над пустотами типа  $B$  и  $C$  не

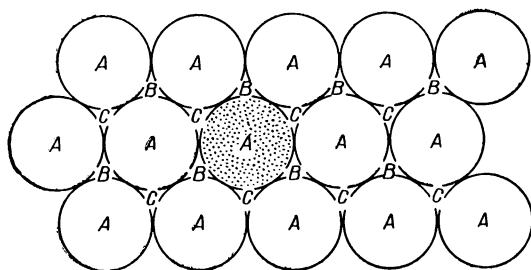


Рис. 6-53. Двухмерная плотнейшая упаковка сфер.

играет роли. Оно проявляется лишь в третьем слое, поскольку можно осуществить различную его кладку. В третьем слое сферы могут занимать области над тем или над другим видом пустот и будут иметь при этом различное окружение.

Для иллюстрации поместим сферы второго слоя на  $B$ -места. Легко видеть, что при укладке второго слоя возможны два вида пустот, в которых могут располагаться сферы третьего ряда. Первый ряд отвечает несквозным отверстиям — пустоты находятся непосредственно над центрами сфер первого слоя (пустоты  $A$ ). Другой вид отвечает сквозным отверстиям, находящимся непосредственно над пустотами, которые обозначены в первом слое через  $C$ . Если сферы третьего слоя помещаются в  $A$ -места, то порядок слоев будет  $ABA \dots$ . Если же они помещаются на  $C$ -места, порядок будет  $ABC \dots$ . Таким образом, видно, что могут быть две различные кладки в плотноупакованной структуре. Увеличение числа слоев может привести к различным комбинациям, например  $ABCABC \dots$ ,  $ABAC \dots$  и т. д. Однако наибольший интерес вызывают симметричные расположения типа  $ABABAB \dots$  и  $ABCABCABC \dots$ , так как в них повторяется исходный мотив. Эти два типа кладки встречаются у большого числа распространенных веществ, имеющих структуру плотнейшей упаковки. Известны также и более сложные упаковки.

Если рассмотреть кладку слоев в порядке АВАВ АВ . . . , то легко убедиться, что симметрия с осью 6-го порядка, характерная для окружения сферы в одном слое, нарушается. Как правило, имеются лишь оси 3-го порядка. Из рис. 6-54 видно, что ось, проходящая сквозь сферу одного слоя, должна пройти сквозь пустую область примыкающего слоя. Из геометрической формы пустот отчетливо видно, что расположение сфер вокруг каждой пустой области имеет тригональную симметрию относительно

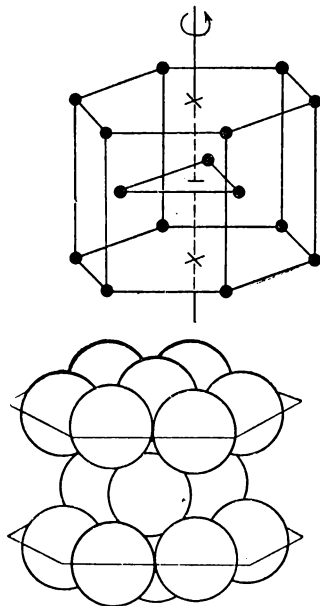


Рис. 6-55. Расположение сфер в плотнейшей гексагональной упаковке.

Рис. 6-54. Симметрия относительно оси, проходящей через три слоя плотнейшей упаковки сфер.

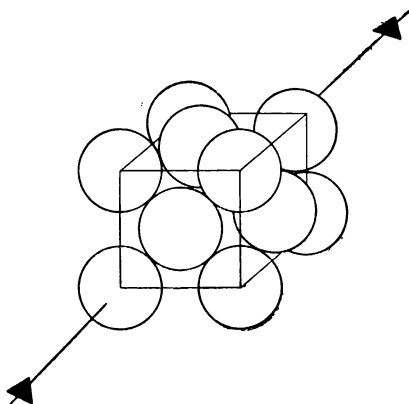


Рис. 6-56. Расположение сфер в плотнейшей кубической упаковке.

этой оси. Однако кладка АВАВ АВ . . . будет иметь симметрию значительно более высокую, чем предполагает наличие простой тройной оси. Если принять во внимание шестерную винтовую ось и плоскости скользящего отражения, то структура соответствует пространственной группе  $P \frac{6_3}{m}$  *mc*, где  $6_3$  обозначает шестерную винтовую ось, которая предполагает поворот на  $180^\circ$  с последующим поступательным перемещением вдоль оси. Этот тип упаковки изображен на рис. 6-55; ее называют *плотнейшей гексагональной упаковкой* (ПГУ).

Кладка по схеме АВСАВС . . . — особая среди плотноупакованных структур, поскольку имеет кубическую симметрию. Ее называют *плотнейшей кубической упаковкой* (ПКУ). Проведя кристаллографические оси, легко убедиться, что размещение сфер

в ней совпадает с расположением узлов в гранецентрированной кубической элементарной ячейке, как изображено на рис. 6-56. Решетка Бравэ этой структуры соответствует нормальному классу кубической системы. Если отдельные сферы занимают узлы решетки, то можно показать, что соответствующая пространственная группа будет  $Fm\bar{3}m$ .

В обоих типах плотнейших упаковок каждая сфера имеет 12 ближайших соседей: шесть в плоскости данной сферы и по три в каждом из примыкающих слоев. Двенадцать ближайших соседей — это максимально возможное число, которое может окружать данную сферу в кристалле при плотнейшей упаковке. При этом сферы одинакового размера заполняют 74 % общего объема.

Из-за сферической формы атомов инертных газов можно ожидать, что в твердом состоянии последние будут иметь структуру плотнейшей упаковки; это действительно было обнаружено. Гелий образует плотнейшую гексагональную упаковку, а остальные инертные газы — плотнейшую кубическую упаковку. Чтобы объяснить этот факт, было выполнено большое число теоретических расчетов относительной устойчивости ПКУ и ПГУ. Один из методов расчета предполагает суммирование парных взаимодействий ближайших соседей. Это приближение аналогично тому, которое делают при расчете энергии решетки для ионных кристаллов. В последнем случае определяют взаимодействие одного катиона с одним анионом и затем умножают на геометрический множитель, называемый константой Маделунга. Применив этот метод для кристаллов инертных газов, получили, что ПГУ значительно более стабильна. Однако это находится в противоречии с экспериментальными данными. Более того, нельзя объяснить, исходя из парного взаимодействия сферически симметричных частиц, преобладание ПКУ у инертных газов. Поэтому были предложены два других метода расчета. В первом из них, предложенном Катбертом и Линнетом [2], допускают, что распределение заряда не является сферически симметричным. Эти авторы предположили, что восемь внешних электронов распределены попарно на гибридных  $sp^3$ -орбиталях, что приводит к тетраэдрическому распределению заряда.

Метод Катберта и Линнета был подвергнут критике Янсенom [3] главным образом из-за отсутствия количественных расчетов. Сам Янсен подошел к решению проблемы с другой стороны. В предыдущих методах учитывались взаимодействия лишь двух атомов. Янсен сделал попытку оценить добавочный вклад в энергию кристалла, возникающий от взаимодействия трех атомов, а в принципе от  $n$  атомов. Иными словами, он предположил, что распределение электронов в атоме должно влиять на распределение электронов в окружающих атомах и наоборот. Конечно, главный вклад в энергию вносит взаимодействие двух соседних атомов, а взаимодействие третьего атома, находящегося в непосредственной близости, дает дополнительный вклад. Это справедливо и для

четвертого, пятого атома и т. д. Таким образом, относительная устойчивость двух кристаллических решеток зависит как от взаимодействия пар атомов, так и от взаимодействия трехатомных группировок. Это можно отразить следующим уравнением:

$$U = \sum_{i < j} E(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} E(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots \quad (6-1)$$

где  $U$  — энергия кристалла; первая сумма — вклад от взаимодействия пары атомов  $i$  и  $j$ , отдаленных друг от друга на расстояние  $r_{ij}$ , вторая сумма — вклад от взаимодействия атомных триплетов.

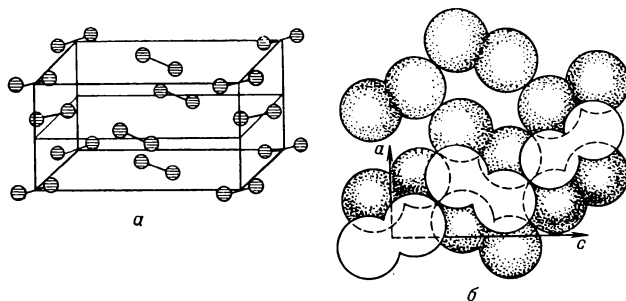


Рис. 6-57.  $\nabla$  Нарушение плотнейшей упаковки молекул в кристаллах  $Bg_2$  и  $I_2$ :

$a$  — элементарная ячейка;  $b$  — упаковка молекул вода в слоях.

Ряд можно продолжить для четырех, пяти и т. д. атомов, но он быстро сходится и дополнительные члены не играют существенной роли. Применяя квантовомеханические расчеты, основанные на модели взаимодействия трех тел, Янсен показал, что ПКУ энергетически более благоприятна для кристаллов инертных газов с большим порядковым номером.

Часто соединения с несферическими молекулами также стремятся кристаллизироваться в структуры с плотнейшей упаковкой. Вследствие геометрической формы их молекул кристаллы нередко имеют симметрию, отличающуюся от гексагональной или кубической. Однако у кристаллов некоторых веществ при повышенной температуре эти искажения иногда снимаются. На рис. 6-57 показана ячейка кристаллов  $Bg_2$  и  $I_2$ , представляющих собой искаженные кубические гранецентрированные структуры. Эти кристаллы имеют орторомбическую симметрию. Молекулы  $N_2$  при температуре несколько ниже 35 К кристаллизуются в кубической плотнейшей упаковке, которая при более высокой температуре переходит в ПГУ. Низкотемпературная модификация  $N_2$  имеет структуру, не соответствующую плотнейшей упаковке, но молекулы  $N_2$  занимают те же места, что и в кубической гранецентрированной ячейке. Элементарная ячейка является примитивной, и на одну элементарную ячейку приходится четыре моле-

кулы  $N_2$  [4]. Таким образом, каждый узел решетки в примитивной ячейке представляет собой группировку из нескольких молекул  $N_2$ .

При повышении температуры кристаллическая структура азота изменяется от низкотемпературной  $\alpha$ -формы к высокотемпературной  $\beta$ -форме, являющейся ПГУ. Высокую симметрию высокотемпературной формы можно объяснить, если учесть вращение молекул в решетке. Это приводит к тому, что «эффективный» объем, занимаемый каждой молекулой, имеет сферическую форму. Представление о вращающихся молекулах позволяет объяснить кристаллическую структуру  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $CH_4$

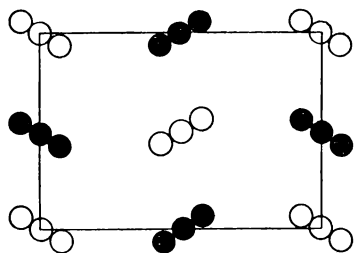


Рис. 6-58. Нарушение плотнейшей упаковки молекул в кристалле бензола. (Светлые кружки изображают атомы на передней грани.)

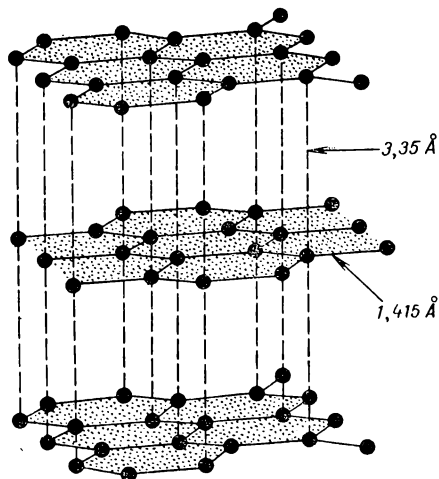


Рис. 6-59. Слоистая структура графита с различными типами связи.

и  $SiH_4$ . Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация азота обусловлена квадрупольным взаимодействием между соседними молекулами азота. Тепловое движение при повышенной температуре нарушает квадрупольное взаимодействие и приводит к свободному вращению. Интерпретация этих структур, к сожалению, лишь качественная, и в дальнейшем, вероятно, нужно учесть трехцентровое взаимодействие.

Итак, мы рассмотрели примеры простейших молекулярных кристаллов. Аналогичная упаковка иногда характерна и для более сложных кристаллов. Это наблюдается в тех случаях, когда геометрия молекул не нарушает плотнейшей упаковки структуры. Так, хотя молекула бензола геометрически более сложная, чем рассмотренные до сих пор, он кристаллизуется в кубической гранецентрированной структуре (рис. 6-58) и имеет орторомбическую симметрию. Индивидуальная же молекула бензола имеет гексагональную симметрию.

Рассмотрим в качестве примера кристаллов сложных молекул, где важную роль играют молекулярные силы, структуру графита.

В графите углеродные атомы в плоскости удерживаются друг около друга  $sp^2$ -гибридными связями. Поскольку  $sp^2$ -гибридные орбитали направлены к вершинам плоского треугольника, ковалентно связанные атомы в кристалле образуют большие листы, которые взаимно удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Это показано на рис. 6-59. Расстояние С—С в слое равно 1,415 Å, а расстояние между соседними слоями — 3,35 Å.

Свойства молекулярных кристаллов во многом определяются природой межмолекулярных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса). Если геометрическая форма допускает, молекулярный кристалл стремится образовать структуру, соответствующую плотнейшей упаковке или искаженной плотнейшей упаковке. Температура плавления таких кристаллов должна быть низкой и теплота плавления малой; кристалл относительно пластичен, и оптический спектр мало отличается от спектра газовой фазы. Кроме того, такой кристалл не должен проводить электрический ток.

### Ионные кристаллы

Ионным, строго говоря, называют кристалл, в котором структурные единицы удерживаются электростатическими силами. Однако на практике кристалл часто считают ионным, если к нему можно успешно применить ионную модель, т. е. если последняя позволяет удовлетворительно рассчитать свойства кристалла. В пятой главе уже обсуждалось понятие «энергия кристалла» на основе электростатического приближения. Было показано, что ионная модель удовлетворительно описывает свойства галогенидов щелочных металлов. Конечно, для этого класса соединений ионная модель наиболее подходящая, но даже для них она не абсолютно правильна, поскольку между частицами в этих кристаллах помимо электростатических сил действуют силы Ван-дер-Ваальса и возможно они довольно значительны, особенно в таких соединениях, как LiF, в котором есть маленький по размеру катион и сильно поляризующийся анион.

Помимо электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействий в ионном кристалле следует ожидать и наличие ковалентности. Энергия кристаллической решетки галогенида щелочного металла может быть вычислена без учета ковалентности. Однако когда кристалл не совсем явно подходит под ионную модель, ковалентность надо учитывать. Это подтверждается данными Бреккет и Бреккета [6] (табл. 6-4).

В этой таблице приведены рассчитанные значения энергий решеток галогенидов магния и щелочноземельных металлов и соответствующие значения, найденные по циклу Борна—Габера. Если экспериментальные данные достаточно точны, то нетрудно заметить, что для большинства галогенидов щелочноземельных металлов справедливы ионные модели. Сравнительно большие



Таблица 6-4. Значения вычисленных и экспериментально найденных энергий решеток (в ккал/моль) галогенидов магния и щелочноземельных металлов \*

Соль	$E_p$ , выч	$E_p$ , эксп	$\Delta$
MgF <sub>2</sub>	696,4	702,3	5,9
MgBr <sub>2</sub>	501,2	573	71,8
MgI <sub>2</sub>	464,6	547,1	82,5
CaF <sub>2</sub>	623,7	623,4	—0,3
CaCl <sub>2</sub>	531,4	532,1	0,7
CaBr <sub>2</sub>	509,6	509,4	—0,2
CaI <sub>2</sub>	455,4	487,4	32,0
SrF <sub>2</sub>	592,0	591,6	—0,4
SrCl <sub>2</sub>	508,5	508,3	—0,2
SrBr <sub>2</sub>	480,0	487,4	7,4
SrI <sub>2</sub>		463,6	
BaF <sub>2</sub>	559,6	557,1	—2,5
BaCl <sub>2</sub>	488,5	484,8	—3,7
BaBr <sub>2</sub>	466,1	465,6	—0,5
BaI <sub>2</sub>	437,7	441,0	3,3

\* Brackett T. E., Brackett E. B. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3611.

отклонения, найденные для MgBr<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub> и CaI<sub>2</sub>, можно, по-видимому, объяснить частично ковалентным характером химических связей в них.

Несмотря на успешное описание с помощью ионной модели свойств галогенидов щелочных и большинства щелочноземельных металлов, все же были проведены исследования ковалентного характера связей в этих кристаллах. Если считать, что химическая связь имеет ковалентный характер, то при квантовомеханической трактовке волновая функция будет иметь вид

$$\Psi = \Psi_{\text{ион}} + \lambda \Psi_{\text{ков}}$$

Если кристалл при этом является преимущественно ионным, ионное слагаемое должно давать главный вклад в волновую функцию. Это положение было выдвинуто Слейтером [7], который обратил особое внимание на значения атомных и ионных радиусов; при интерпретации кристаллической структуры он требует учета ковалентных слагаемых даже для галогенидов щелочных металлов.

В гл. 4 рассматривалось квантовомеханическое толкование атомных и ионных радиусов по Слейтеру. Если подобное толкование атомных радиусов считать правильным, можно принять ковалентный механизм образования ионного кристалла.

Рассмотрим два механизма образования ионного кристалла. Согласно первому ионы, находящиеся первоначально на бесконечно большом расстоянии друг от друга и имеющие нулевую энергию, за счет электростатического взаимодействия притяги-

ваются друг к другу и образуют ионный кристалл, в котором ионы различного заряда занимают равновесные положения. Это можно представить с помощью диаграммы потенциальной энергии, изображенной на рис. 5-1. Согласно второму механизму (по Слейтеру) ионный кристалл можно представить себе образованным из нейтральных атомов. Первоначально они также бесконечно удалены друг от друга. По мере их сближения характерное уменьшение энергии не происходит до тех пор, пока электронные облака валентных электронов в атомах не начнут перекрываться. Слейтер показал, что перераспределение электронов между атомами будет происходить в области, где волновые функции обоих атомов велики. Так как эта область должна соответствовать атомным радиусам, она ближе расположена к атому с меньшим атомным радиусом и существенная часть электронной плотности будет находиться в объеме около атома с меньшим радиусом. Таким образом, Слейтер объяснил перенос электрона, опираясь лишь на строго атомную модель. Рассмотрим в качестве примера кристалл KCl (атомный радиус калия равен 2,20 Å, а хлора 1,00 Å). Поскольку атомный радиус калия много больше, чем у хлора, то основная часть электронной плотности фактически будет находиться вблизи атома хлора. Каждый атом калия в кристалле окружен шестью атомами хлора и дает одну шестую часть электрона каждому атому хлора. Каждый атом хлора окружен шестью атомами калия, следовательно, он получает в целом один электрон.

Слейтер утверждает далее, что хотя ионный вклад в волновую функцию и имеет первостепенное значение, ковалентный вклад также достаточно важен для определения расстояния между атомами в кристалле. Модель Слейтера весьма интересна для понимания природы связи в кристаллах, обычно причисляемых к ионным. Следует подчеркнуть, что основной успех в разработке этого подхода обусловлен применением правила аддитивности атомных радиусов, предложенного Слейтером. Важно также, что такая трактовка демонстрирует многосторонность квантово-механического подхода, допускающего введение ионного члена в волновую функцию. Однако в то же время в этих расчетах возникают значительные трудности при определении параметра смешивания  $\lambda$ . Правильный ответ может быть получен лишь только в том случае, если этот параметр уже определен экспериментально.

### *Структуры каменной соли (NaCl) и хлористого цезия (CsCl)*

Среди большого числа возможных кристаллических структур для простых ионных соединений особое значение имеют только четыре. Простейшими примерами кристаллов ионного типа являются соединения с общей формулой MX (для них существуют два вида кристаллических решеток), у которых одинаково число положительных и отрицательных ионов и координационное число

катионов и анионов. В кристаллах, характеризующихся формулой  $\text{MX}_2$ , координационное число анионов равно половине координационного числа катионов; для соединений состава  $\text{M}_2\text{X}$  справедливо обратное. Большинство ионных соединений принадлежит к одной из этих категорий и кристаллическая структура согласуется с координационным числом.

Наиболее яркими представителями ионных соединений типа  $\text{MX}$  являются галогениды щелочных металлов. Из-за сферической формы ионов и ненаправленного характера ионной связи можно ожидать для них образования правильной структуры. Координационное число ионов в кристалле можно строго определить из геометрии кристалла; оно равно числу ионов одного вида, составляющих ближайшее окружение вокруг иона другого вида. Кристаллическую структуру тогда можно считать следствием правильного геометрического расположения ионов, характерного для данного значения координационного числа. Это является отправной точкой для рассмотрения такого типа кристаллов. Однако ниже мы увидим, что надо принимать во внимание и другие факторы.

Если рассматривать только первый слой структуры с плотнейшей упаковкой, то может оказаться, что баланс заряда не допускает плотнейшей упаковки в ионном кристалле. Так, если данный положительный ион окружен шестью отрицательными ионами, то отрицательный ион не может иметь в качестве соседей шесть больших положительных ионов. Более того, чтобы сохранить баланс зарядов, координационное число должно быть ограничено числом больших по размеру ионов, которые могут расположиться вокруг меньшего иона. За исключением  $\text{RbF}$  и  $\text{CsF}$ , анион в галогениде щелочного металла всегда больше по размеру, чем катион, и потому число отрицательных ионов, которые могут окружать положительный ион, и определяет координационное число. Следовательно, относительные размеры ионов определяют координационное число, а потому и кристаллическую структуру.

Галогениды щелочных металлов кристаллизуются либо по типу кристаллов каменной соли ( $\text{NaCl}$ ), либо по типу кристаллов хлористого цезия ( $\text{CsCl}$ ) (чаще по типу каменной соли). Структура кристалла  $\text{NaCl}$  изображена на рис. 6-60, из которого видно, что каждый ион по октаэдру окружен шестью ионами другого знака. Каждый вид ионов образует гранецентрированную кубическую решетку; кристалл можно представить составленным из двух пронизывающих друг друга гранецентрированных решеток. Структурная единица содержит четыре катиона и четыре аниона. Имея в виду, что гранецентрированная кубическая решетка отвечает нормальному классу кубической системы и что каждый ион имеет простую сферическую структуру, можно ожидать, что кристаллы простых ионных соединений, кристаллизующихся по типу каменной соли, имеют симметрию класса  $m\bar{3}m$ . Так кристаллизуется большинство галогенидов щелочных металлов, оксиды,

сульфиды, селениды, теллуриды щелочноземельных элементов, а также фторид и хлорид серебра.

По типу CsCl при нормальных условиях из всех галогенидов кристаллизуются только хлорид, бромид и иодид цезия. Соответ-

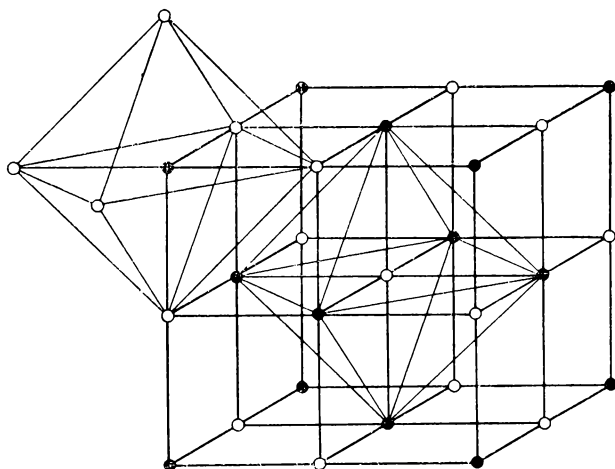


Рис. 6-60. Структура кристалла каменной соли.

ствующие галогениды рубидия при высоком давлении и некоторые соединения таллия при нормальных условиях также имеют эту структуру. На рис. 6-61 изображена структурная единица кристалла CsCl; в ней каждый ион окружен восемью ионами противоположного знака. Таким образом, для каждого вида ионов получается простая кубическая решетка, и для простых ионных соединений, имеющих решетку этого типа, следует ожидать класс симметрии  $m\bar{3}m$ .

Здесь мы сталкиваемся с терминологической проблемой. Узлы решетки структурной единицы, показанной на рис. 6-61, можно расположить в каждой вершине куба и один в центре и считать, что она представляет собой объемноцентрированную кубическую элементарную ячейку; однако это не так, поскольку не все узлы решетки одинаковы. Более того, этот тип структуры можно воспроизвести путем взаимного пронизывания двух простых кубических решеток, одна из которых состоит только из катионов, а другая — только из анионов. С этой точки зрения каждая решетка в структуре CsCl имеет примитивную элементарную ячейку. Как только определена симметрия элементарной ячейки, желательно определить расположение атомов в произвольно выбранной единице, которая может быть, а может и не быть элементарной ячейкой, и обсудить структуру. Чтобы представить расположение атомов в элементарной ячейке положительных ионов кри-

сталла CsCl, можно вновь обратиться к рис. 6-61, не забывая, однако, что она является примитивной, а не объемноцентрированной элементарной ячейкой.

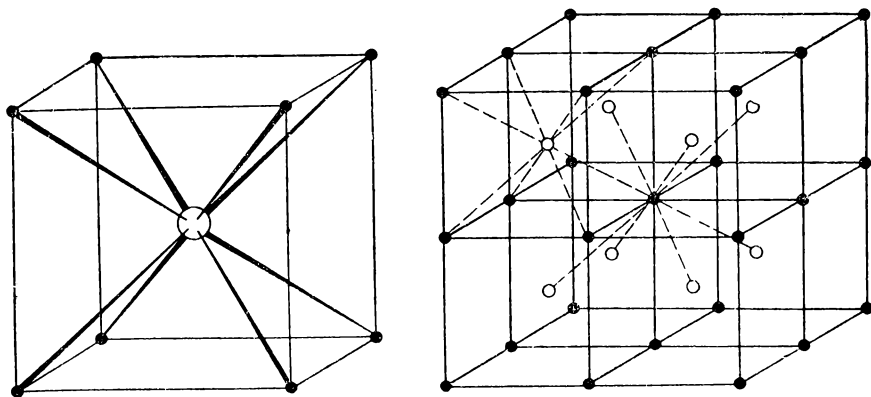


Рис. 6-61. Структура хлористого цезия. (Сплошные кружки — положительные ионы.)

### *Соотношение радиусов*

Вопрос о том, почему вещество предпочтительно кристаллизуется по типу NaCl, а не CsCl или наоборот, можно объяснить с помощью простых геометрических соображений. Было уже отмечено, что координационное число до некоторой степени опреде-

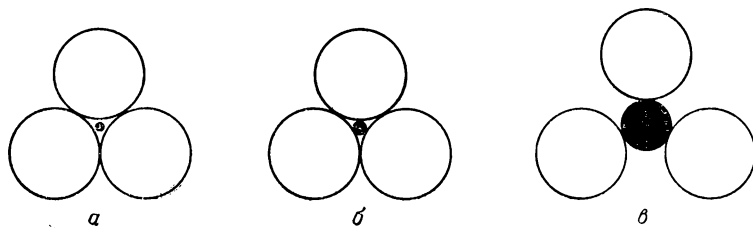


Рис. 6-62. Влияние размера иона на распределение отрицательных ионов вокруг положительного иона.

ляется упаковкой больших по размеру ионов вокруг меньших. На рис. 6-62 изображены три возможности расположения ионов. Если предполагать, что конфигурация устойчива в том случае, когда ионы находятся в непосредственном контакте, как изображено на рис. 6-62 б, то можно рассчитать отношение ионных радиусов  $r_+/r_-$ , необходимое для обеспечения устойчивого распределения при различных координационных числах. В иллю-

стративных целях рассмотрим октаэдрическое распределение, при котором четыре аниона лежат в одной плоскости, как показано на рис. 6-63. Поскольку изображенный на рисунке треугольник равнобедренный и прямоугольный, можно записать

$$a^2 + b^2 = c^2$$

или

$$(2r_a)^2 + (2r_a)^2 = (2r_a + 2r_k)^2$$

где  $r_a$  и  $r_k$  — радиусы аниона и катиона соответственно.

Решая квадратное уравнение относительно  $r_k/r_a$ , находим, что отношение равно 0,414, т. е. с позиций ионной теории структура типа каменной соли будет устойчива при  $r_k/r_a \geq 0,414$ . Аналогичные расчеты можно выполнить и для других координационных чисел; полученные значения приведены ниже:

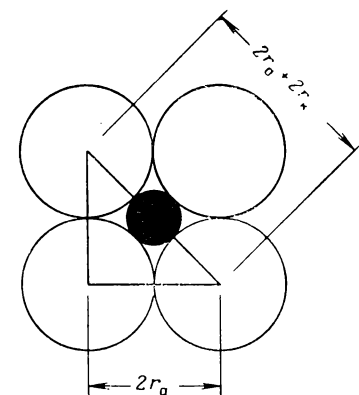


Рис. 6-63. Отношение радиусов в случае октаэдрической структуры.

Координационное число . . .

Структура	2 Линейная	3 Треугольная	4 Тетраэдрическая	6 Октаэдрическая	8 Кубическая
$r_k/r_a$	0,155	0,155—0,225	0,225—0,414	0,414—0,732	0,732

Принимая во внимание только геометрические факторы, можно установить прямую корреляцию между кристаллической структурой и отношением радиусов, но это правило отнюдь не является строгим. Рассмотрим это на примере отношения радиусов для галогенидов щелочных металлов:

	Li	Na	K	Rb	Cs
F . . . . .	0,44	0,70	0,98	0,92	0,81
Cl . . . . .	0,33	0,52	0,73	0,82	0,93
Br . . . . .	0,31	0,49	0,68	0,76	0,87
I . . . . .	0,28	0,44	0,62	0,69	0,78

Кристаллические структуры солей, отношения радиусов которых обведены рамками, соответствуют предсказанным для них по геометрическим соображениям.

С решеткой типа NaCl должны кристаллизоваться только те соли, отношение радиусов которых находится между 0,414 и 0,732. Однако практически для всех галогенидов щелочных металлов, за исключением лишь хлорида, бромида и иодида цезия, характерна такая структура. Это свидетельствует о существовании ряда других факторов, которые влияют на образование той или иной структуры.

Эта проблема в некотором отношении аналогична вопросу относительной устойчивости ПКУ- и ПГУ-структур для благородных газов, поэтому были сделаны попытки подобным же образом объяснить распределение структур типа NaCl и CsCl среди галогенидов щелочных металлов. Соответствующие расчеты, учитывающие парное взаимодействие по уравнениям типа (5-4) и (5-6), указали на преимущество структуры NaCl для галогенидов щелочных металлов. Мультипольное взаимодействие не вносит существенного вклада в устойчивость кристаллической решетки, поэтому учет его фактически не изменяет результат. Този и Фуми [8] сделали попытку рационализации экспериментальных результатов, приняв параметры  $B$  и  $K$  в уравнении (5-6) зависящими от структуры. Янсен также детально исследовал этот вопрос. Учитывая трехцентровые взаимодействия, он показал, что для тяжелых галогенидов цезия структура типа CsCl более устойчива по сравнению со структурой NaCl. Это приближение, по-видимому, наиболее целесообразно.

### *Структуры флюорита и рутила*

Соединения состава  $MX_2$  и  $M_2X$  имеют различные координационные числа катиона и аниона. Это обстоятельство допускает большое число возможных расположений структурных единиц, но только два из этих расположений особенно распространены для ионных соединений: структура флюорита  $CaF_2$  и структура рутила  $TiO_2$ . Образованию первой структуры благоприятствует значение отношения радиусов, большее 0,732, а образованию второй — интервал значений от 0,414 до 0,732. Хотя исключения из этого правила довольно часты, оно все же в общем справедливо и структура флюорита характерна главным образом для кристаллов с небольшими фторидными анионами. Примечательно, что эта структура обнаружена у фторидов щелочноземельных металлов: кальция, стронция, бария, а также кадмия, ртути и свинца. На рис. 6-64 изображена структура флюорита и отчетливо видна тетраэдрическая координация анионов. Эту структуру можно рассматривать как кубическую гранецентрированную решетку в отношении катионов, причем каждый из них, находящийся в центре грани гранецентрированной элементарной ячейки, ассоциирован с четырьмя анионами, расположенными внутри ячейки. Очевидно, дополнительно четыре аниона будут в эквивалентном положении в соседней ячейке. Таким образом, около каждого катиона имеется кубическое расположение анионов, его ближайших соседей, и они обуславливают для него координационное число 8. Антифлюоритовую структуру имеют халькогениды лития, натрия и калия (в отличие от структуры флюорита положительные и отрицательные ионы взаимно заменены).

Если для структуры флюорита характерны координационные числа 8 и 4, то для структуры рутила свойственны координацион-

ные числа 6 и 3. Следует добавить, что в противоположность трем уже рассмотренным структурам структура рутила относится к тетрагональной системе. На рис. 6-65 показано, что катион по октаэдру окружен анионами и три катиона лежат в вершинах

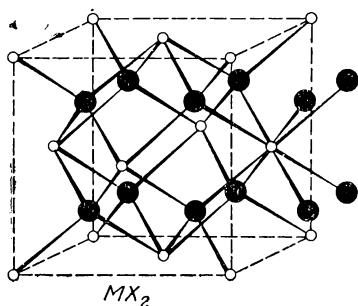


Рис. 6-64. Структура флюорита  $\text{CaF}_2$ .

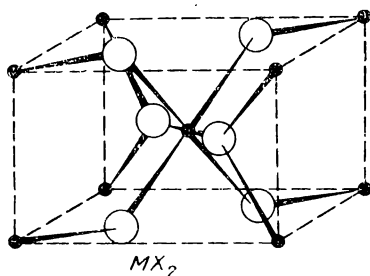


Рис. 6-65. Структура рутила  $\text{TiO}_2$ .

плоского треугольника около каждого аниона. Элементарная ячейка — объемноцентрированная тетрагональная в отношении катионов.

#### *Кристаллы многоатомных ионов*

Вещества ионной природы с многоатомными ионами имеют тенденцию образовывать ионные кристаллы с простой решеткой. Однако геометрическая форма иона в общем случае вызывает искажение кристаллической решетки. Например, структура кристалла  $\text{CaC}_2$  представляет собой искаженную решетку каменной соли. Карбид-ионы располагаются параллельно друг другу, как изображено на рис. 6-66, и как следствие подобного искажения кристаллу  $\text{CaC}_2$  присуща в большей мере тетрагональная, а не кубическая симметрия.

Следует отметить, что структура  $\text{CaC}_2$ , изображенная на рис. 6-66, не является пространственной решеткой, скорее, она показывает относительное расположение ионов кальция и карбид-ионов. Вследствие большого сходства ее со структурой  $\text{NaCl}$  кажется удивительным, почему она не относится к кубической системе. Ведь если заменить ионы узлами решетки, то структуры  $\text{CaC}_2$  и  $\text{NaCl}$  должны образовывать кубические решетки, причем структура  $\text{CaC}_2$  должна соответствовать более низкому классу симметрии кубической системы из-за наличия оси симметрии 2-го порядка в отношении карбид-ионов. Однако это не соответствует действительности. Причина заключается в том, что распределение заряда в ионе  $\text{C}_2^{2-}$  искажает решетку ожидаемой кубической симметрии, причем вследствие параллельного расположения карбид-ионов искажение возникает только в одном направлении. Этот факт и объясняет образование тетрагональной симметрии.



Аналогично можно показать, что ромбическая структура кальцита также является результатом искажения решетки каменной соли. На рис. 6-67 показано распределение ионов кальция и карбонат-ионов на гранях ромбоэдра и видно, что их положения

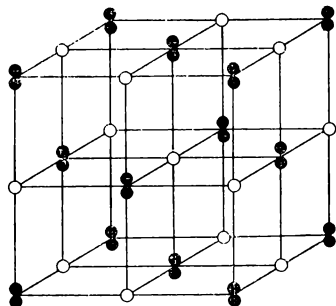


Рис. 6-66. Структура  $\text{CaC}_2$  с тетрагональным искажением границентрированной кубической решетки, обусловленным линейной геометрией карбид-иона.

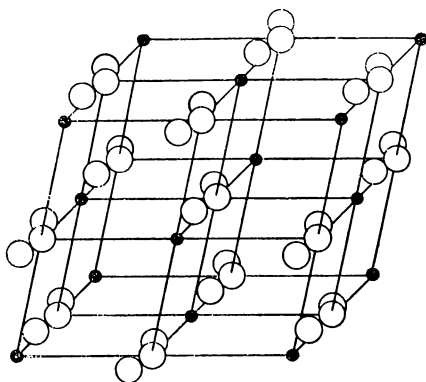


Рис. 6-67. Ромбоэдрическое искажение структуры каменной соли, вызванное тригональной симметрией карбонат-иона.

аналогичны соответствующим узлам решетки  $\text{NaCl}$ . Тригональная симметрия карбонат-ионов вместе с его ориентацией в кристалле ведет к ромбоэдрическому искажению.

### *Свойства ионных кристаллов*

Ионные кристаллы достаточно распространены, поэтому сделать общие заключения об их свойствах не представляет особого труда, хотя это не всегда возможно для редких ионных соединений. Относительно высокие температуры плавления и теплоты плавления, растворимость в полярных растворителях, ионная проводимость как в расплавленном, так и в растворенном состоянии являются типичными свойствами, которые характерны для ионных соединений. Эти свойства вполне естественны, если придерживаться ионной модели.

Поскольку ковалентность и поляризационные эффекты наблюдаются в большинстве соединений, то возникает проблема истолкования отклонений от ожидаемого ионного поведения. Известно много соединений, которые целесообразно рассматривать как ионные, но которые все же обнаруживают совершенно иные свойства, чем можно ожидать от ионных соединений. Тем не менее их поведение рациональнее объяснять в рамках электростатической модели.

Примерами соединений, у которых влияние ковалентности сведено до минимума, являются соли одновалентных щелочных металлов. На рис. 6-68 нанесены температуры плавления галогенидов щелочных металлов. Очевидно, что они зависят не только

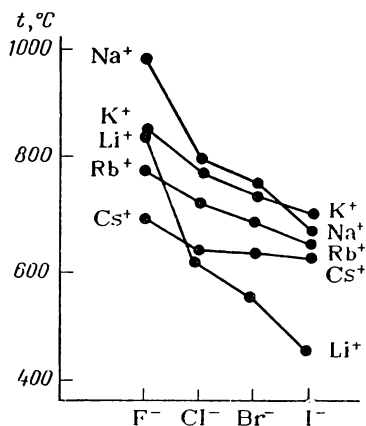


Рис. 6-68. Температуры плавления галогенидов щелочных металлов.

от размеров ионов, так как если бы эта зависимость имела место, то должна была получиться серия прямых линий. Тем не менее рисунок ясно показывает, что чем больше размеры ионов, тем ниже температура плавления. Если продолжить эту тенденцию, то можно ожидать, что соединения ионов щелочных металлов с очень большими анионами будут иметь очень низкую температуру плавления. Во многих случаях это выполняется. Ниже приведены температуры плавления некоторых натриевых солей алкилалюминия и галогенидов натрия:

Анион	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al(н-октил) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Na-соли								
t <sub>пл</sub> , °C	992	801	755	651	240	128	64	Жидкость при комнатной температуре

Из этих данных отчетливо видна общая тенденция снижения температуры плавления с увеличением размеров анионов. Наибольший интерес вызывает тот факт, что Na[Al(октил)<sub>4</sub>] является при комнатной температуре жидкостью, хотя данные, полученные при изучении электропроводности, свидетельствуют о том, что это соединение является ионным.

Общеизвестно, что ионные соединения растворяются в полярных и не растворяются в неполярных растворителях. Однако надо быть осторожным с этим утверждением. Было проведено много исследований по изучению растворимости и ионной проводимости растворов в неполярных растворителях. Чаще всего для таких исследований использовали четвертичные алкиламмониевые соли типа N(изоамил)<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Найдено, что помимо воды эти соли растворяются в растворителях типа диоксана и бензола [9]. В последние годы была исследована наряду с солями с большими катионами и растворимость в неполярных растворителях натриевых солей с большими анионами. Наиболее подробно изучена растворимость тетрафенилбората натрия и различных натриевых солей алкилалюминия [10]. Последние соединения легко растворимы в эфирах, а соли, в которых алкил имеет четыре или более

атомов углерода, хорошо растворимы в насыщенных углеводородах; в этих неполярных растворителях они обнаруживают ионную проводимость.

### Ковалентные кристаллы

При рассмотрении молекулярных и ионных кристаллов были приведены примеры кристаллов, в которых связь имела частично ковалентный характер. Однако эти кристаллы нельзя было причислить к ковалентным. К *ковалентным кристаллам* относятся такие кристаллы, в которых ковалентная связь осуществляется между всеми структурными единицами по всем трем направлениям пространства. Ковалентные кристаллы сравнительно немногочисленны. Примерами могут служить алмаз, кремний, германий, серое олово, кварц и карбид кремния. Эти кристаллы в природе встречаются сравнительно редко. В противоположность ионным и большинству молекулярных в ковалентных кристаллах следует ожидать, что расположение атомов будет определяться направленным характером атомных орбиталей, участвующих в формировании связей. Это исключает плотнейшую упаковку.

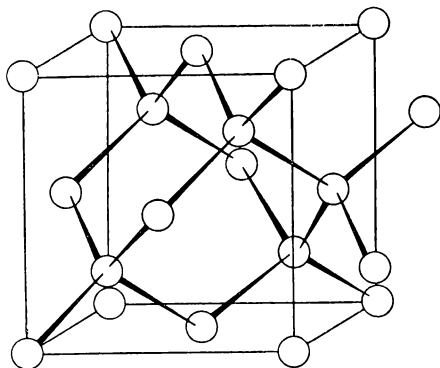


Рис. 6-69. Структура алмаза.

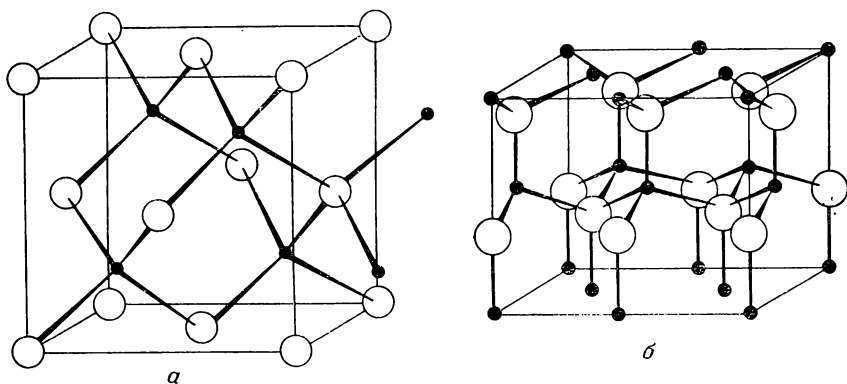


Рис. 6-70. Структуры цинковой обманки (а) и вюртцита (б).

Наличие направленных эквивалентных связей, вероятно, является наиболее отличительной особенностью ковалентных кристаллов. В указанных выше кристаллах (за исключением кислорода в кварце) все атомы проявляют тетраэдрическую координа-

цию, которая обусловлена  $sp^3$ -гибридными орбиталями. В структуре алмаза (рис. 6-69) каждый атом по тетраэдру окружен четырьмя ковалентно связанными с ним ближайшими соседями.

Кроме этих типично ковалентных кристаллов на рис. 6-70 приведены структуры кристаллов, которые занимают граничное положение между ионными и ковалентными. Это сульфид и окись цинка; в их кристаллах вопреки соотношению радиусов имеет место тетраэдрическая координация.

В двуокиси кремния кислород проявляет валентность два; расположение атомов кислорода около каждого атома кремния тетраэдрическое или искаженное тетраэдрическое, т. е. можно считать, что у атома кремния  $sp^3$ -гибридные орбитали. Для двуокиси кремния известны три кристаллические модификации: кварц, тридимит и кристобалит, причем кварц является наиболее распространенной формой при обычной температуре. Во всех этих модификациях кристаллы построены из тетраэдров  $SiO_4$ , связанных таким образом, что каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдров.

### Металлические кристаллы

В трех приведенных выше типах кристаллов связь рассматривалась на основе взаимодействия атом—атом. С тех же позиций обычно объясняют и возможность существования в природе твердых тел. Однако такой подход не правомочен при рассмотрении металлических кристаллов. Современная теория химической связи в металлах использует одноэлектронное приближение и в этом отношении она до некоторой степени аналогична теории молекулярных орбиталей для молекул. Сходство этих теорий еще и в том, что они сломали классические представления об индивидуальности атомов.

Специфическими свойствами металла являются большие теплопроводность и электропроводность, металлический блеск, непрозрачность для всех длин волн видимого света и наличие плотнейших упаковок. Теории строения металлов в первую очередь должны удовлетворительно объяснить эти свойства. Ранние теории объясняли высокую электропроводность металла, опираясь на модель, в которой свободные электроны движутся в правильной сетке из положительных металлических ионов. Электроны рассматривали движущимися свободно по законам классической статистики наподобие молекул газа и устойчивость металла считали следствием сил притяжения между положительными ионами и электронным газом. Это представление впервые было предложено Друде и впоследствии расширено Лоренцом. Этой теории сопутствовал успех, но она не могла объяснить даже качественно полупроводимость и удельную теплоемкость.

Теория Друде—Лоренца была классической, предполагавшей, что движение электронов подчиняется статистике Максвелла—

Больцмана. В рамках квантовомеханического приближения электроны можно представить заключенными в ящик с размерами кристалла. В этом случае движение электронов квантуется, т. е. должно подчиняться законам квантовой статистики.

Рассмотрим вначале группы изолированных атомов с электронными уровнями, изображенными на рис. 6-71 *а*. На основании сказанного ранее о молекулярном ионе водорода будем считать, что перекрывание атомных орбиталей с одинаковой энергией

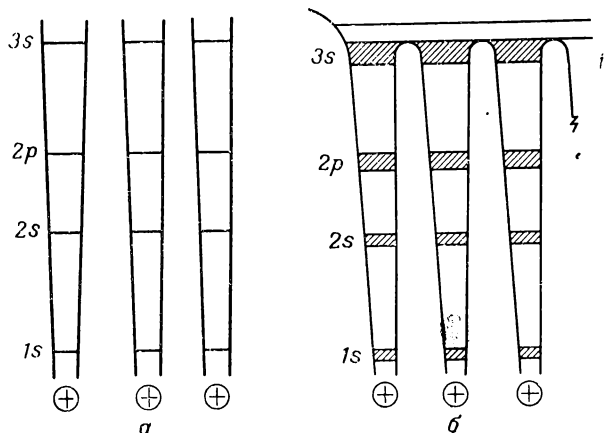


Рис. 6-71. Энергетические уровни для изолированных атомов (*а*) и в металлическом кристалле (*б*).

приводит к двум новым орбиталям с разными значениями энергии. Металл можно представить как совокупность  $n$  атомов, у которых орбитали с одинаковой энергией комбинируются с образованием  $2n$  объединенных орбиталей. Размеры ящика  $a$  влияют на энергию частицы, заключенной в него, следующим образом:

$$E = n^2 h^2 / 8ma^2$$

Известно, что разность энергий уровней ( $E_2 - E_1$ ) уменьшается с увеличением размера ящика. При достаточно большом числе энергетических уровней близкие по энергии уровни как бы сливаются и образуют энергетическую зону, внутри которой имеется непрерывное распределение энергий (*зона проводимости*).

В металлическом кристалле имеется очень большое число атомов, порядка  $10^{20}$ . Поэтому и число энергетических состояний должно быть исключительно большим. Следовательно, из-за относительно большого объема макроскопического кристалла разделение этих уровней чрезвычайно мало, что приводит к энергетическим полосам, изображенным на рис. 6-71 *б*. Ширина полос для близко расположенных к ядру орбиталей мала вследствие ограниченного взаимодействия с соответствующими орбиталями

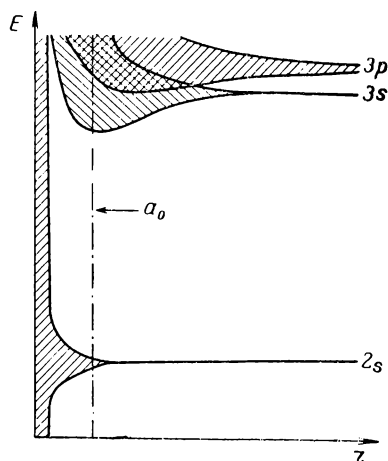


Рис. 6-72. Влияние расстояния между атомами на ширину зоны.

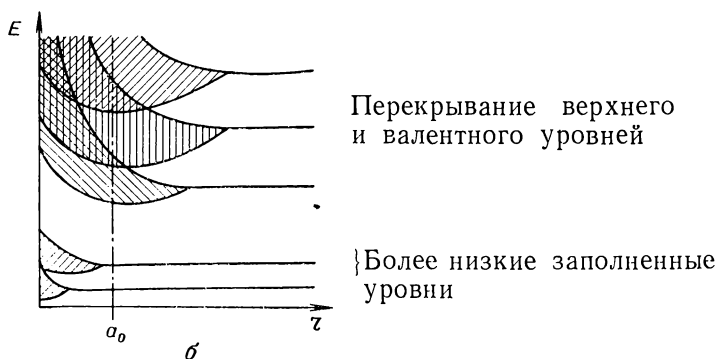
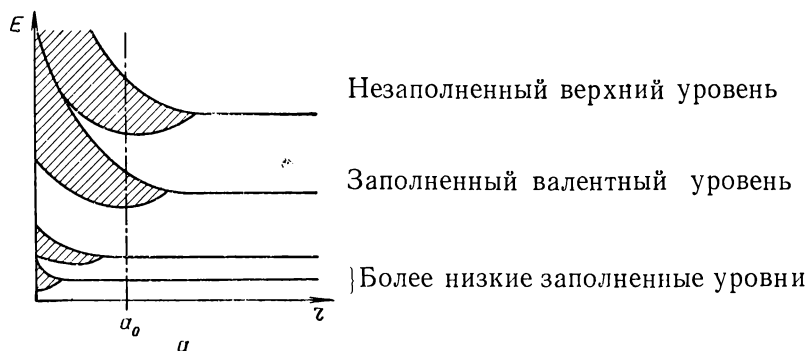


Рис. 6-73. Различные виды распределения энергетических уровней:  
а — изолятор или полупроводник; б — проводник.

свободных атомов. Но, как видно из рис. 6-72, она значительно шире для внешних орбиталей.

На основании этих представлений можно объяснить многие свойства металлов. На рис. 6-73 *а* показано, что при равновесных расстояниях между ядрами между заполненным и верхним незаполненным уровнями (зона проводимости) существует разрыв. Его нет на диаграмме, изображенной на рис. 6-73 *б*. Способность электронов перемещаться из высшей заполненной (*валентной*) зоны в соседнюю незаполненную (зона проводимости) отличает металлический проводник от полупроводника или изолятора.

На рис. 6-73 *а* есть *запрещенная* зона между полосами. Если разность энергий между зонами велика, энергии приложенного поля электрону недостаточно, чтобы перекрыть запрещенную зону, и вещество является изолятором. Когда полосы сливаются, как показано на рис. 6-73 *б*, электрон легко может перейти в зону проводимости и вещество будет проводником. Полупроводимость будет наблюдаться, когда запрещенная зона относительно мала, т. е. возможно промотирование ограниченного числа электронов из валентной зоны.

Итак, в рамках квантовомеханических рассмотрений можно утверждать, что металлическая связь ненаправленная. Поэтому для чистых металлов следует ожидать структуры плотнейших упаковок. Кристаллы металлов часто имеют структуры ПКУ, ПГУ или их различные модификации. Объемноцентрированная кубическая структура в принципе не является плотнейшей упаковкой, но она очень близко примыкает к ней. Пока еще нет объяснения различных кристаллических модификаций металлов, но теория трехцентровых взаимодействий, успешно примененная к кристаллам благородных газов и галогенидов щелочных металлов, по-видимому, открывает большие перспективы и в данном случае.

### **Кристаллы со смешанными связями**

Мы классифицировали кристаллы по четырем типам связи, однако уже указывалось, что известно большое число кристаллов, у которых свойства обусловлены наличием в них по крайней мере двух типов связей. Например, как уже отмечалось, структура графита состоит из слоев с ковалентно связанными атомами углерода; а слои, в свою очередь, связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Из-за наличия бесконечных слоев кристалл нельзя отнести к типу молекулярных кристаллов. Аналогичной структурой обладают кристаллы силикатов.

**Силикаты.** В природе известно множество разнообразных силикатов. Их можно разбить на четыре основные группы: с конечным мотивом, с бесконечными цепями, со слоями (листами), с трехмерной сетчатой структурой. Во всех силикатах атом крем-

ния окружен по тетраэдру четырьмя атомами кислорода. Образующиеся кремнекислородные тетраэдры могут связываться между собой различными способами, чем и объясняется большое число структур силикатов. Получающиеся в результате различных сочетаний кремнекислородных тетраэдров отрицательно заряженные комплексы  $[\text{Si}_n\text{O}_m]^-$  связываются друг с другом в кристалле катионами металла. Большое разнообразие силикатов вызвано в значительной степени изоморфным замещением одного катиона другим. Так, некоторые атомы кремния в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  часто замещаются атомами алюминия. Чтобы структура в целом осталась электронейтральной, эта замена требует введения еще одного катиона или замены его на другой с большим положительным зарядом.

**Силикаты с конечными мотивами.** Ортосиликаты циркон  $\text{ZrSiO}_4$ , виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и фенацит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  имеют относительно простую структуру, в которой изолированная группа  $\text{SiO}_4^{4-}$  находится в решетке как самостоятельная единица. Примерами более сложных ортосиликатов являются гранаты, имеющие состав  $\text{M}_3^{2+}\text{M}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$ , где  $\text{M}^{2+}$  —  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ , а  $\text{M}^{3+}$  —  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ .

В диортосиликатах связь двух кремнекислородных тетраэдров осуществляется посредством общего атома кислорода, что приводит к аниону  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ . Примером силикатов этого типа является  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; несколько более сложная структура у каламина  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Путем обобщения двух атомов кислорода в каждом тетраэдре  $\text{SiO}_4$  могут образоваться кольчатые силикаты. В общем случае соответствующая структурная единица может быть представлена формулой  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ , но в природе более распространены  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ - и  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  единицы.

**Силикаты с бесконечными цепями.** Известны два основных вида силикатов с бесконечными цепями (рис. 6-74). В пироксенах (цепочечные силикаты) есть простые цепи кремнекислородных тетраэдров состава  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ . В амфиболах — двойные цепи состава  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$ , каждая из которых состоит из двух объединенных цепей атомов (ленточные силикаты). В цепях связи между атомами ковалентные; цепи соединены друг с другом общими ионами металла. Например, в диопсиде  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  параллельные пироксеновые цепи удерживаются друг с другом ионами металла, расположенными между цепями. По существу, структуры пироксенов и амфиболов почти аналогичны; в обоих типах структуры цепи совместно удерживаются ионами металла. Однако в пироксенах каждый атом кремния делит два атома кислорода с соседними атомами кремния, в амфиболах же половина всех атомов кремния аналогична таковой у пироксенов, а в другой половине каждый атом кремния делит с соседними атомами кремния три атома кислорода.



**Силикаты с бесконечными слоями.** Если каждый атом кремния в цепи ленточных силикатов обобщает с соседними атомами кремния три атома кислорода, то образуются бесконечные слои (листы)

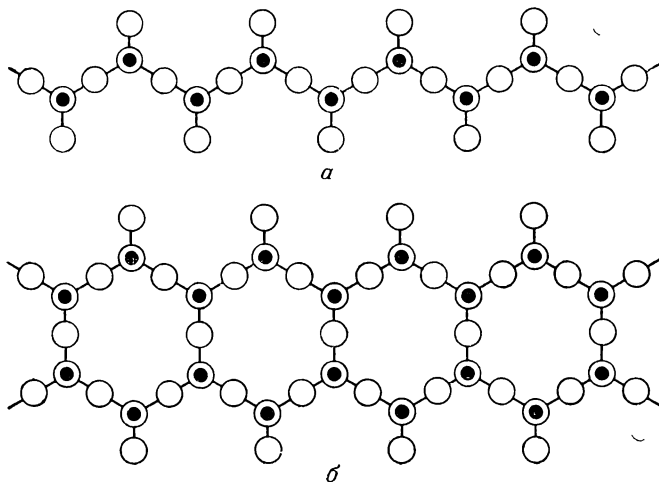


Рис. 6-74. Цепные структуры силикатов:

*a* — пироксен; *б* — амфибол. (Сплошные кружки — атомы кремния. Четыре атома кислорода тетраэдрически расположены вокруг каждого атома кремния.)

состава  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ . На рис. 6-75 изображена структура, состоящая из колец, в каждом из которых шесть атомов кремния. Этот

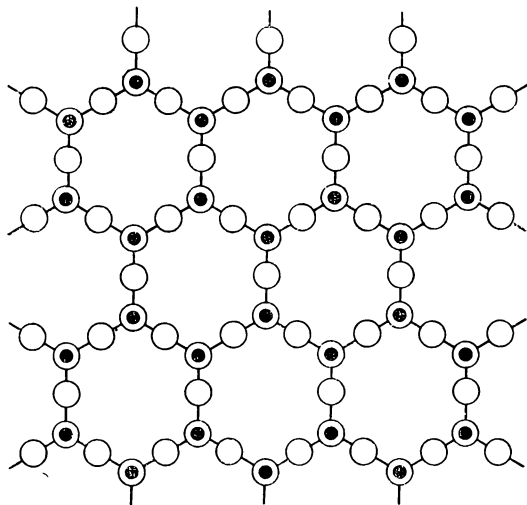


Рис. 6-75. Структура силиката слоистого типа. (Сплошные кружки — атомы кремния.)

тип связи осуществляется в каолине и слюде, причем необобщенные атомы кислорода направлены в одну сторону по отношению к листу. Два таких листа лежат параллельно друг другу и их

необобщенные атомы кислорода направлены навстречу друг другу; эти листы связаны ионами металла. Свойство слюды расщепляться на отдельные слои объясняется, по-видимому, слабым взаимодействием между силикатными листами.

**Каркасные силикаты.** Если у тетраэдра  $\text{SiO}_4$  обобщены все четыре атома кислорода, то образуется трехмерная решетка. В кварце это приводит к ковалентному кристаллу. В некоторых силикатных структурах часть атомов кремния замещается атомами алюминия, тогда для сохранения баланса зарядов дополнительно необходимы еще положительные ионы. Это приводит к образованию трехмерных силикатных структур, свойства которых зависят от наличия в них как ионных, так и ковалентных связей. Каркасные силикаты можно разделить на три группы: *полевые шпаты*, *цеолиты* и *ультрамарины*.

Полевые шпаты чрезвычайно распространены в природе и являются важными породообразующими минералами. Они могут быть представлены общей формулой  $M(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$ . Если одна четвертая часть атомов кремния замещена атомами алюминия, то  $M$  обозначает атом щелочного металла, если же замещены два атома кремния, то  $M$ —двухзарядный катион. Типичными представителями являются ортоклаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Цеолиты представляют собой группу силикатов с трехмерными остовами  $\text{Al—Si—O}$ , имеющими отрицательный заряд. Необходимые для нейтрализации заряда положительные ионы занимают пустоты в остова. Структура цеолитов более рыхлая, нежели у полевых шпатов, поэтому они способны абсорбировать воду и обменивать катионы. По этой причине некоторые из цео-

Таблица 6-5. Кристаллографическая классификация силикатов

Минерал	Формула	Тип структуры	Кристаллографическая система
Циркон	$\text{ZrSiO}_4$	Конечный $\text{SiO}_4^{4-}$	Тетрагональная
Тортвейтит	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	» $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Моноклиная
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	» $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	Гексагональная
Бенитоит	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$	» $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	Тригональная
Энстатит	$\text{MgSiO}_3$	Цепной $(\text{SiO}_3^{2-})_n$	Орторомбическая
Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2$	» $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$	Моноклиная
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	Слоистый $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$	»
Ортоклаз	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Каркасный $(\text{SiO}_2)_n$	»
Лейцит	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$	» $(\text{SiO}_2)_n$	Кубическая

литов применяют в качестве смягчителей воды, например пермутиты, являющиеся натрийсодержащими силикатами. При пропускании жесткой воды они обменивают ионы натрия на ионы кальция жесткой воды, и вода умягчается. В табл. 6-5 приведены силикаты различных типов.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Evans H. T. Jr. Science, 1963, v. 141, p. 154.
2. Cuthbert J., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 617.
3. Jansen L. Advances in Quantum Mechanics. V. 2, Academic Press, New York, 1965; Jansen L. and Lombardi E. Discussions of the Faraday Soc., Intermolecular Forces, 1965, v. 40, p. 78.
4. Bolz L. H. e. a. Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 247.
5. Barrett C. S., Meyer L. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 107.
6. Brackett T. E., Brackett E. B. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3611.
7. Slater J. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3199.
8. Tosi M. P., Fumi F. G. J. Phys. Chem., Solids, 1962, v. 23, p. 359.
9. Kraus C. A. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 129.
10. Day M. C., Barnes H. N., Cox A. J. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2595.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Phillips F. C. An Introduction to Crystallography. 2nd ed., Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1956.
- Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. Пер. с англ. Под ред. Н. В. Белова. М., «Мир», 1970. 310 с.
- Уэллс А. Строение неорганических веществ (Структурная неорганическая химия). Пер. с англ. Под ред. А. П. Виноградова. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР», 1948. 681 с.
- Azoff L. V. Introduction to Solids. McGraw-Hill, Inc., New York, 1960.
- Addison W. E. Structural Principles in Inorganic Compounds. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.
- Harvey K. B., Porter G. B. Introduction to Physical Inorganic Chemistry. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1963.
- Pauling L. Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- Katelaar J. A. A. Chemical Constitution. Elsevier, New York, 1958.
- Raimes S. The Wave Mechanics of Electrons in Metals. Interscience, New York, 1961.
- Kittel C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953.
- Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. Пер. с англ. Под ред. Ю. Т. Стручкова. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР», 1961. 363 с.
- Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 233 с.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. Пер. с нем. Под ред. Н. П. Лужной и А. А. Левина. М., «Мир», 1971. 304 с.
- Бетехин А. Г. Курс минералогии. Изд. 3-е. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Долыво-Добровольский В. В. Курс кристаллографии. М.—Л., ОНТИ НКТП СССР, 1937.
- Болдырев А. К. Кристаллография. М., ОНТИ НКТП СССР, 1934.

#### ЗАДАЧИ

1. Определить оси и плоскости симметрии и дать обозначения по системам классификации Германа—Могена и Шенфлиса следующих молекул и ионов:

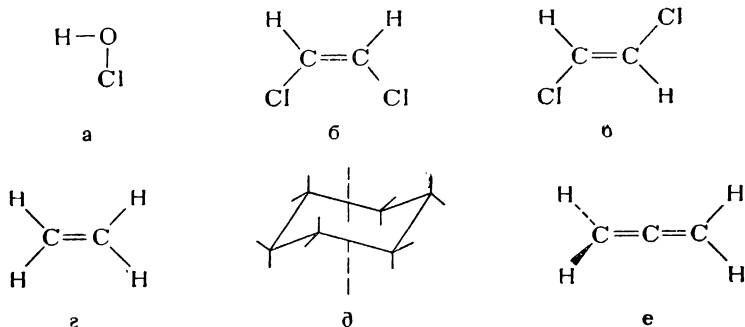
а)  $\text{H}_2$  (линейная); б)  $\text{NH}_3$  (пирамидальная); в)  $\text{CoF}_6^{3-}$  (октаэдрическая); г)  $\text{CH}_4$  (тетраэдрическая); д)  $\text{PtCl}_4^{2-}$  (квадратная); е)  $\text{PCl}_5$  (тригональная бипирамида) (см. приложение IV).

2. Для инверсионных осей  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$  и  $\bar{4}$  найти у куба эквивалентное представление с помощью осей и плоскостей симметрии.

3. Построить полную стереографическую проекцию осей, плоскостей и центра симметрии для:

а) плоского квадрата; б) октаэдра; в) тетраэдра; г) плоского шестиугольника; д) тригональной бипирамиды; е) бипирамиды (искаженного октаэдра).

4. Классифицировать следующие молекулы, используя символику Германа—Могена и Шенфлиса для точечной симметрии:



(см. Приложение IV).

5. Не заглядывая в соответствующие стереографические проекции, приведенные в тексте, и имея в виду, что наличие некоторых элементов симметрии требует наличия других элементов, определить все элементы симметрии для классов:

а)  $2/m$ ; б)  $2/m\bar{m}$ ; в)  $4m$ ; г)  $62$ ; д)  $23$ ; е)  $2m\bar{3}$ ; ж)  $4m$ ; з)  $432$ .

6. Каковы обозначения по Шенфлису для классов, указанных в задаче 5?

7. Какие элементы симметрии отсутствуют у молекулы, относящейся к  $D_{3h}$ -точечной группе?

8. Используя символику Шенфлиса и выполняя указанные операции справа налево, определить для молекулы метана операцию, эквивалентную следующим:

а)  $S_4 \times S_4 =$

б)  $C_3 \times C_2 =$

в)  $\sigma_d \times C_2 =$

г)  $C_2 \times E =$

9. Показать, что симметрия класса  $2m$  должна соответствовать симметрии кристалла орторомбической системы.

10. Используя все возможные элементы симметрии, показать, что в орторомбической системе может быть только три класса.

11. Показать, почему орторомбическая пространственная решетка не может быть основана на элементарной ячейке только с двумя центрированными гранями.

12. Проиллюстрировать все возможные шестерные винтовые оси  $6_1$ ,  $6_2$  . . . .

13. Какая из плоскостей в гранецентрированной кубической решетке имеет наибольшую плотность узлов?

14. Вычислить предельное отношение радиусов для тетраэдрической структуры.

15. Используя температуры плавления, приведенные на стр. 276, и принимая линейную зависимость между ними и размерами анионов, оценить размер трех алюминийалкиланионов, указанных там. Являются ли найденные значения разумными?

---

**СТЕРЕОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

---

Теории валентности и стереохимия развивались в прошлом столетии в очень тесной связи, так что достижения одной обычно были результатом успехов другой. В 1852 г. Фрэнкленд предложил концепцию валентности и показал, что элементы при образовании соединений реагируют с определенным числом других элементов, и эти количества теперь называют эквивалентными. Кекуле в 1858 г. и Кольбе в 1859 г. расширили представление о валентности и постулировали, что атом углерода четырехвалентен. В 1858 г. Кекуле предположил, что атомы углерода соединяются друг с другом в неограниченном числе, образуя цепи; в том же году Купер ввел концепцию валентной связи и нарисовал первые структурные формулы. Термин «*химическое строение*» ввел в 1861 г. Бутлеров, который отметил важность написания простейших формул соединений, показывающих, как соединены атомы в молекулах. Он также установил, что свойства соединений определяются их молекулярным строением, и если известно строение, то можно предсказать свойства. Однако только в 1874 г. был сделан первый основной шаг к наглядному представлению молекулярного строения в трех измерениях. В этом же году Вант-Гофф и ле Бель независимо друг от друга постулировали тетраэдрическое расположение четырех связей атома углерода и таким образом дали возможность классической органической стереохимии по крайней мере на двадцать лет опередить неорганическую стереохимию.

Координационную теорию А. Вернера (1893 г.) (см. гл. 10) можно считать началом неорганической стереохимии, так как она отвечала на вопросы о пространственном расположении молекул и ионов вокруг центрального иона металлов. В течение многих лет после создания теории Вернера химики-неорганики занимались получением и описанием большого числа новых комплексных соединений и изучением их стереохимического строения. Их выводы основывались главным образом на химических методах изучения, которые, конечно, были несовершенны.

Большие успехи в области стереохимии в последнее время тесно связаны с достижениями двух других разделов науки (физических методов и квантовой химии), независимо развивающихся

начиная со второго десятилетия XX века. Физические методы определения строения возникли в 1912 г. с применением метода дифракции рентгеновских лучей для структурного анализа. Затем появились новейшие физические методы: дифракция электронов и нейтронов, измерение электрического и магнитного дипольного моментов, инфракрасная, рамановская, электронная, микроволновая и ЯМР-спектроскопия. Все эти методы давали возможность обнаружить трехмерное геометрическое строение и стимулировали быстрое развитие неорганической стереохимии. В то же время успехи электронной теории валентности, впервые сформулированной в 1916 г., стимулировали развитие квантовой химии и ее применение к теориям химической связи и химическому строению.

Применение этих экспериментальных и теоретических методов в течение последних тридцати лет привело к накоплению огромного количества информации и к открытию новых структурных принципов, которые в свою очередь привели к лучшему пониманию свойств соединений. Цель этой главы — прежде всего обсудить принципы, лежащие в основе современной стереохимии, и показать, как они могут быть применены в частных случаях. По-видимому, рассмотрение данного вопроса придется ограничить. Здесь не будут рассмотрены структуры кристаллических твердых тел, которые разобраны в гл. 6, и не будут обсуждены немногочисленные данные о строении жидкостей. Следует заметить, что теоретические и экспериментальные исследования в этой крайне сложной области в настоящее время интенсивно развиваются. Прежде всего будет рассмотрено стереохимическое строение образованных многовалентными атомами молекул веществ в твердой, жидкой и газообразной фазах. Важными экспериментальными величинами, которые будут описаны в данной главе, являются *длины и углы между связями*.

Большинство основных идей, необходимых для понимания стереохимии, было обсуждено в гл. 5 и 6. Стереохимия комплексов переходных металлов будет рассмотрена в гл. 10 и 11. Таким образом, ограничим рассмотрение простыми неорганическими молекулами, а также комплексными молекулами и ионами непереходных элементов. Прежде всего, по-видимому, целесообразно сделать краткий обзор современной техники эксперимента, используемой в стереохимии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ СТЕРЕОХИМИИ

Структуру молекулы можно считать установленной, если определено пространственное положение атомов или групп атомов по отношению к данному многовалентному атому, с которым они соединены связями, имеющими в значительной степени ковалентный характер. Нужно знать точное межъядерное расстояние (*длину связи*) и углы между воображаемыми линиями, соединяю-

щими центры связанных атомов (*углы между связями*). Основные экспериментальные методы, используемые для получения таких данных, можно разбить на четыре группы: *дифракционные, спектроскопические, резонансные, другие физические методы*. Поскольку химические методы немногочисленны и дают меньше информации, например не дают длины связей и углов между ними, они здесь обсуждаться не будут.

## Дифракционные методы

В этом разделе рассмотрены методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. При выборе метода исследования нужно помнить, что наиболее точным методом определения межъядерных расстояний в индивидуальных молекулах будет тот, который использует дифракцию излучения с длиной волны, сравнимой с размерами молекул. Длина волны рентгеновских лучей и нейтронов находится в области от  $\sim 0,7$  до  $2,5 \text{ \AA}$ , а область длин волн электронов — от  $0,05$  до  $0,07 \text{ \AA}$ . По-видимому, наиболее приемлемым методом определения структуры является метод, основанный на дифракции рентгеновских лучей. Начало его применению положила работа Брэгга, который в 1912 г. определил строение  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{ZnS}$ , направляя пучок монохроматических рентгеновских лучей на кристаллы этих соединений.

Любой частице, движущейся с импульсом  $mv$ , соответствует длина волны де Бройля  $\lambda = h/mv$ ; поток таких частиц может в определенных условиях дать дифракционную картину. Дифракцию электронов в основном используют для исследования строения молекул в газообразном состоянии, хотя в последние годы его также применяют для изучения внешней и внутренней структуры кристаллов. Нейтроны в отличие от рентгеновских лучей и электронов, взаимодействующих с электронами атомов, с которыми они сталкиваются, рассеиваются атомными ядрами. Метод, основанный на дифракции нейтронов, ценен тем, что позволяет определить положения ядер водорода в молекулах, так как они так же хорошо рассеивают нейтроны, как и более тяжелые атомы. В этом заключается основное преимущество дифракции нейтронов по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей; в последнем случае расстояние увеличивается с ростом числа электронов в рассеивающем атоме.

Другим преимуществом дифракции нейтронов по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей является то, что дифракция нейтронов дает возможность легко различить два химически разных атома, имеющих почти (или полностью) одинаковое число электронов; с помощью рентгеноструктурного анализа этого сделать нельзя. Например, для шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  методом дифракции нейтронов было показано, что атомы магния расположены



в кристалле в вершинах тетраэдра, а атомы алюминия — в вершинах октаэдра. Поскольку ионы  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  изоэлектронные, методом рентгеноструктурного анализа их различить нельзя.

## Спектроскопические методы

Спектроскопические методы структурного анализа основаны на поглощении молекулами лучистой энергии. Обычно считают, что молекулы могут поглощать энергию в четырех областях электромагнитного спектра (рис. 7-1), в результате чего появляются *вращательные, колебательно-вращательные, колебательные и электронные спектры*. Для возбуждения электронов обычно тре-

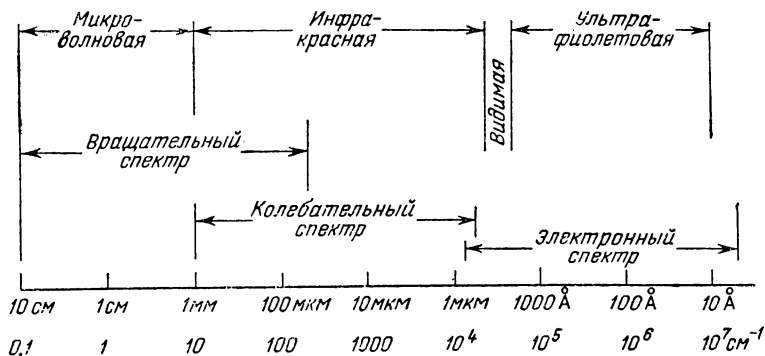


Рис. 7-1. Области электромагнитного спектра, соответствующие вращательному, колебательному и электронному спектрам.

буется энергия порядка 1—8 эВ, т. е. энергия, которая обуславливает излучение в ближней инфракрасной, видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра (от 14 000 до 1500 Å). В далеком (вакуумном) ультрафиолете  $\lambda < 1500 \text{ Å}$ , энергия достаточно велика, чтобы вызвать диссоциацию молекул, иными словами, чтобы разорвать химические связи. *Электронный спектр* позволяет получить данные о строении основного и низшего возбужденного состояний молекулы, но интерпретация его довольно сложна, а установление структуры не столь однозначно, как с помощью других методов. Однако в последнее время большое внимание уделяется электронным спектрам комплексов переходных металлов (гл. 11), на основании которых пытаются найти корреляции и определить строение комплексных ионов.

Расстояние между колебательными уровнями молекулы составляет примерно 0,05—1,2 эВ или 4000—200  $\text{см}^{-1}$ . Это соответствует поглощению света длины волны 2,0—50 мкм (1 мкм =  $10^4 \text{ Å}$ ). Поглощение в этой спектральной области (*колебательные ИК-спектры*) обусловлено фундаментальными валентными колебаниями большинства химических связей, а также большим

числом других более сложных колебательных движений. Сопоставляя вычисленные частоты (в предположении определенной структуры) с измеренными, можно определить по данным ИК-спектров структуру соединения.

Данные ИК-спектров часто должны быть дополнены данными по рамановским спектрам. Эффект Рамана \*, который лежит в основе этих спектров, в общих чертах сводится к следующему: луч монохроматического света от любого подходящего источника и почти любой желаемой частоты, проходя сквозь газ, жидкость или прозрачное твердое тело, частично рассеивается. Большая часть рассеянного света имеет ту же частоту, что и падающий свет, и лишь небольшая часть имеет несколько отличные частоты. Разность между этими частотами и частотой падающего света называют *рамановскими частотами*. Возникновение частот, отличных от частот падающего света, вызвано поглощением молекулой энергии, часть которой расходуется на некоторое увеличение колебательной или вращательной энергии молекулы, а другая часть испускается в виде фотона более низкой частоты. У молекулы в возбужденном энергетическом состоянии возможен перенос энергии к падающему фотону, в результате чего рассеянный свет будет иметь большую частоту. Таким образом, в спектре наряду с линиями, соответствующими падающему свету, будут линии от рассеянных фотонов с измененной энергией.

Число линий в инфракрасных или рамановских спектрах в большой степени зависят от симметрии молекулы. Например, линейная трехатомная молекула ХАХ имеет две интенсивные линии в ИК-спектре и только одну интенсивную линию в рамановском спектре. Два спектра данной молекулы называются *дополняющими* или *взаимно исключающими* друг друга, если сильная линия одного из них не появляется в другом. Теоретически это возможно, когда молекула имеет центр симметрии. Если то же самое колебание дает линии как в инфракрасном, так и в рамановском спектре, то в молекуле нет центра симметрии. Так, появление трех линий в обоих спектрах  $\text{SO}_2$  исключает линейность этой молекулы. В общем случае можно сказать, что любой тип колебаний, который связан с изменением дипольного момента молекулы, должен дать линию поглощения в ИК-спектре, в то время как любое колебание, которое вызывает изменение поляризуемости молекулы, должно дать рамановское смещение.

*Вращательные спектры* полярных молекул газов лежат в *дальней инфракрасной* и *микроволновой* областях электромагнитного спектра. Изучение вращательных спектров, которое позволяет

---

\* В зарубежной литературе комбинационное рассеяние света обычно называют «эффектом Рамана». Это явление было открыто в 1928 г. советскими учеными Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом при исследовании рассеяния света кристаллами и одновременно В. Раманом и С. Кришнаном при изучении рассеяния света в жидкостях. (Прим. ред.)

оценить разность энергий между вращательными энергетическими уровнями, приводит к определению момента инерции молекулы. Последний может быть использован для весьма точного вычисления длин связей и углов между ними, если учесть подобные данные об изотопных молекулах, у которых, как следует ожидать, те же самые длины связей и углы между связями. Точность метода обусловлена высокой разрешающей способностью, достижимой в микроволновой области, где можно разделить линии, отстоящие друг от друга всего на  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $1 \text{ см}^{-1}$  в ИК-области.

Существенным ограничением исследований в микроволновой области является необходимость использования образцов в газобразном состоянии. Кроме того, требуется, чтобы молекула в основном состоянии имела постоянный дипольный момент, поскольку простое вращение не может привести к появлению дипольного момента.

В заключение надо отметить, что при рассмотрении вопросов, являющихся предметом этого и двух следующих параграфов, читателю может помочь прекрасная книга Драго «Физические методы в неорганической химии». В этой книге имеется обширный список литературы. В качестве дополнительного материала к этому разделу можно рекомендовать также книгу Накамото «Инфракрасные спектры неорганических и комплексных соединений» [2].

## Резонансные методы

Структурные данные можно получить также методами, которые используют энергии в *радиочастотной* области. К ним относится ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Ядра, которым присущ магнитный момент, могут существовать в различных квантовых состояниях при наложении внешнего магнитного поля. Явление ядерного магнитного резонанса состоит в переходах между энергетическими уровнями, соответствующими различным ориентациям ядерных магнитных моментов по отношению к внешнему полю. Разность между энергиями квантованных состояний очень мала и лежит в области частот от 10 до 60 Мгц (т. е. в области длин волн от 30 до 5 м). Так как поле, которое определяет разность в энергиях, зависит от распределения электронов вокруг ядра, то изменения в этом распределении вследствие изменения связи или молекулярного окружения вызывают сдвиги положений резонансных пиков, называемые *химическими сдвигами*. Они и дают информацию о структуре молекулы.

Если ядро обладает электрическим квадрупольным моментом, то он будет взаимодействовать с неоднородным электрическим полем, которое возникает в результате асимметрии распределе-

ния электронов вокруг него. Явление ядерного квадрупольного резонанса состоит в индуцировании перехода между различными ориентациями квадрупольного ядра в неоднородном электрическом поле за счет поглощения кванта излучения в радиочастотном диапазоне. Информацию о структуре можно получить, рассматривая, какие структурные и электронные эффекты влияют на асимметрию электронного окружения ядра. Число структур, определенных по методу ядерного квадрупольного резонанса, пока очень невелико по сравнению с растущим по экспоненте числом структур, определенных по методу ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.

Электронный парамагнитный резонанс является спектроскопическим методом, который может быть применен к парамагнитным частицам, т. е. к атомам, ионам, молекулам или фрагментам молекул, имеющим неспаренные электроны. Магнитные моменты их примерно в 2000 раз больше ядерных магнитных моментов, что обуславливает поглощение энергии в микроволновой области (обычно в области длин волн от 4 до 1 см). Поглощение энергии приводит к изменению ориентации магнитного момента при переходе из одного разрешенного состояния в другое. Резонансная частота поглощения зависит от величины магнитного поля, и, следовательно, варьируя поле, можно найти при некоторой микроволновой частоте положение резонанса. Методом ЭПР получены лишь весьма незначительные прямые сведения о структуре. Однако некоторые тонкие эффекты, полученные этим методом, помогают подтвердить или же опровергнуть сведения о структуре, полученные другими методами.

### **Другие физические методы**

Определенную информацию о структуре можно получить и другими методами: 1) по данным о дипольном моменте, 2) о магнитной восприимчивости, 3) по интенсивности электронных спектров, 4) с помощью мессбауэровской (гамма-резонансной) спектроскопии и 5) по круговому дихроизму и путем изучения дисперсии оптического вращения. Эти физические методы имеют существенные ограничения в отношении числа и вида молекул, которые можно исследовать с их помощью, и некоторые другие недостатки. Эти методы не дают сведений о длинах связей и углах между ними. Более того, в некоторых случаях из-за сложности интерпретации данных могут быть сделаны неправильные выводы, поэтому эти методы редко используют в структурных исследованиях.

### **СОВРЕМЕННЫЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ**

После появления метода валентных связей и его применения к молекуле водорода Гейтлером и Лондоном в 1927 г. Полинг [3], Слейтер [4] и другие развили эту теорию и объяснили геометрии-

ческие формы простых молекул, образованных поливалентными атомами. В гл. 5 было показано, что подход к валентной связи как к локализованным гибридным орбиталям с определенными направленными свойствами соответствует стереохимическим описаниям. Поэтому предсказывать геометрию молекулы можно почти с той же степенью определенности, что и на основании картины гибридных орбиталей, гибридизованных на центральном поливалентном атоме, и относительного вклада каждой отдельной орбитали в гибридный набор. Большое число примеров линейной ( $sp$ ), плоской тригональной ( $sp^2$ ), тетраэдрической ( $sp^3$ ), плоской квадратной ( $dsp^2$ ), тригонально-бипирамидальной ( $sp^3d$ ) и октаэдрической ( $d^2sp^3$  и  $sp^3d^2$ ) молекул, геометрические формы которых точно описываются в рамках представлений о гибридных орбиталях, является очень важным свидетельством теоретического значения и простоты такого подхода. Однако надо помнить, что в традиционной модели гибридных орбиталей содержится определенный элемент произвола, так же как в понятиях резонанса, обмена и связанных с ними математических терминах. Поэтому гибридные орбитали сами по себе не должны рассматриваться в качестве объяснения истинной причины явления, они могут использоваться только для описания.

Действительно, известны довольно простые молекулы, для которых описание с помощью гибридных орбиталей не пригодно. Например, молекулу этилена описывают как систему с  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями между атомами углерода. Угол между связями, равный  $120^\circ$ , объясняют  $sp^2$ -гибридизацией. Для несимметричного гемдигалогенпроизводного  $H_2C=CHX$  можно тогда ожидать увеличения угла  $HCH$  вследствие электростатического отталкивания более электроотрицательных атомов галогена. В действительности же этого не наблюдается, а происходит даже уменьшение угла до  $114^\circ$ . Другой пример — угол  $HOH$ , равный  $104,5^\circ$ , в молекуле воды. На основании современных представлений с использованием гибридных орбиталей считают, что две неподеленные пары электронов также занимают гибридные орбитали. Однако угол между связями меньше, чем предсказываемый теорией  $109^\circ 28'$ . Единственное объяснение этому факту, которое имеет физический смысл, состоит в предположении, что орбитали, участвующие в образовании связи, имеют больший « $p$ -характер», а орбитали неподеленных пар — больший « $s$ -характер». Не удивительно, что многие химики находят подобное объяснение с использованием таких терминов, как  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -характер, мало удовлетворительным.

В заключение заметим, что в случае пяти электронных пар, размещенных вокруг центрального атома, надо сделать выбор между  $sp^3d_{z^2}$  и  $sp^3d_{x^2-y^2}$  (или  $sp^3d_{xy}$ ), которые соответственно приводят к тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной структурам. Без дополнительных неоправданных допущений теория валентных связей не может объяснить различие длин

экваториальных и аксиальных связей в тригонально-бипирамидальной структуре. Подобные же и другие проблемы возникают, когда в валентном уровне центрального атома имеется шесть или семь электронных пар. Например, с позиций теории валентных связей непонятно, почему атом брома в квадратно-пирамидальной молекуле  $\text{BrF}_5$  лежит ниже плоскости, в которой находятся четыре атома фтора.

### Новая теория

В 1940 г. Сиджвик и Пауэлл [5] заложили основу современной теории стереохимии, предположив, что расположение связей поливалентного атома простым образом связано с общим числом электронных пар валентного уровня, как неподеленных, так и обобщенных (связывающих). Начиная с 1950 г. Леннард-Джонс, Попл, Линнет, Меллиш, Уолш и в особенности Гиллеспи (здесь упомянуты лишь сделавшие наиболее существенный вклад в рассматриваемый вопрос) обратили внимание на важность учета в стереохимии неподеленных пар электронов и действия принципа Паули. Они фактически построили новую теорию. В 1954 г. Леннард-Джонс писал следующее относительно принципа Паули: «Его всеобъемлющее влияние до сих пор не было полностью использовано химиками, но можно уверенно сказать, что для тех, которые изучают структуру молекул, его безусловно следует считать наиболее важным принципом».

Новая теория, которую назовем, по Гиллеспи, *теорией отталкивания электронных пар валентного уровня*, предполагает, что *стереохимия атома в молекуле в первую очередь определяется взаимным отталкиванием электронных пар валентного уровня*. По этой теории электроны валентного уровня занимают локализованные орбитали, так ориентированные в пространстве, чтобы среднее расстояние между ними было наибольшим. Это является следствием трех основных допущений: 1) неразличимости электронов, 2) действия кулоновских (пропорциональных  $1/r^2$ ) сил и 3) действия сил отталкивания Паули. Силы отталкивания Паули возникают в результате действия принципа Паули, согласно которому электроны с одинаковым спином должны находиться на возможно большем расстоянии друг от друга, в то время как электроны с противоположными спинами притягиваются друг к другу. Если бы мы могли думать об этом факторе как о силе, то последнюю можно определить потенциальной функцией, включающей член  $1/r^m$ , где  $m$  — велико.

Сравнительно простые математические расчеты иллюстрируют, каким образом действует принцип Паули, заставляя электроны удерживаться на максимальном расстоянии друг от друга. Рассмотрим двухэлектронную систему на примере атома гелия, находящегося в возбужденном состоянии  $1s^1 2s^1$ . Электроны в синглетном состоянии (их спины противоположны) притягиваются; для электронов в триплетном состоянии (их спины параллельны)

наблюдается обратная тенденция. Отметим еще раз, что это не является результатом действия электростатических сил, а скорее, — следствие вида волновой функции, требуемой волновой механикой при выполнении допущений 1) и 3). Для атома гелия оба электрона размещены на ненаправленных  $s$ -орбиталях, и пространственное распределение электронов можно представить следующими двумя случаями.

а. Симметричное или синглетное состояние имеет с большой степенью вероятности три конфигурации; в двух из них один электрон находится вблизи ядра, а другой далеко от него, в третьей оба электрона одновременно находятся вблизи ядра.

б. Антисимметричное или триплетное состояние имеет с большой вероятностью только две конфигурации, в каждой из которых один электрон находится вблизи ядра, а другой вдалеке от него. Так как  $s$ -орбиталь не зависит от угловой переменной, *электронная корреляция* — корреляция между положениями электронов — является только радиальной. Однако со стереохимических позиций нас интересуют только волновые функции, зависящие от угловой переменной. Поэтому значительно более интересен случай другого возбужденного состояния атома гелия, а именно  $1s^2 2p^1$ .

Для данного частного случая можно обозначить две заполненные орбитали через  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$ . Каждая из них представляет собой решение одноэлектронной задачи и, следовательно, является невозмущенной волновой функцией. При этом, конечно, не учитывается эффект межэлектронного отталкивания. Удовлетворительными решениями уравнения Шредингера для невозбужденного состояния электронов (1) и (2) будут

$$\Psi_{12} = \Psi_a(1) \Psi_b(2) \quad (7-1)$$

и

$$\Psi_{21} = \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (7-2)$$

Так как электроны неразличимы, вероятность  $|\Psi|^2$  конфигурации, в которой электрон (1) находится в положении  $a$ , а электрон (2) — в положении  $b$ , должна быть всегда равна вероятности конфигурации, которая получится, если электроны поменять местами. Таким образом:

$$[\Psi_{12}]^2 = [\Psi_{21}]^2 \quad (7-3)$$

Поэтому

$$\Psi_{12} = + \Psi_{21} \quad (7-4)$$

и

$$\Psi_{12} = - \Psi_{21} \quad (7-5)$$

Решения уравнения Шредингера, которые удовлетворяют условиям уравнений (7-4) и (7-5), будут соответственно

$$\Psi_c = 1/\sqrt{2} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1)] \quad (7-6)$$

$$\Psi_{ac} = 1/\sqrt{2} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1)] \quad (7-7)$$

Множитель  $1/\sqrt{2}$  обеспечивает равенство единице вероятности нахождения электрона во всем пространстве. Волновая функция  $\Psi_c$  имеет свойство, выраженное уравнением (7-4), а  $\Psi_{ac}$  — свойство, выраженное уравнением (7-5). Это можно проверить перестановкой электронов. Как было отмечено, функция  $\Psi_c$  является симметричной по отношению к перестановке электронов, а функция  $\Psi_{ac}$  — антисимметричной.

Для гелия в состоянии  $1s^1 2p^1$  можно записать волновые функции:

$$\Psi_a = \Psi_{1s} = N_{1s} \exp(-\alpha r_1) = f_{1s}(r_1) \quad (7-8)$$

$$\Psi_b = \Psi_{2p} = N_{2p} r_2 \exp(-\alpha r_2) \cos \vartheta = f_{2p}(r_2) \cos \vartheta \quad (7-9)$$

где  $N_{1s}$ ,  $N_{2p}$  и  $\alpha$  — постоянные;  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния электронов (1) и (2) от ядра;  $\vartheta$  — угол между линией, соединяющей электрон и ядро, и фиксированной осью, относительно которой волновая функция симметрична;  $f_{1s}(r_1)$  и  $f_{2p}(r_2)$  — радиальные функции  $s$ - и  $p$ -состояний.

Используя эти уравнения, симметричную и антисимметричную волновые функции можно представить следующим образом:

$$\Psi_c = 1/\sqrt{2} [\Psi_{1s}(1) \Psi_{2p}(2) + \Psi_{1s}(2) \Psi_{2p}(1)] \quad (7-10)$$

$$\Psi_{ac} = 1/\sqrt{2} [\Psi_{1s}(1) \Psi_{2p}(2) - \Psi_{1s}(2) \Psi_{2p}(1)] \quad (7-11)$$

или более подробно

$$\Psi_c = f_{1s}(r_1) \cdot f_{2p}(r_2) \cos \vartheta_2 + f_{1s}(r_2) \cdot f_{2p}(r_1) \cos \vartheta_1 \quad (7-12)$$

$$\Psi_{ac} = f_{1s}(r_1) \cdot f_{2p}(r_2) \cos \vartheta_2 - f_{1s}(r_2) \cdot f_{2p}(r_1) \cos \vartheta_1 \quad (7-13)$$

Если оба электрона находятся на одинаковом расстоянии от ядра ( $r_1 = r_2 = r$ ), то уравнения (7-12) и (7-13) приобретают вид

$$\Psi_c = f_{1s}(r) f_{2p}(r) [\cos \vartheta_2 + \cos \vartheta_1] \quad (7-14)$$

$$\Psi_{ac} = f_{1s}(r) f_{2p}(r) [\cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_1] \quad (7-15)$$

. Функция  $\Psi_c^2$  имеет максимум, когда  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0$  или  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \pi$ , а функция  $\Psi_{ac}^2$  имеет максимум при  $\vartheta_1 = 0$  и  $\vartheta_2 = \pi$  (или наоборот).

На основании приведенного выше материала можно сделать следующие заключения. В случае  $\Psi_c$  электроны должны иметь противоположные, а в случае  $\Psi_{ac}$  — параллельные спины. Важнейшим следствием этого является тот факт, что электроны с одинаковыми спинами, описываемые пространственной волновой функцией  $\Psi_{ac}$ , должны удаляться друг от друга, причем максимальная вероятность их нахождения соответствует углу  $\pi$ , или  $180^\circ$ . Без учета электростатических сил этот результат физически можно интерпретировать следующим образом: электроны в синглетном состоянии  $\Psi_c$  (спины антипараллельны) должны стремиться быть по одну сторону от ядра, а в триплетном состоянии  $\Psi_{ac}$  (спины параллельны) — на противоположных от ядра сторонах. Можно построить контурные диаграммы зависимости этих волновых функций от положений электронов  $z_1$  и  $z_2$  ( $z$  —



выбранная фиксированная ось). Эти диаграммы показаны на рис. 7-2 *а, б*). Первая показывает контур функции  $\Psi_c$  (синглетное состояние) с электронами (1) и (2), локализованными на фиксированной оси  $z$ ; вторая показывает контур функции  $\Psi_{ac}$  (триплетное состояние) на этой оси. Можно видеть, что в обоих случаях максимумы имеют место для конфигураций, в которых первый электрон находится у ядра ( $z_i = 0$ ), а другой удален от него на расстояние, соответствующее максимуму волновой функции  $2p$ -орбитали ( $z_i = 1$ ).

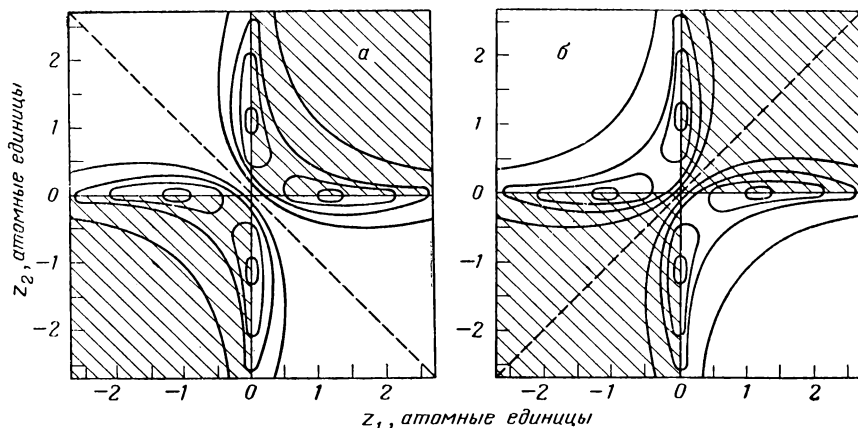


Рис. 7-2. Контурные диаграммы зависимости волновой функции от положений электронов  $z_1$  и  $z_2$  вдоль выбранной оси  $z$  для атома гелия с конфигурацией  $1s^2 2p^1$ :

*а* — синглетное, или  $\Psi_c$ -состояние; *б* — триплетное, или  $\Psi_{ac}$ -состояние.

Из контурной диаграммы для синглетного состояния видно, что те конфигурации, в которых оба электрона находятся по одну сторону от ядра (заштрихованная область), преобладают, тогда как из контурной диаграммы для триплетного состояния видно, что преобладают конфигурации, имеющие электроны по разные стороны от ядра (незаштрихованная область). В действительности электроны с одинаковым спином будут иметь максимум вероятности нахождения по разные стороны от ядра на прямой линии, проходящей через ядро, т. е. под углом  $180^\circ$  по отношению друг к другу. Как нетрудно заметить, тот же результат был получен ранее при гибридизации атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей с образованием двух эквивалентных гибридных  $sp$ -орбиталей. Единственное отличие здесь в том, что в данном случае рассматривались атомные конфигурации  $1s^2 2p^1$  в предположении постоянства радиальной части волновой функции, а не  $ns^1 np^1$ , которые необходимы для образования эквивалентных гибридных орбиталей.

*Угловая корреляция*, которую мы ищем, не зависит от того, имеют или не имеют *s*- и *p*-орбитали одно и то же главное квантовое число.

Заштрихованные части являются областями, в которых оба электрона находятся по одну сторону от ядра. Оба состояния включают с большой вероятностью состояния, в котором один электрон находится около ядра  $z = 0$ , а другой у  $z = \pm 1$ .

Мы не можем проверить правильность наших предсказаний о радиальном или угловом распределении электронов ни для возбужденных изолированных атомов, ни даже для атомов в основном состоянии, но можно изучать молекулы, которые они образуют, и попытаться связать эти результаты с их стереохимией. Атомы таких элементов, как Be, Zn, Cd и Hg, которые могут принимать конфигурацию  $ns^1np^1$  при сообщении им соответствующего количества энергии промотирования, должны образовывать связи под углом  $180^\circ$ . Это и имеет место в их трехатомных молекулах. По аналогии, правда это не так легко продемонстрировать математически, атомы, которые могут принимать конфигурации  $ns^1np^1np^1$ , должны образовывать связи под углом  $2/3\pi$  или  $120^\circ$  и т. д. Таким образом, хотя неспаренные электроны идеализированной системы становятся спаренными с электронами окружающих атомов в образующейся молекуле, все же можно предсказать, что электроны с параллельными спинами будут стремиться отойти друг от друга на максимальное расстояние в соответствии с их радиальными ограничениями. Итак, можно сформулировать очень важное заключение: *наиболее вероятное пространственное расположение электронных пар в молекуле должно соответствовать наиболее вероятному расположению электронов с одним и тем же спином в атоме*. Такое заключение легко проверить для некоторых молекул, используя правило двойного квартета Линнета (см. стр. 197). Электроны с противоположными спинами будут занимать одну и ту же пространственную орбиталь только в том случае, если не существует распределения с более низкой энергией.

Можно утверждать, что в атоме Ne, а также в каждом из следующих ионов  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $C^{4-}$  имеется набор из четырех электронов с одинаковым спином, для которых наиболее вероятно расположение в вершинах правильного тетраэдра. Другой набор из четырех электронов характеризуется противоположным спином. Для электронов второго набора также наиболее вероятным является расположение по углам тетраэдра, который не полностью независим от первого. Две тетраэдрические системы электронов имеют тенденцию к совмещению, согласно принципу Паули, чему противодействуют кулоновские силы отталкивания, действующие между электронами. И все-таки тетраэдры в первом приближении совпадут вследствие образования локализованных связей. Для доказательства рассмотрим следующие гипотетические операции: 1) возьмем от ядра атома Ne протон

и сформируем молекулу HF; 2) возьмем протон от ядра F и сформируем молекулу H<sub>2</sub>O; 3) возьмем протон от ядра O и сформируем H<sub>3</sub>N; 4) возьмем протон от ядра N и сформируем H<sub>4</sub>C. Заметим теперь, что порядок увеличения силы оснований, по Льюису, HF < H<sub>2</sub>O < H<sub>3</sub>N или лучше F<sup>-</sup> < HO<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>N<sup>-</sup> < H<sub>3</sub>C<sup>-</sup> можно сопоставить с возрастающим сближением оставшихся несвязывающих электронов, которые приводят пары к более близкому расположению.

В связи с этим интересно отметить, что атомы Ne, Ar, Kr, Xe на внешнем уровне имеют по четыре электронные пары, или два антипараллельных по спину набора из четырех электронов. Все эти элементы в свободном состоянии в твердом виде образуют кубическую плотнейшую упаковку по типу CH<sub>4</sub>, а не гексагональную, теоретически предсказанную для всех сферически симметричных частиц. Из элементов благородных газов в свободном состоянии лишь Ne образует в твердом виде плотнейшую гексагональную упаковку.

Предположим, что электронные пары валентного уровня в поливалентном атоме A находятся на одном и том же среднем расстоянии от ядра. Строго говоря, это справедливо для молекул AX<sub>n</sub> (где n = 2, 3, 4 и 6), в которых нет кратных связей и неподеленных электронных пар у атома A. Тогда на основании сказанного выше можно считать, что наиболее вероятное распределение n электронных пар аналогично наиболее вероятному распределению n электронов на поверхности сферы под влиянием сил, подчиняющихся определенному закону. Расчет максимального кратчайшего расстояния между частицами или, что то же, минимального взаимодействия между частицами по закону Кулона 1/r<sup>2</sup> и по закону Паули 1/r<sup>m</sup>, когда m велико, например больше 6, приводит к одному и тому же расположению частиц (табл. 7-1). Исключением является случай семи частиц или семи электронных пар [7], для которого при различных значениях m получены следующие конфигурации, расположенные в порядке уменьшения симметрии:

- если  $m = 1$ ,  $D_{5h}$ , пентагональная бипирамида, 1 : 5 : 1, например UF<sub>7</sub><sup>3-</sup>, UO<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>3-</sup>, IF<sub>7</sub> (?), Zr (Hf) F<sub>7</sub><sup>3-</sup>
- если  $m > 6$ ,  $C_{3v}$ , неправильный октаэдр (седьмая частица находится вне грани искаженного октаэдра), 1 : 3 : 3, например Nb (Ta) F<sub>7</sub><sup>2-</sup>, NbOF<sub>6</sub><sup>-</sup>
- если  $m > 4$ ,  $C_{2v}$ , неправильная тригональная призма (седьмая частица находится вне прямоугольной грани искаженной призмы), 1 : 4 : 2, например A-модификация оксидов M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для La, Ce, Pr, Nd
- если  $2 < m < 5$ , 6,  $C_2$ , фигура не имеет названия, 1 : 2 : 2 : 2, например IF<sub>7</sub>

Есть основание считать, что в большинстве молекул, имеющих семь электронных пар вокруг центрального атома, электрон-

Таблица 7-1. Расположение одинаковых частиц на поверхности сферы в соответствии с законом Кулона  $1/r^2$  и законом Паули  $1/r^m$  ( $m > 2$ )

Число частиц (или пар электронов)	Конфигурация	Число частиц (или пар электронов)	Конфигурация
2	линейная	6	октаэдр
3	равносторонний треугольник	7	(см. текст)
4	тетраэдр	8	квадратная (Архимедова)
5	тригональная бипирамида	9	антипризма трипирамида *

\* Тригональная призма плюс дополнительная частица против каждой из трех прямоугольных граней.

ные пары располагаются, образуя структуру низкой симметрии  $C_2$ . Весьма вероятно также, что у молекул состава  $AX_n$  при  $n \geq 6$  форма молекулы в первую очередь определяется отталкиванием между лигандами. Поэтому предсказания молекулярной структуры для случая семи частиц, основанные на расчетах расположения частиц на сфере, менее надежны, чем для случаев с меньшим числом частиц.

Важно, что предсказанные формы, приведенные в табл. 7-1, наблюдаются для всех известных молекул неперегородных элементов состава  $AX_n$  ( $n = 2 \div 6$ ) вне зависимости от того, являются ли электронные пары эквивалентными или нет. Единственным исключением является молекула  $Sb(C_6H_5)_5$ , структура которой, по-видимому, в твердом веществе близка к тетрагонально-пирамидальной симметрии.

Таким образом, теория отталкивания электронных пар валентного уровня при объяснении и предсказании молекулярной стереохимии основное внимание обращает на неподеленные и связывающие пары электронов. В табл. 7-2 приведены различные возможные расположения электронных пар в валентном уровне атомов и молекулярные формы с примерами соединений неперегородных и переходных  $d^0$ ,  $d^5$  (спин-свободные),  $d^{10}$  элементов, атомы которых имеют сферически симметричное строение электронной оболочки. В табл. 7-3 показано электронное строение и геометрическая форма молекул для случаев, когда число электронных пар равно от 2 до 8 (кроме 7). Следует заметить, что для молекул  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$ ,  $AX_2E_3$ ,  $AX_4E_2$  и  $AX_6E$  (где А — центральный атом, Х — лиганд, Е — неподеленная пара электронов) имеются несколько возможных вариантов расположения неподеленной электронной пары. В табл. 7-3 показаны все наблюдаемые геометрические формы молекул; эти структуры удовлетворяют стереохимическим правилам, на которых мы остановимся ниже. Нужно отметить, что для недавно полученных молекул

Таблица 7-2. Расположения электронных пар в валентных уровнях и геометрические формы молекул \*

Число электронных пар	Расположение электронных пар	Число связывающих пар	Число неподеленных пар	Геометрическая форма молекул	Примеры
2	Линейное	2	0	Линейная $AX_2$	$Ag(NH_3)_2^+$ , (Zn, Cd, Hg) $(CH_3)_2$ , (Au, Ag) $(CN)_2^-$ , $AgCl_2^-$ , $UO_2^{2+}$ , $(HgO)_2$ , $(AgCN)_x$
3	Плоский треугольник	3	0	Плоский треугольник $AX_3$	$BX_3$ (X—F, Cl, Br), $GaX_3$ , $InX_3$ , $B(CH_3)_2F$ , $In(CH_3)_3$
		2	1	Угловая $AX_2E$	$SnX_2$ (газ), $PbX_2$ , (X—Cl, Br, I)
4	Тетраэдр	4	0	Тетраэдр $AX_4$	$BeX_4^{2-}$ , $BX_4^-$ , $CX_4$ , $NH_4^+$ , BeO, ZnO, $AsX_4^+$ , $GeF_4$ , $Al_2Cl_6$
		3	1	Тригональная пирамида $AX_3E$	$NX_3$ (X—H, F, Cl), $PF_3$ , $AsX_3$ , $SbX_3$ , $P_4O_6$ , $As_4O_6$ , $Sb_2O_3$ , $H_3O^+$
		2	2	Угловая $AX_2E_2$	$H_2O$ , $OF_2$ , $SCl_2$ , $SeX_2$ , $TeBr_2$ , $NH_2^-$
5	Тригональная бипирамида	5	0	Тригональная бипирамида $AX_5$	$PF_5$ , $PCl_5$ (газ), $PF_3Cl_2$ , (Nb, Ta) $Cl_5$ , (Nb, Ta) $Br_5$ , $V_2O_5$ , $Sb(CH_3)_3Cl_2$ , $Zn(TIP)Cl_2^{***}$ , $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O^{***}$
		4	1	Неправильный тетраэдр $AX_4E$	$TeCl_4$ , (S, Se) $F_4$ , $R_2(Se, Te)X_2$

Число электрон- ных пар	Расположение электронных пар	Число связы- вающих пар	Число неподе- ленных пар	Геометрическая форма молекул	Примеры
5	Тригональная бипирамида	3	2	Т-образная форма * $AX_2E_2$	$ClF_3$ , $BrF_3$ , $C_6H_5ICl_2$
		2	3	Линейная * $AX_2E_3$	$ICl_2^-$ , $I_3^-$ , $XeF_2$
6	Октаэдр	6	0	Октаэдр $AX_6$	$AlF_6^{3-}$ , $SiF_6^{2-}$ , $PF_6^-$ , $PCl_6^-$ (S, Se, Te) $F_6$ , $S_2F_{10}$ , (Sn, Pb) $Cl_6^{2-}$ (Sn, Pb) $(OH)_6^{2-}$ , $SbF_6^-$ , $Te(OH)_6^-$ , (Ta, Nb, V, Fe) $F_6^{n-}$
		5	1	Квадратная пирамида $AX_5E$	$IF_5$ , $BrF_5$ , $ClF_5$ $SbF_5^{2-}$ , $SbCl_5^{2-}$
		4	2	Плоский квадрат * $AX_5E_2$	$ICl_4^-$ , $I_2Cl_6$ , $BrF_4^-$ , $XeF_4$
7	Пентагональ- ная бипира- мида	7	0	Пентагональ- ная бипира- мида ** $AX_7$	$IF_7$
		6	1	Неправиль- ный * октаэдр $AX_6E$	$SbBr_6^{3-}$ , $SeBr_6^{2-}$ , $XeF_6$

\* Конфигурации, отмеченные одной звездочкой, наблюдали экспериментально. Теоретически возможны для данного числа электронных пар и другие геометрические формулы молекул.

\*\*  $IF_7$  может иметь и другую структуру (см. текст стр. 301).

\*\*\* ТП — Трипиридил, АсАс — ацетилацетонат ион.

$\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_6$  предсказанные формы экспериментально подтверждены, но степень искажения правильного октаэдра для  $\text{XeF}_6$  остается пока неопределенной. Если бы  $\text{XeF}_8$  (восемь связывающих пар электронов) действительно был получен, как об этом было сообщено, а также были бы получены  $\text{XeF}_7^-$  (одна неподеленная пара и семь связывающих электронных пар) и  $\text{XeF}_8^{2-}$  (одна неподеленная и восемь связывающих электронных пар), то молекулы этих соединений должны иметь соответственно структуры антипризмы и искаженной трипирамиды.

Конечно, отнюдь не случайно, что высокие координационные числа и высокие степени окисления проявляются при соединении элементов, сильно различающихся по электроотрицательности, т. е. образующих наиболее полярные  $\sigma$ -связи. Так, образуется  $\text{AlCl}_4^-$ , но в то же время  $\text{AlF}_6^{3-}$ ;  $\text{SiCl}_4$ , но  $\text{SiF}_6^{2-}$ ;  $\text{PCl}_4^+$ , но  $\text{PF}_6^-$  (более устойчив по сравнению с  $\text{PCl}_6^-$ );  $\text{SCl}_4$ , но  $\text{SF}_6$ ;  $\text{BrCl}_3$ , но  $\text{BrF}_5$ ;  $\text{ICl}_5$ , но  $\text{IF}_7$ . С позиций гибридизации объяснить эти факты можно тем, что ион фтора более склонен к использованию внешних  $d$ -орбиталей центрального иона для дополнительной гибридизации. Это приводит к оттягиванию заряда от центрального атома и вызывает увеличение эффективного заряда ядра, что проявляется в сокращении радиальных размеров  $d$ -орбиталей. Хотя это сжатие может быть, а может и не быть, в новой теории такое допущение вообще не является необходимым.


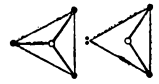
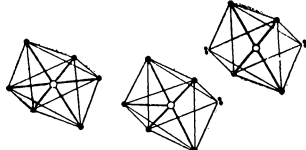
### СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА ДЛЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Частично используя метод Гиллеспи [6], сформулируем и кратко обсудим ряд правил, которые, по-видимому, применимы в общем случае для непереходных элементов и для всех элементов, атомы которых имеют сферически симметричную электронную оболочку, что обусловлено заполненным или наполовину заполненным предпоследним уровнем или подуровнем. Эти правила в действительности являются стереохимическими обобщениями.




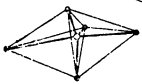
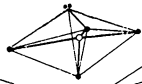
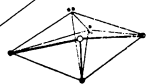
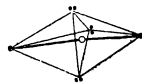
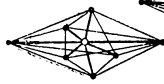
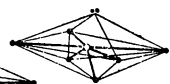
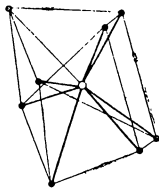
*Правило 1. Неподеленная пара электронов (Е) сильнее отталкивает соседнюю электронную пару по сравнению со связывающей электронной парой (Х); следует ожидать, что отталкивание будет увеличиваться в следующем порядке:  $X - X < X - E < E - E$ .*

Это правило легко понять, исходя из того, что неподеленная пара электронов находится под воздействием только одного положительного центра. Поэтому она занимает широкую орбиталь с электронной плотностью, локализованной вблизи центрального атома. У связывающей электронной пары электронная плотность распределена в поле двух положительных центров (рис. 7-3). С помощью этого правила легко можно объяснить уменьшение угла между связями в ряду молекул  $\text{CH}_4$ ,  $109,5^\circ > \text{NH}_3$ ,  $107,3^\circ >$

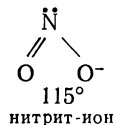
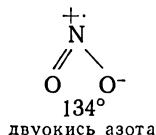
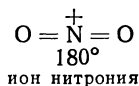
306 Таблица 7-3. Электронная структура и геометрическая форма молекул переходных элементов

Число электронных пар валентного уровня и гибридные орбитали	Геометрическая форма молекул	Число электронных пар валентного уровня и гибридные орбитали	Геометрическая форма молекул
2 ( $sp$ )	 <p>Линейное</p>		Октаэдр
3 ( $sp^2$ )	 <p>Плоский угольник Угловая</p>	<p>6 (<math>sp^3 d_{z^2} d_{x^2-y^2}</math>)</p>	<p>Квадратная пирамида</p> <p>Плоский квадрат</p> 



<div data-bbox="156 1106 252 1189"></div> <div data-bbox="179 925 212 1032">Тетраэдр</div> <div data-bbox="257 1106 352 1189"></div> <div data-bbox="263 826 319 1032">Тригональная пирамида</div> <div data-bbox="358 1106 453 1189"></div> <div data-bbox="386 933 420 1032">Угловая</div>	<div data-bbox="280 1346 313 1428">4 (<math>sp^3</math>)</div>
<div data-bbox="515 1156 655 1239"></div> <div data-bbox="532 826 588 1032">Тригональная бипирамида</div> <div data-bbox="621 1098 761 1181"></div> <div data-bbox="655 826 711 1032">Искаженный тетраэдр</div> <div data-bbox="711 1139 856 1222"></div> <div data-bbox="756 850 789 1032">Т-конфигурация</div> <div data-bbox="817 1065 957 1148"></div> <div data-bbox="856 916 890 1032">Линейная</div>	<div data-bbox="705 1313 744 1428">5 (<math>sp^3d_{z^2}</math>)</div> <div data-bbox="347 602 420 801">7 (<math>sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}</math>)</div> <div data-bbox="733 669 800 751">8 (<math>d^4sp^3</math>)</div>
<div data-bbox="224 437 386 520"></div> <div data-bbox="252 156 308 346">Пентагональная бипирамида</div> <div data-bbox="352 396 520 479"></div> <div data-bbox="420 123 476 346">Искаженный октаэдр</div>	
<div data-bbox="688 371 845 561"></div> <div data-bbox="733 123 789 346">Квадратная антипризма</div>	

$> \text{H}_2\text{O}$ ,  $104,5^\circ$ . В дополнение к правилу следует сказать, что неподеленная пара электронов оказывает более сильное влияние, чем неспаренный электрон, и это видно на примере угла между связями в следующем ряду:



Это правило позволяет также объяснить, почему неподеленная пара электронов предпочтительно занимает экваториальные

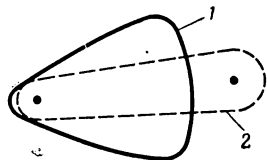


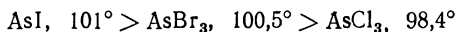
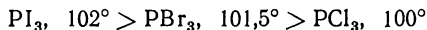
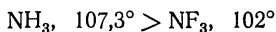
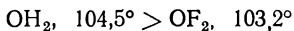
Рис. 7-3. Схема, иллюстрирующая различие в пространственном расположении орбиталей неподеленной (1) и связывающей (2) пар электронов.

положения, а не аксиальные в тригональной бипирамиде у молекул  $\text{AX}_2\text{E}$ ,  $\text{AX}_3\text{E}_2$ ,  $\text{AX}_2\text{E}_3$  и транс-, а не цис-положения в октаэдре у молекул  $\text{AX}_4\text{E}_2$ . В тригональной бипирамиде каждая группа в экваториальном положении имеет два ближайших соседа под углом  $90^\circ$  и два других под углом  $120^\circ$ , в то время как аксиальная группа имеет три ближайших соседа под углом  $90^\circ$  и одного под углом  $180^\circ$ . Если принять постулат, что отталкивание, вызванное силами Паули, быстро уменьшается с увеличением расстояния или угла между электронными парами, то силы отталки-

вания весьма существенны, если этот угол равен  $90^\circ$ , и значительно уменьшаются при угле  $120^\circ$  и большем. Приведенные на рис. 7-4 структуры легко объяснить с этой точки зрения. Детальное рассмотрение длин связей будет сделано ниже на основании другого правила, примененного к молекулам этого типа.

**Правило 2. Отталкивание, вызываемое связывающей парой электронов, уменьшается при увеличении электроотрицательности связанного атома.**

Итак, связанный атом оттягивает  $\sigma$ -связывающую электронную пару от ядра центрального атома, сжимая и вытягивая тем самым ее орбиталь. Чем более электроотрицателен связанный атом, тем сильнее смещается в его сторону электронная плотность  $\sigma$ -связи. Это наиболее вероятное объяснение наблюдаемого уменьшения угла между связями в следующих молекулах:



Однако поскольку для молекул  $\text{PF}_3$  угол между связями  $104^\circ$ , а для  $\text{AsF}_3$   $102^\circ$ , эти результаты кажутся исключением из приведенного правила. Для этих случаев важным является фак-

тор, который мы еще не рассматривали. Отложим объяснение этого кажущегося противоречия до тех пор, пока не подойдем к рассмотрению соответствующего правила.

*Правило 3. Кратные связи фактически не влияют на стереохимию молекулы. Ее геометрическую форму в первую очередь определяют число  $\sigma$ -связывающих и число неподеленных пар электронов.*

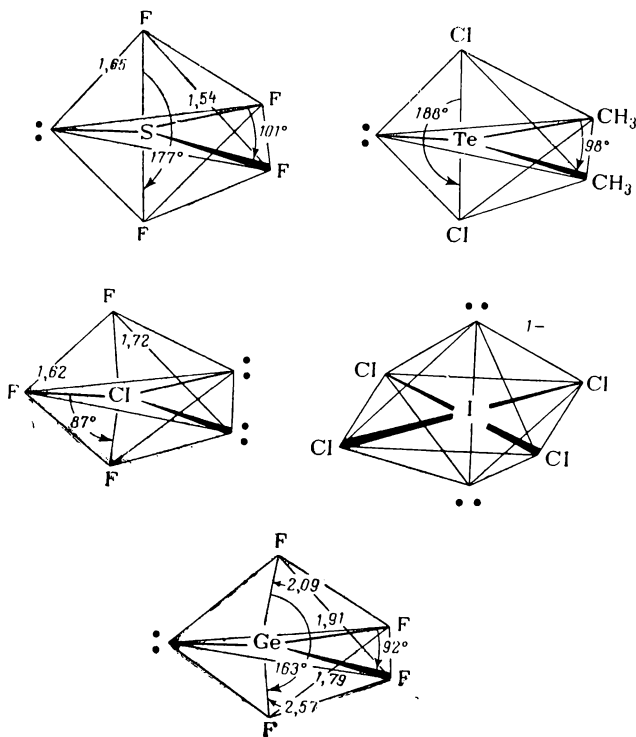


Рис. 7-4. Структуры молекул с пятью и шестью электронными парами у центрального атома.

Это правило легко понять, если иметь в виду, что  $\sigma$ -связывающая и неподеленная пары электронов занимают различные стереохимические места у центрального атома, в то время как  $\pi$ -связывающие пары занимают те же места, что и  $\sigma$ -связывающие, с которыми они сочетаются. Различие между  $\sigma$ -связью и сочетающимися с ней одной или двумя  $\pi$ -связями проявляется только в симметрии и силе связи, но не в направлении. В подтверждении этого правила в табл. 7-4 приведены примеры молекул, содержащих двойные связи, главным образом за счет атомов кислорода. У этих молекул центральный атом имеет различное число  $\sigma$ -связывающих и неподеленных пар электронов.

Таблица 7-4. Геометрические формы молекул, содержащих кратные связи

Число $\sigma$ -связывающих и неподеленных пар	Расположение электронных пар	Число $\sigma$ -связей	Число неподеленных пар	Геометрическая форма молекул	Примеры
2	Линейное	2	0	Линейная	$O=C=C=C=O$ , $H-N=C=S$ , $O=C=O$ , $H-C\equiv N$ , $H-N=C=O$ , $O=N=O$ , $H_2C=C=CH_2$
3	Плоский треугольник	3	0	Плоский треугольник	$Cl_2C=O$ , $H-\overset{\overset{O-}{ }}{C}=O$ , $SO_3$ , $NO_3^-$ , $NO_2X$ , $X_2C=CX_2$
		2	1	Угловая	$:SO_2$ , $:OO_2$ , $:NOCl$ , $:NO_2^-$ , $:N_2F_2$
4	Тетраэдр	4	0	Тетраэдр	$SO_2Cl_2$ , $SO_4^{2-}$ , (P, As) $OCl_3$ , $ClO_3F$ , $PO_2F_2$ , $PO_3F^{2-}$
		3	1	Треугольная пирамида	$:SOCl_2$ , $:SO_3^{2-}$ , $:ClO_3^-$ , $:SeOCl_2$ , $:IClO_3^-$ , $:XeO_3$
		2	2	Угловая	$BrO_2^-$ , $ClO_2^-$
5	Тригональная бипирамида	5	0	Тригональная бипирамида	$O=SF_4$
		4	1	Неправильный тетраэдр	$:IO_2F_2^-$ , $:IOF_3$
6	Октаэдр	6	0	Октаэдр	$O=I(OH)_5$ , $O=IF_5$
		5	1	Квадратная пирамида	$O=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Se}}(Py)_2Cl_2$ , $O=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Xe}}F_4$

Рассмотрим некоторые стереохимические эффекты, вызванные кратными связями. Наиболее очевидно влияние кратности связи на длину связи и косвенным путем на углы между связями, а следовательно, и на стереохимию молекулы. Длина связи изменяется не только с изменением природы и размеров связанных атомов, но и с изменением порядка связи. В этом отношении рассмотренная стереохимическая теория не имеет большой ценности, но все же может быть полезна для примерной оценки изменений межъядерных расстояний. В идеальном случае можно считать ковалентный радиус атома примерно постоянным во всех ковалентных молекулах, образованных этим атомом (см. гл. 4). Более того, если меняется порядок связи у данного атома от молекулы к молекуле, то

можно оценить соответствующие изменения радиуса и в некоторых случаях, особенно в соединениях углерода, можно описать это изменение с помощью гибридизации. Это иллюстрируют данные табл. 7-5, в которой приведены характеристические длины связей углерод — углерод в различных соединениях с точностью  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ . Эта таблица показывает полезность теории гибридизации для классификации типов связей и для вычисления длин связей [8]. Из данных табл. 7-5 видно, что наложение одной или двух  $\pi$ -связей на  $\sigma$ -связь вызывает заметное уменьшение длины углерод-углеродной связи. Этот факт можно подтвердить и на примерах других атомов, для которых известно образование  $\pi$ -связей. Значения ковалентных радиусов атомов различных элементов, образующих кратные связи, приведены в табл. 7-6. Как видно, вторая  $\pi$ -связь вызывает дальнейшее, но менее значительное уменьшение радиуса.











Рассмотрим влияние, которое оказывает кратность связи на угол между связями. В табл. 7-7 приведены углы между связями в молекулах с кратными связями. Из данных этой таблицы видно, что у всех фосфорсодержащих соединений состава  $\text{POX}_3$  и  $\text{PSX}_3$  угол  $\text{XPRX}$  близок к тетраэдрическому, но непременно меньше него. Так как в молекуле каждого из этих соединений есть четыре  $\sigma$ -связывающих и нет неподеленной пары электронов, то согласно стереохимическим законам можно предсказать, что в этих молекулах угол между связями должен быть тетраэдрическим. Однако одна из этих связей кратная, т. е. обусловлена четырьмя электронами, а не двумя. Таким образом, в кратной связи наблюдается повышенная электронная плотность, которая обуславливает более сильное отталкивание электронов ординарной связи и вызывает увеличение угла между кратной и ординарной связью и уменьшение угла между ординарными связями. Тот же самый эффект имеет место и в молекуле  $\text{COX}_2$ , в которой угол между связями вместо того, чтобы быть равным  $120^\circ$ , как можно ожидать для трех  $\sigma$ -связей, становится меньше из-за увеличившегося отталкивания электронов связи  $\text{C}=\text{O}$ . Аналогичный эффект проявляется в соединениях серы  $\text{SOX}_2$  и  $\text{SO}_2\text{X}_2$ , как это видно из данных табл. 7-7. Таким образом, можно заключить, что электроны орбиталей, соответствующих кратной связи, отталкивают электроны других орбиталей сильнее, чем электроны ординарной связи.

*Правило 4. Отталкивание между электронными парами заполненного уровня больше, чем между электронами незаполненного уровня.*

Вполне обосновано допущение, что в заполненном уровне орбитали заполняют все доступное пространство вокруг атома. Поэтому любая попытка уменьшить угол между такими орбиталями будет вызывать сильное противодействие сил отталкивания Паули, предупреждающих заметное перекрывание орбиталей.

Валентный уровень атомов первого периода от Li до Ne заполняется четырьмя электронными парами. Поэтому для молекул

Таблица 7-5. Влияние гибридизации на длину С—С-связей

Гибридизация	Доля орбиталей в $\sigma$ -связи, %	Структура	Характеристическая длина С—С-связи, Å
$sp^3 - sp^3$	25		1,54
$sp^3 - sp^2$	29		1,50
$sp^3 - sp$	33		1,46
$sp^2 - sp^2$	33		1,47
$sp^2 - sp$	40		1,42—1,47
$sp - sp$	50		1,38
$sp^2 - sp^2 + \pi$	33		1,34
$sp^2 - sp + \pi$	40		1,31
$sp - sp + \pi$	50		1,28
$sp - sp + 2\pi$	50		1,20
$sp^2 - sp^2 + 1/2 \pi$	33	Бензол	1,40 *
$sp^2 - sp^2 + 1/3 \pi$	33	Графит	1,42 *

\* Значения получены линейной интерполяцией между значениями  $sp^2 - sp^2$  и  $sp^2 - sp^2 + \pi$ . Они хорошо согласуются с истинными значениями для бензола и графита, равными 1,397 и 1,421 Å соответственно.

$AX_4$ ,  $AX_3E$  и  $AX_2E_2$ , в которых А и Х являются атомами элементов этого периода, угол между связями не должен существенно отклоняться от значения  $109,5^\circ$ . И действительно, для всех исследованных молекул отклонение от этого значения не превышает нескольких градусов. Наибольшее отклонение обнаружено для  $NF_3$ , в молекуле которого угол между связями равен  $102,1^\circ$ , т. е. отклонение равно  $7,4^\circ$ . Причина такого большого отклонения в том, что три связи в молекуле  $AX_3E$  сформированы весьма электроотрицательными атомами фтора, которые сильно оттягивают электронные пары и это влечет за собой уменьшение угла.

**Таблица 7-6. Ковалентные радиусы некоторых атомов, образующих кратные связи**

Атом	$r, \text{\AA}$			Атом	$r, \text{\AA}$	
	ординарная связь	двойная связь	тройная связь		ординарная связь	двойная связь
C	0,771	0,665	0,602	Ge	1,223	1,12
N	0,74	0,60	0,55	As	1,21	1,11
O	0,74	0,55	0,50	Se	1,17	1,07
Si	1,173	1,07	1,00	Sn	1,412	1,30
P	1,10	1,00	0,93	Sb	1,41	1,31
S	1,04	0,94	0,87	Te	1,37	1,27

**Таблица 7-7. Углы между связями в молекулах, содержащих кратные связи**

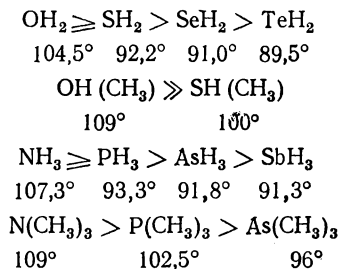
Молекула	Угол $\text{XAX}, ^\circ$	Молекула	Угол $\text{XSX}, ^\circ$	Угол $\text{XSO}, ^\circ$
$\text{O=PF}_3$	102,5	$\text{O=SF}_2$	92,3	106,8
$\text{O=PCl}_3$	103,5	$\text{O=SBr}_2$	96	108
$\text{O=PBr}_3$	108			
$\text{S=PF}_3$	100,3	$\text{O=S(CH}_3)_2$	100	107
$\text{S=PCl}_3$	100,5	$\text{O=S(C}_6\text{H}_5)_2$	97,3	106,2
$\text{S=PBr}_3$	106			
$\text{O=CH}_2$	118	$\text{O}_2\text{SF}_2$	96,1	124*
$\text{O=CF}_2$	112,5	$\text{O}_2\text{SCl}_2$	112,2	110,8
$\text{O=CCl}_2$	111,3			
$\text{O=C(CH}_3)_2$	119,6	$\text{O}_2\text{S(CH}_3)_2$	115	110,4
$\text{O=C(NH}_2)_2$	118	$\text{O}_2\text{S(NH}_2)_2$	112,1	125

\* Для соединений с F наблюдается наибольшее различие в углах, так как F сильнее других атомов оттягивает к себе электронные пары.

У атомов следующего восьмиземельного периода от Na до Ar теоретически внешний уровень должен быть заполнен девятью электронными парами. Однако по не вполне понятным причинам у атомов элементов этого периода заполнение всего доступного пространства во внешнем уровне осуществляется меньшим числом электронных пар, а именно четырьмя в случае неподеленных пар (как у аргона) и шестью в случае связывающих пар. Таким образом, для тяжелых атомов этого периода допустим угол между связями, равный  $90^\circ$ . Дальнейшее уменьшение угла вызовет большое сопротивление, аналогичное тому, которое мы рассматривали при уменьшении угла для атомов элементов предыдущего периода. Поскольку максимальное координационное число может быть шесть в этом периоде, то связывающие электронные пары будут оттягиваться от центрального атома до тех пор, пока не сформируется шесть связей. Для иллюстрации рассмотрим ряд частиц

$\text{SF}_6$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ , в котором лабильность фторид-иона быстро увеличивается с ростом заряда на частице.

Если атом элемента этого периода или периода с большим номером имеет только четыре электронные пары на валентном уровне, их орбитали главным образом за счет уменьшения доступного объема могут легко сжиматься таким образом, что между ними у ядра образуются углы, равные  $90^\circ$ . Эти соображения можно использовать для объяснения уменьшения угла между связями в следующем ряду:

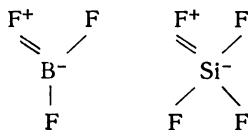


Поскольку, например, четыре электронные пары в  $\text{PH}_3$ , три из которых являются связывающими и одна неподеленной, не образуют заполненный уровень, неподеленная пара сдавливает орбитали связывающих электронных пар, приводя к уменьшению угла между связями до значения, близкого  $90^\circ$ , при котором отталкивание вследствие действия сил Паули сильно возрастает. На основании приведенных соображений можно считать, что неподеленная пара электронов в  $\text{PH}_3$  занимает значительно больший объем пространства, чем такая же пара в  $\text{NH}_3$ . Это объясняет заметное уменьшение основности и способности к координации у  $\text{PH}_3$  по сравнению с  $\text{NH}_3$ . В молекуле  $\text{H}_2\text{S}$  имеется две неподеленные пары электронов и это приводит к тому, что угол между связями еще ближе к  $90^\circ$ , чем у  $\text{PH}_3$ . В противоположность сказанному объяснение, даваемое теорией валентных связей для уменьшения угла между связями  $\text{NHN}$  при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{H}_2\text{S}$  или от  $\text{NH}_3$  к  $\text{PH}_3$ , основано на допущении, что гибридные орбитали имеют главным образом « $p$ -характер», а орбиталь неподеленной пары главным образом « $s$ -характер». Очевидно, такое объяснение не отражает действительности, так как энергии орбиталей  $3s$  и  $3p$  более близки, чем энергии орбиталей  $2s$  и  $2p$ , и поэтому должна осуществляться гибридизация у первых, т. е. порядок должен быть обратным экспериментально наблюдаемому.

*Правило 5. Если атом с заполненным валентным уровнем, в котором есть одна или несколько неподеленных пар электронов, связан с другим атомом, у которого валентный уровень не заполнен или может стать незаполненным в результате электронного сдвига, неподеленные пары первого атома стремятся частично перейти с заполненного уровня на незаполненный.*



Это правило будет вполне обоснованно, если принять, что взаимное отталкивание электронных пар значительно больше в заполненном электронном слое, чем в незаполненном. Этот эффект, вероятно, является главной причиной укорочения связи, например в  $\text{BF}_3$  и  $\text{SiF}_4$ , у которых значительный вклад в общую структуру дают следующие формы:



$$L_{\text{B-F, выч}} \approx 1,5 \text{ \AA} \quad L_{\text{Si-F, выч}} = 1,81 \text{ \AA}$$

$$L_{\text{B-F, эксп}} = 1,30 \text{ \AA} \quad L_{\text{Si-F, эксп}} = 1,54 \text{ \AA}$$

Высокая плотность заряда у относительно малого по размеру атома фтора понижается, если атом, с которым он связан, имеет существенно меньшую плотность заряда. Механизм такой делокализации заряда атома фтора может быть объяснен формированием связи типа  $p_\pi-p_\pi$  или  $p_\pi-d_\pi$ . Таким образом, атом фтора имеет очень большую, по всей вероятности наибольшую, «σ-отрицательность», его «π-отрицательность» должна быть много меньше, и даже можно сказать, что фтор обладает некоторым «π-положительным» характером. В соответствии с предложенной структурой  $\text{BF}_3$  должен быть более слабой кислотой по Льюису, чем  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BBr}_3$ .

В стереохимии очень важно выяснить, как влияет понижение плотности заряда на величину угла между связями. Рассмотрим следующие примеры:

$$\text{PH}_3, 93,3^\circ < \text{PF}_3, 104^\circ$$

$$\text{AsH}_3, 91,8^\circ < \text{AsF}_3, 102^\circ$$

и вспомним, что для  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  соответствующие углы равны  $107,3^\circ$  и  $102,1^\circ$ , т. е. в их молекулах происходит уменьшение, а не увеличение угла между связями. В соответствии с правилом 2 фтор значительно более электроотрицателен, чем водород, и поэтому углы во всех фторидах должны уменьшаться. Но в то же время значительная локализация электронов фтора на центральных атомах Р или As будет не только упрочивать связь, но и уменьшать отталкивание электронов внутри компактного валентного уровня атома фтора. В результате образуются частично кратные связи типа



которые будут увеличивать угол между связями  $\text{FPF}$ .

Такие рассуждения позволяют также объяснить, почему  $\text{PF}_3$  значительно лучше координируется атомом металла по сравнению

с  $\text{PCl}_3$  или  $\text{PBr}_3$ . У тяжелых галогенов нет необходимости в делокализации заряда, которая, по-видимому, имеет место в случае фтора, и, следовательно, у них угол между связями уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

Все эти примеры относились к случаю, когда центральный атом имел незаполненный электронный уровень. Можно привести примеры того же эффекта для случая, когда центральный атом имеет заполненный уровень, а связанные с ним атомы — незаполненные. Рассмотрим конкретный случай:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $110,8^\circ > \text{OF}_2$ ,  $103,2^\circ$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $104,5^\circ$ .

Очень привлекательно такой порядок изменения углов объяснить заменой атомов в структуре типа



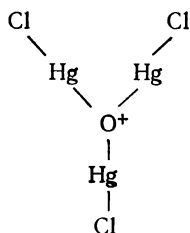
Это предположение подтверждает также тот факт, что в  $\text{SCl}_2$  угол между связями равен всего  $102^\circ$ , поскольку у атома серы нет тенденции к делокализации несвязывающих электронов.

Известно много доказательств справедливости предположения о частичной делокализации электронной плотности; отметим только некоторые из них.

а. Молекула  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  — плоская с углом между связями, равным  $120^\circ$ , хотя атом азота имеет неподеленную пару электронов.

б. Молекулы  $[\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5]$  и  $[\text{TiCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$  линейны, что заставляет предположить существование группировок  $-\text{M}=\text{O}^+=\text{M}-$ .

в. Ион  $\text{O}(\text{HgCl})_3^+$



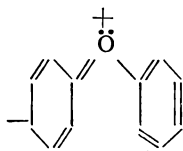
представляет собой плоский треугольник, а не пирамиду, как можно было ожидать, если бы неподеленная пара электронов атома кислорода принадлежала только ему.

г. Углы между связями  $\text{SiOSi}$  находятся в интервале  $130-150^\circ$ , в то время как углы между связями  $\text{SiSSi}$  значительно меньше. Например, угол между связями в  $(\text{SiS}_2)_n$  равен  $80^\circ$ , в  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_2$  —  $75^\circ$ , в  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$  —  $110^\circ$ , а в  $\alpha$ -кварце угол между связями равен  $142^\circ$ , в  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  —  $137,5^\circ$ , в  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  —  $137^\circ$  и в  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{O}$  —  $130^\circ$ .

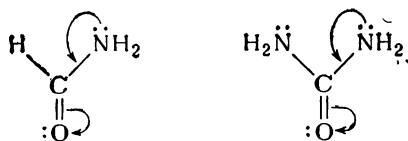
Подобным образом угол между связями SOS значительно больше угла между связями SSS. Например, в  $(\text{SO}_3)_3$  угол равен  $114^\circ$ , в  $\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$  —  $122^\circ$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  —  $124^\circ$ , но в  $\text{S}_8$  он равен  $105^\circ$ , в  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  угол SSS равен  $103^\circ$  и в  $\text{S}_4^{2-}$  —  $104,5^\circ$ .

Аналогично угол POP больше угла PSP. Например, угол в  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  равен  $123,5^\circ$ , но в  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  —  $109,5^\circ$ ; причем значения всех известных углов PSP меньше значений тетраэдрического угла, а известные углы POP лежат в интервале  $120$ — $140^\circ$ .

д. Углы СОС в органических соединениях лежат в интервале  $120$ — $125^\circ$ , а в алифатических соединениях эти углы близки к тетраэдрическому. Например, такие углы в алифатических соединениях  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  1,4-диоксане и паральдегиде соответственно равны  $108$ ,  $110$ ,  $108$  и  $109,5^\circ$ , в то время как в  $(n\text{-IC}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ ,  $(n\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $n\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$  они равны  $123$ ,  $123$ ,  $124$  и  $121^\circ$ . Распределение электронной плотности можно представить следующим образом:



е. Плоское строение молекул мочевины и формамида с углами между связями у атома азота, равными  $120^\circ$ , можно объяснить подобным же образом



**Правило 6.** Если электронные пары валентного уровня, содержащего пять или семь электронных пар, не могут иметь одинаковое число ближайших соседей, то те из них, у которых это число наибольшее, будут расположены на большем расстоянии от ядра.

Как уже отмечалось, аксиальные группы в тригональной бипирамиде имеют большее число ближайших соседей, чем экваториальные группы. Поэтому нет ничего удивительного в том, что в молекулах состава  $\text{AX}_5$ ,  $\text{AX}_4\text{E}$  и  $\text{AX}_3\text{E}_2$  аксиальные связи более длинные, чем экваториальные. Соответствующие данные для некоторых молекул такого типа представлены в табл. 7—8.

Экспериментально найдено, что в молекулах состава  $\text{AX}_4\text{E}$  экваториальные углы между связями меньше теоретически предсказанного значения  $120^\circ$ ; они изменяются в интервале  $96$ — $110^\circ$ . Угол же между аксиальными связями существенно не отличается от  $180^\circ$ . Это не удивительно, поскольку угол между плоскостью,

Таблица 7-8. Длины связей  $L$  (в Å)  
в молекулах типа  $AX_5$ ,  $AX_4E$ ,  $AX_2E_2$

Молекула	Расстояние между аксиальными группами	Расстояние между экваториальными группами	Молекула	Расстояние между аксиальными группами	Расстояние между экваториальными группами
$PCl_5$ (г)	2,10	2,04	$CH_3PF_4$ (г)	1,612	1,543
$PF_5$ (г)	1,577	1,534	$SF_4$ (г)	1,646	1,545
$P(C_6H_5)_5$ (тв)	1,987	1,850	$ClF_3$ (тв)	1,716	1,621
$SbCl_5$ (тв)	2,34	2,29	$BrF_3$	1,81	1,72

в которой находятся экваториальные электронные пары (одна неподеленная и две связывающие), и аксиальными группами равен  $90^\circ$ . На основании сказанного ранее сколько-нибудь значительное отклонение угла от этого значения маловероятно. Для молекул состава  $AX_3E_2$ , в которых обе неподеленные пары являются экваториальными, можно ожидать, что отталкивание, вызываемое двумя неподеленными парами, уменьшит угол между аксиальной и экваториальной электронными парами до значения, меньшего  $90^\circ$ . Это и наблюдается в действительности, например, для молекул  $ClF_3$  ( $87,5^\circ$ ),  $BrF_3$  ( $86,2^\circ$ ) и  $C_6H_5ICl_2$  ( $86^\circ$ ).

Наконец, эмпирически установлено, что в тригонально-бипирамидальной конфигурации более электроотрицательные лиганды стремятся занять аксиальные положения [9]. Таким образом, во всех ниже перечисляемых соединениях, имеющих структуру тригональной бипирамиды, атомы фтора (или в их отсутствие атомы других галогенов) находятся в аксиальных положениях:  $PF_3Cl_2$ ,  $PF_4(R, N)$ ,  $PfCl_4$ ,  $R_2PF_3$ ,  $R_3PF_2$ ,  $RPF_4$ ,  $Sb(CH_3)_3X_2$  ( $X=Cl, Br, I$ ),  $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ ,  $Sb(C_6H_5)_2Cl_3$  и др. [9]. Так как более электроотрицательная группа сильнее вытягивает связующую пару электронов по сравнению с менее электроотрицательной, неудивительно, что первые группы вынуждены занимать положение, в котором проявляется большее межэлектронное отталкивание.

Тот факт, что некоторые молекулы или ионы, в которых у центрального атома в валентном уровне семь электронных пар (одна неподеленная и шесть связывающих,  $AX_6E$ ), имеют правильную октаэдрическую структуру, наталкивает на вопрос, не является ли неподеленная электронная пара стереохимически инертной. Эрч [10] предположил, что если неподеленная пара  $ns$ -электронов центрального атома играет незначительную роль в связывании или совсем не принимает в нем участия, то она может занять разрыхляющую  $a_{1g}$  молекулярную орбиталь, не искажая  $O_h$  симметрию молекулы. Вполне возможно, что в атомах элементов, образующих такие частицы, а именно всех элементов последних периодов в высокой степени окисления и с относительно большим эффективным зарядом ядра,  $ns$ -электронные пары втянуты в элек-

тронную оболочку. Будучи сферически симметричной, эта пара теряет свое стереохимическое значение. Возможно также, что молекулярная  $O_h$  симметрия сохраняется в результате больших кристаллических сил. В связи с этим интересно, что молекула  $\text{XeF}_6\text{E}$  не имеет правильного октаэдрического строения, однако это искажение не столь велико, как предсказывает теория отталкивания валентных электронных пар.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. Пер. с англ. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 464 с.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1966. 411 с.
3. Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 1367.
4. Slater J. Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 481.
5. Sidgwick N., Powell H. Proc. Roy. Soc., 1940, v. A176, p. 153.
6. Gillespie R. J. Chem. Ed., 1963, v. 40, p. 295; Gillespie R., Nyholm R. S. Quart. Rev., 1957, v. 9, p. 339; Gillespie R. Can. J. Chem., 1961, v. 38, p. 818; J. Chem. Soc., 1963, p. 4672, 4679; Angew. Chem. (Internat. Ed.), 1967, v. 6, p. 819; Thompson H. B., Bartell L. S. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 488.
7. Claxton T. A., Benson G. C. Can. J. Chem., 1966, v. 44, № 157, p. 1730.
8. Bent H. J. Chem. Ed., 1960, v. 37, p. 616; Chem. Revs., 1961, v. 61, p. 275; Lide D. R. Tetrahedron, 1962, v. 17, p. 125.
9. Meutert E. L., Schunn R. A. Quart. Revs, 1966, v. 20, p. 245.
10. Urch D. S. J. Chem. Soc., 1964, p. 5775.

#### ЗАДАЧИ

1. Каковы обоснования принципа антисимметрии Паули? Можно ли вывести его, используя более фундаментальные предпосылки? Написать его математическую формулировку.

2. Предсказать строение и оценить углы между связями для следующих молекул и ионов:  $\text{BrNO}$ ;  $\text{TeCS}$ ;  $\text{SeCl}_2$ ;  $\text{NO}_2\text{F}$ ;  $\text{PBr}_2\text{F}_3$ ;  $\text{SF}_3(\text{CF}_3)$ ;  $\text{SOF}_6$ ;  $\text{BO}_2^-$ ;  $\text{TeBr}_4$ ;  $\text{N}_2\text{F}_2$ ;  $\text{COBr}_2$ ;  $\text{PCl}_4^+$ ;  $\text{TeBr}_6^{2-}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$ .

3. Р. Дж. Гиллеспи (J. Chem. Soc., 1963, p. 4679) сделал попытку расширить теорию отталкивания валентных электронных пар на переходные элементы для предсказания стереохимии молекул этих элементов, в частности с координационным числом пять. Он предположил, что если взаимодействие между электронными парами лиганда относительно более важно, чем их взаимодействие с  $d$ -электронами центрального атома, что, вероятно, имеет место в комплексах с преимущественно «ковалентным» характером, то можно ожидать тригонально-бипирамидальную структуру. Если же преобладает взаимодействие между связывающими электронными парами лиганда и  $d$ -электронами, то это будет, вероятно, случай комплекса с существенно ионным связыванием и для него надо ожидать квадратно-пирамидальную структуру. В том случае, когда оба типа взаимодействия сравнимы по силе,

можно ожидать промежуточную структуру. Каковы основания для такого предсказания? (Примечание. Рассмотреть энергию стабилизации полем лигандов для конфигураций от  $d^1$  до  $d^9$  для квадратно-пирамидальной и для тригонально-бипирамидальной структур.) Какие известные структуры могли бы подтвердить эти предположения?

4. Структура  $\text{PF}_5$  [K. W. Hausen, L. S. Bartell. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1775] представляет собой тригональную бипирамиду с разными аксиальной (1,577 Å) и экваториальной (1,534 Å) длинами связей. Однако спектр ЯМР на  $^{19}\text{F}$  для этого соединения состоит из хорошо разрешенного дуплета, обусловленного P—F-спин-спиновым взаимодействием, причем нет указаний на отдельные сигналы, обусловленные неэквивалентностью аксиальных и экваториальных атомов фтора. Как можно согласовать эти экспериментальные данные? (R. J. Gillespie. J. Chem. Soc., 1963, p. 4672).

5. Недавно был изучен очень неустойчивый радикал  $\text{SiF}_2$ . Предсказать его электронную и молекулярную структуру и оценить угол между связями [J. C. Thompson and J. L. Margrave, Science, 1967, v. 155, p. 669].

6. Соединение  $\text{AlH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$  — мономер. Предсказать его строение, считая, что электроотрицательность H равна 2,1, а группы  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \sim 2,4$ . Сравнить это предсказание с данными рентгеноструктурного анализа монокристалла [C. W. Keitsch, C. E. Nordman and R. W. Parry. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 508].

7. В недавно опубликованной статье [M. M. Roschkind and G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 1965, v. 42] было сделано заключение на основании данных ИК-спектроскопии и силовых постоянных, что связь Cl—O в  $\text{Cl}_2\text{O}$  является ординарной. Если это так, то как можно объяснить соответствующие данные об углах между связями? В  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{OF}_2$  они соответственно равны 110 и 103°. Дать иное объяснение, нежели приведенное на стр. 316 по теории отталкивания электронных пар валентного уровня.

8. Предсказать угол между связями в катионе  $\text{ClF}_2^+$ . Сопоставить это предсказание с данными ИК-спектров, спектров комбинационного рассеяния и силовых постоянных (Inorg. Chem. 1967, v. 6, p. 313).

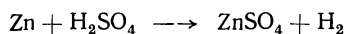
9. Обсудить вопрос о строении таких частиц, как  $\text{SeX}_6^{2-}$ ,  $\text{TeX}_6^{2-}$ ,  $\text{PoX}_6^{2-}$ ,  $\text{As}_6^{3-}$ ,  $\text{SbX}_6^{3-}$ ,  $\text{BiX}_6^{3-}$ ,  $\text{IF}_6^-$  и  $\text{XeF}_6$ . При каких обстоятельствах неподеленная пара электронов становится стереохимически инертной (см. [10]).

---

**ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ**

---

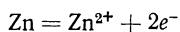
Движущей силой химической реакции является стремление системы к достижению равновесия; термодинамически это выражается изменением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса)  $\Delta G$  при переходе системы из начального в конечное состояние, и поэтому весьма важно уметь определять  $\Delta G$ . Для окислительно-восстановительной системы одним из методов определения этой величины является определение соотношения между изменением изобарно-изотермического потенциала и электродвижущей силы (э. д. с.) гальванической ячейки. Определение соотношения между этими величинами рассмотрим на примере химического взаимодействия металлического цинка с разбавленным раствором серной кислоты:



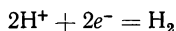
Если проводить эту реакцию в калориметре, то можно найти количество выделившейся теплоты  $Q'$  и работу  $A'$ , совершенную газообразным водородом против давления атмосферы и в связи с другими изменениями объема системы. В соответствии с первым законом термодинамики изменение внутренней энергии системы можно описать уравнением

$$\Delta U = U_{\text{к}} - U_{\text{н}} = Q' - A' \quad (8-1)$$

В гальванической ячейке, схематически показанной на рис. 8-1, реакция будет протекать таким образом, что электроны будут переноситься по внешней цепи, и получающуюся электрическую энергию можно использовать для выполнения полезной работы. В такой ячейке один электрод сделан из металлического цинка, а другой — из какого-нибудь инертного металлического проводника, например платины; электроды помещены в раствор, содержащий  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После замыкания внешней цепи в ячейке начнет протекать реакция, причем водород будет выделяться преимущественно на поверхности платинового электрода. В результате вследствие реакции окисления



которая происходит на поверхности соприкосновения цинкового электрода с раствором, и реакции восстановления



которая происходит на поверхности соприкосновения платинового электрода с раствором, по внешней цепи потечет электрический ток. Электроны, освобождающиеся на цинковом электроде, проходят по внешней цепи и попадают на платиновый электрод, где происходит восстановление ионов  $H^+$ . Таким образом, уравнение суммарной реакции ячейки имеет вид  $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$ , и реакция может рассматриваться как состоящая из двух реакций на электродах.

В этом случае также действительно соотношение

$$\Delta U = Q - A$$

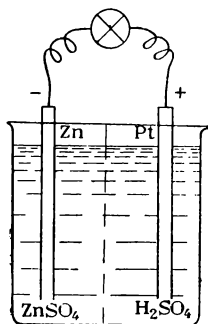


Рис. 8-1. Схематическое изображение гальванической ячейки.

но теперь работа  $A$  складывается из двух частей: работы, совершаемой против давления атмосферы, и электрической работы во внешней цепи. Следовательно,  $\Delta U$  выражается уравнением

$$\Delta U = Q - (A_3 + p \Delta V) \quad (8-2)$$

Положение, что изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса, нельзя применять для теплоты  $Q$  и работы  $A$ . С одной стороны, если в цепи протекает большой ток, то из-за наличия сопротивления в ячейке будет выделяться значительное количество теплоты. С другой стороны, если ток в цепи становится исчезающе малым, то тепловым эффектом можно пренебречь. Большое преимущество таких ячеек состоит в том, что они могут работать в условиях, очень близких к обратимым. Этого можно достичь введением во внешнюю цепь источника электрического тока таким образом, чтобы создавалась э. д. с., противоположная э. д. с. гальванической ячейки. Противоположно направленная э. д. с. с помощью потенциометра подбирается так, чтобы ток в ячейке стал близким к нулю. В этих условиях ячейка почти достигает обратимости, что очень легко проверить, изменяя направление тока. Если ячейка обратима, то электродные реакции будут протекать и в обратном направлении с той же эффективностью, с какой они протекали в прямом направлении.

Для обратимой реакции действительно соотношение

$$\Delta G = -A_{\Pi} = -A_{\max} + p \Delta V \quad (8-3)$$

Для данной системы  $A_{\Pi}$  (полезная работа) равна  $A_3$ , т. е. электрической работе, совершаемой ячейкой. Итак, очевидно, что существует взаимосвязь между изменением изобарно-изотермического потенциала системы и электрической работы, совершаемой обратимой ячейкой. Эта взаимосвязь становится более наглядной, если принять во внимание то, что соответствующая электрическая работа на 1 моль реагентов равна

$$A_3 = nFE \quad (8-4)$$



где  $n$  — число электронов, отданных или принятых одним атомом или ионом;  $F$  — число Фарадея;  $E$  — э. д. с. ячейки.

Отсюда получаем фундаментальную зависимость

$$\Delta G = -nFE \quad (8-5)$$

Теперь можно перейти к выводу термодинамического выражения движущей силы реакции как через э. д. с. ячейки, так и через изменение величины  $G$ .

### УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Для того чтобы термодинамически описать систему, в которой протекает химическая реакция, обычно недостаточно задаться только значениями температуры, давления и объема. Необходимо также указать состав системы и концентрации различных находящихся в ней компонентов. Это приводит к следующему выражению:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8-6)$$

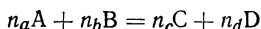
где  $S$ ,  $V$ ,  $T$  и  $p$  имеют свои обычные значения;  $n_i$  — число молей  $i$ -того компонента;  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -того компонента, который определяется как

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_i} \quad (8-7)$$

При условии, что температура и давление постоянны, выражение для изобарного потенциала будет иметь вид

$$(dG)_{T, p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (8-8)$$

Если в гальванической ячейке протекает реакция



то

$$(dG)_{T, p} = \mu_C dn_c + \mu_D dn_d - \mu_A dn_a - \mu_B dn_b \quad (8-9)$$

и после интегрирования

$$\Delta G = \mu_C n_c + \mu_D n_d - \mu_A n_a - \mu_B n_b \quad (8-10)$$

при предположении, что химические потенциалы исходных веществ и продуктов постоянны.

Далее, поскольку химический потенциал связан с активностью уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (8-11)$$

можно, сделав соответствующую подстановку, получить

$$\begin{aligned} \Delta G = & n_c (\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + n_d (\mu_D^\circ + RT \ln a_D) - \\ & - n_a (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) - n_b (\mu_B^\circ + RT \ln a_B) \end{aligned} \quad (8-12)$$

или после преобразования

$$\begin{aligned} \Delta G = & n_c \mu_C^\circ + n_d \mu_D^\circ - n_a \mu_A^\circ - n_b \mu_B^\circ + \\ & + RT \ln \left( a_C^{n_c} \cdot a_D^{n_d} / a_A^{n_a} \cdot a_B^{n_b} \right) \end{aligned} \quad (8-13)$$

Окончательно можно сказать, что

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( a_C^{n_c} \cdot a_D^{n_d} / a_A^{n_a} \cdot a_B^{n_b} \right) \quad (8-14)$$

где  $\Delta G^\circ$  — изменение изобарного потенциала для *стандартного состояния*.

Теперь легко перейти к э. д. с. обратимой гальванической ячейки. Решая совместно уравнения (8-14) и (8-5), получим уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln \left( a_C^{n_c} \cdot a_D^{n_d} / a_A^{n_a} \cdot a_B^{n_b} \right) \quad (8-15)$$

Это уравнение позволяет нам вычислить движущую силу окислительно-восстановительной реакции с помощью измеряемой э. д. с. ячейки. И, наконец, если имеет место химическое равновесие, то можно установить связь между константой равновесия окислительно-восстановительной реакции и величиной э. д. с.

$$E^\circ = (RT/nF) \ln K \quad (8-16)$$

### СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Взаимосвязь между стандартным потенциалом полуячейки и соответствующим ей стандартным изменением изобарного потенциала выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = -nFE \quad (8-17)$$

Так же, как это принято для других термодинамических функций, выбор стандартного состояния, используемого для определения, полностью произволен. Для индивидуальных соединений это вполне определенные условия. Обычно для газообразных веществ выбирают давление газа, равное 1 атм или ниже, тогда активность равна его парциальному давлению; для индивидуальных твердых веществ или жидкостей стандартное состояние выбирают так, чтобы их активность была равна единице при любой заданной температуре. Для растворов электролитов наиболее удобно выбрать стандартное состояние так, чтобы активность раствора была равна концентрации в областях, где концентрация очень мала. Иными словами, когда значение концентрации стремится к нулю, значение активности приближается к значению концентрации. Такой выбор стандартного состояния для растворов электролитов имеет следующие преимущества. Во-первых, он позволяет определить стандартный потенциал путем довольно простой экстраполяции, во-вторых — интерпретировать коэффициенты активности в рамках разумной теоретической модели. Что касается последнего утверждения, то следует отметить, что при очень высоких разбавлениях единственным видом взаимодействия ионов в растворе является их взаимодействие с растворителем. Однако при увеличении концентрации ионов среднее расстояние между ними уменьшается, а ион-ионное взаимодействие значительно вырастает.

Определив стандартное состояние таким образом, что активность равна концентрации при бесконечном разбавлении, мы тем

самым говорим, что идеальный раствор — это такой раствор, в котором ионы растворенного вещества взаимодействуют только с растворителем. Любое отклонение от этого идеального поведения раствора при увеличении его концентрации можно отнести поэтому за счет проявления ион-ионного взаимодействия.

### Коэффициент активности

Отклонение от идеального состояния, в котором активность раствора равна его концентрации, характеризуется *коэффициентом активности*. По определению, коэффициент активности равен

$$\gamma = a/m \quad (8-18)$$

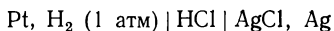
где  $a$  — активность и  $m$  — моляльная концентрация раствора\*.

При отклонении системы от идеального состояния значение коэффициента активности не равно единице. Таким образом, в соответствии с нашим выбором стандартного состояния, когда  $m \rightarrow 0$ ,  $a \rightarrow m$  и  $\gamma \rightarrow 1$ .

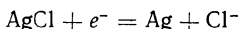
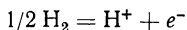
В растворах электролитов коэффициент активности всегда будет мерой неидеальности системы, возникающей, прежде всего, из-за ион-ионного взаимодействия.

### Определение стандартного электродного потенциала

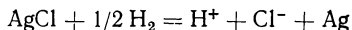
При изучении термодинамических свойств растворов электролитов важное значение имеют и стандартный потенциал, и коэффициенты активности раствора. Из уравнения (8-15) видно, что если известно значение стандартного электродного потенциала, то можно определить активности, а следовательно, и коэффициенты активности электролита, который содержится в ячейке. Чтобы показать общую методику определения величины стандартного потенциала, рассмотрим простой тип ячейки. Изучение термодинамических свойств такого раствора, как соляная кислота, можно проводить в ячейке типа



Другими словами, эта ячейка состоит из водородного и хлорсеребряного электродов, погруженных в соляную кислоту. На электродах протекают следующие реакции:



Суммарная реакция в ячейке имеет вид




---

\* Концентрация выражена через моляльность, но также могут быть применены мольная доля и молярность. Коэффициент активности, выраженный соответственно через мольную долю и молярность, равен  $y = a/N$  и  $f = a/c$ . В отечественной литературе принято эти величины обозначать через  $\gamma_N$  и  $\gamma_M$ . (Прим. ред.)

Э. д. с. ячейки можно выразить уравнением

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (8-19)$$

Теперь, если мы используем обычные стандартные состояния и примем активности серебра, хлорида серебра и водорода равными единице, то для э. д. с. ячейки получим выражение

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (8-20)$$

Как известно, не существует способа измерения активности единичного иона. Мы всегда должны измерять активности двух ионов вместе. Следовательно, необходимо говорить о средней ионной активности, что приводит к выражению

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 \quad (8-21)$$

которое может быть преобразовано

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

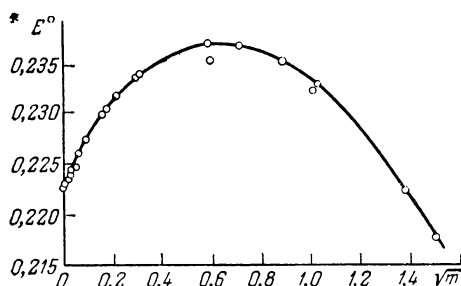


Рис. 8-2. Определение стандартного электродного потенциала электрода Ag/AgCl с помощью экстраполяционного метода Льюиса и Рэнделла.

или, вводя средний коэффициент активности

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \cdot m \quad (8-22)$$

Можно использовать различные методы определения значения  $E^\circ$  [1]. Наиболее употребительным из них является использование теории Дебая—Хюккеля, для чего экспериментальные данные экстраполируют до области очень большого разбавления. Однако еще до появления теории Дебая—Хюккеля Льюисом и Рэнделлом был разработан экспериментальный метод определения  $E^\circ$  [2]. Чтобы проиллюстрировать метод, преобразуем уравнение (8-22) в следующее:

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln m \quad (8-23)$$

или

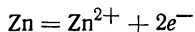
$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (8-24)$$

Так как в стандартном состоянии  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  при  $m \rightarrow 0$ , видно, что слагаемое, содержащее средний коэффициент активности, исчезает при достижении бесконечного разбавления. Таким образом, если графически изобразить зависимость левой части уравнения (8-24) от какой-либо функции концентрации, то левая часть уравнения будет стремиться к  $E^\circ$  при  $m \rightarrow 0$ . Пример такого графика показан на рис. 8-2 для ячейки Pt, H<sub>2</sub> (1 атм) | HCl | AgCl, Ag

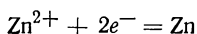
при различных концентрациях кислоты. Экстраполяция в область бесконечного разбавления дает стандартную э. д. с. для полужайки  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}$ , равную  $-0,2234$  В, когда она измерена по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого по определению равен нулю. Это значение хорошо согласуется со значением  $-0,2225$  В, определенным с помощью более современного метода экстраполяции.

### СОГЛАШЕНИЯ О ЗНАКАХ

Уже в течение многих лет повсеместно применяют два различных правила знаков для электродных потенциалов. Без достаточного основания эти правила обычно называют *Европейским соглашением* и *Американским соглашением*. Последнее было разработано Льюисом и Рэнделлом и приобрело всеобщее признание среди физико-химиков. К сожалению, различие между этими двумя соглашениями обычно неправильно понимают, ибо оно касается не просто знаков, как это обычно считают, а скорее самих понятий [3, 4]. Для того чтобы проиллюстрировать эти соглашения, рассмотрим электрод  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , на котором протекает реакция



В соответствии с Европейским соглашением стандартному потенциалу этого электрода приписывают значение  $-0,763$  В по отношению к стандартному водородному электроду. Согласно Американскому соглашению, это значение будет  $+0,763$  В. На первый взгляд может показаться, что различие здесь только в знаках. Однако если бы мы теперь рассмотрели тот же электрод с реакцией в полужайке



то стандартный потенциал равнялся бы  $-0,763$  В в соответствии с Европейским соглашением и  $+0,763$  В, а не  $-0,763$  В в соответствии с Американским соглашением. Таким образом, исходя из только что сказанного, если мы напишем уравнение реакции как уравнение окисления, то стандартный потенциал этой полужайки будет положительным, а если реакцию выразим как восстановление, то стандартный потенциал будет отрицательным. В этом и заключается существенное различие этих двух соглашений. Прежде всего неправильное понимание различия между двумя соглашениями возникает из признания различия между потенциалом реального электрода и потенциалом реакции в полужайке. С одной стороны, если измерить стандартный потенциал цинкового электрода в присутствии ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , то мы найдем, что он равен  $-0,763$  В по отношению к стандартному водородному электроду. Иными словами, его истинный потенциал будет отрицательным по отношению к стандартному водородному электроду, и это всегда верно независимо от того, напишем ли мы уравнение реакции на электроде как окисление или как восстановление.

Именно поэтому Европейское соглашение приписывает только значение  $-0,763$  В этому стандартному потенциалу. С другой стороны, из термодинамики известно, что реакция перехода цинка в ионы цинка в присутствии кислоты может протекать самопроизвольно, и поэтому  $\Delta G^\circ$  реакции отрицательна. Из уравнения (8-17) можно видеть, что  $E^\circ$  должна быть положительна для полужайки  $Zn$ ,  $Zn^{2+}$ , если реакцию в ней рассматривать как окисление. Именно по этой причине Американское соглашение приписывает положительный знак потенциалу ячейки, если в ней протекает реакция окисления, и отрицательный знак, если в ней протекает реакция восстановления. В этом и состоит различие между двумя соглашениями: Европейское соглашение относится к экспериментально наблюдаемому электростатическому потенциалу электрода по отношению к водородному электроду, тогда как Американское относится к термодинамической тенденции протекания реакции. Следует отметить, что различие не может быть устранено простым изменением знака в уравнении (8-17)

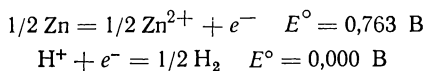
$$\Delta G^\circ = +nFE^\circ$$

Согласование знаков возможно в том случае, если э. д. с. ячейки выражать как окислительный потенциал. Тем не менее потенциал в соответствии с Американским соглашением будет иметь два знака, а в соответствии с Европейским соглашением — один знак. В попытке согласовать эти соглашения многие авторы, а также Международный союз по теоретической и прикладной химии рекомендуют изменить терминологию [5,6]. Было предложено термин «электродный потенциал» оставить за Европейским соглашением, а термин «электродвижущая сила» полужайки — за Американским соглашением.

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### Э. д. с. полужайек

Мы видели, что можно рассмотреть суммарную реакцию в ячейке как состоящую из двух реакций в полужайках, одной из которых может быть реакция на водородном электроде, принятом за основной эталон. Если второй электрод будет цинковым, то реакции в полужайках могут быть выражены следующим образом:



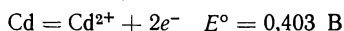
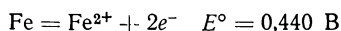
Можно сказать, что по отношению к стандартному водородному электроду стандартный потенциал цинкового электрода равен  $-0,763$  В, а э. д. с. полужайки, в которой протекает окислительная реакция, равна  $+0,763$  В. Теперь, если мы сравним реакции в различных полужайках с реакцией в стандартной водородной

полуячейке, то можно составить таблицу относительных окислительных потенциалов. Из соотношения между  $\Delta G$  и э. д. с. ячейки следует, что чем более положителен окислительный потенциал реакции в полуячейке, тем больше термодинамическая вероятность протекания такой реакции. Если э. д. с. выражается как окислительный потенциал, можно также сказать, что более положительные потенциалы соответствуют лучшим восстановителям, а более отрицательные потенциалы — лучшим окислителям; вещества с большими потенциалами, чем потенциал водорода, лучшие восстановители, нежели водород, а вещества с потенциалами, меньшими потенциала водорода, являются лучшими окислителями, чем ион водорода. Стандартные потенциалы, заимствованные из книги [7], приведены в табл. 8-1. Наиболее положительные потенциалы и, следовательно, отвечающие им лучшие восстановители в стандартном состоянии расположены в начале таблицы.

Алгебраическая разность между двумя такими потенциалами дает э. д. с. суммарной реакции, протекающей в ячейке, если активность всех компонентов равна единице. В том случае, когда результирующая э. д. с. положительна, следует ожидать, что реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении; если э. д. с. отрицательна, преобладающей будет обратная реакция. В качестве примера рассмотрим реакцию



Реакции в полуячейках и соответствующие им значения стандартных потенциалов будут



Путем сложения этих реакций получим стандартную э. д. с. ячейки

$$E_{\text{яч}}^\circ = E_{\text{Fe}}^\circ - E_{\text{Cd}}^\circ$$

или

$$E_{\text{яч}}^\circ = 0,440 \text{ В} - 0,403 \text{ В} = 0,037 \text{ В}$$

Очевидно, поскольку э. д. с. в этой ячейке положительна, следует ожидать, что реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Существует два важных ограничения этого положения. Во-первых, мы пренебрегаем кинетикой реакции и, во-вторых, используем стандартные потенциалы, которые применимы только при активности, равной единице. Относительно первого утверждения отметим, что термодинамика рассматривает начальное и конечное состояния системы, но не рассматривает процессов, происходящих между этими двумя состояниями. Есть много примеров реакций с отрицательными изменениями изобарного потенциала, которые, по-видимому, не идут самопроизвольно. Это может быть результатом действия таких факторов, как механизм реакции, включающий промежуточную стадию, которой отвечает

Таблица 8-1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Кислые растворы		Кислые растворы	
реакция в полужелке	$E^\circ$ , В	реакция в полужелке	$E^\circ$ , В
$\text{HN}_3 = 3/2\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^-$	3,09	$\text{V} = \text{V}^{2+} + 2e^-$	1,18 *
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	3,045	$\text{Nb} = \text{Nb}^{3+} + 3e^-$	1,1 *
$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	2,925	$\text{Ti} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^-$	0,89
$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + e^-$	2,925	$\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	0,87
$\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$	2,923	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	0,86
$\text{Ra} = \text{Ra}^{2+} + 2e^-$	2,92	$2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^-$	0,81
$\text{Ba} = \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	2,90	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	0,763
$\text{Sr} = \text{Sr}^{2+} + 2e^-$	2,89	$\text{Tl} + \text{I}^- = \text{TlI} + e^-$	0,753
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	2,87	$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	0,74
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	2,714	$\text{H}_2\text{Te} = \text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,72
$\text{La} = \text{La}^{3+} + 3e^-$	2,52	$\text{Tl} + \text{Br}^- = \text{TlBr} + e^-$	0,658
$\text{Ce} = \text{Ce}^{3+} + 3e^-$	2,48	$2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^-$	0,65
$\text{Nd} = \text{Nd}^{3+} + 3e^-$	2,44	$\text{U}^{3+} = \text{U}^{4+} + e^-$	0,61
$\text{Sm} = \text{Sm}^{3+} + 3e^-$	2,41	$\text{AsH}_3 = \text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^-$	0,60
$\text{Gd} = \text{Gd}^{3+} + 3e^-$	2,40	$\text{Tl} + \text{Cl}^- = \text{TlCl} + e^-$	0,557
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	2,37	$\text{Ga} = \text{Ga}^{3+} + 3e^-$	0,53
$\text{Y} = \text{Y}^{3+} + 3e^-$	2,37	$\text{SbH}_3 (\text{r}) = \text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^-$	0,51
$\text{Am} = \text{Am}^{3+} + 3e^-$	2,32	$\text{P} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	0,51
$\text{Lu} = \text{Lu}^{3+} + 3e^-$	2,25	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,50
$\text{H}^- = 1/2 \text{H}_2 + e^-$	2,25	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	0,440
$\text{H} (\text{r}) = \text{H}^+ + e^-$	2,10	$\text{Eu}^{2+} = \text{Eu}^{3+} + e^-$	0,43
$\text{Sc} = \text{Sc}^{3+} + 3e^-$	2,08	$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$	0,41
$\text{Pu} = \text{Pu}^{3+} + 3e^-$	2,07	$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	0,403
$\text{Al} + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-} + 3e^-$	2,07	$\text{H}_2\text{Se} = \text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,40
$\text{Th} = \text{Th}^{4+} + 4e^-$	1,90	$\text{Ti}^{2+} = \text{Ti}^{3+} + e^-$	~0,37
$\text{Np} = \text{Np}^{3+} + 3e^-$	1,86	$\text{Pb} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 + 2e^-$	0,365
$\text{Be} = \text{Be}^{2+} + 2e^-$	1,857	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2e^-$	0,356
$\text{U} = \text{U}^{3+} + 3e^-$	1,80	$\text{In} = \text{In}^{3+} + 3e^-$	0,342
$\text{Hf} = \text{Hf}^{4+} + 4e^-$	1,70	$\text{Tl} = \text{Tl}^+ + e^-$	0,3363
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	1,66	$1/2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCNO} + \text{H}^+ + e^-$	0,33
$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	1,63		
$\text{Zr} = \text{Zr}^{4+} + 4e^-$	1,53		
$\text{Si} + 6\text{F}^- = \text{SiF}_6^{2-} + 4e^-$	1,2		
$\text{Ti} + 6\text{F}^- = \text{TiF}_6^{2-} + 4e^-$	1,19		
$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	1,18		



Кислые растворы		Кислые растворы	
реакция в полуячейке	$E^\circ$ , В	реакция в полуячейке	$E^\circ$ , В
$\text{Pt} + \text{H}_2\text{S} = \text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,30	$\text{PH}_3(\text{r}) = \text{P} + 3\text{H}^+ + 3e^-$	—0,06
$\text{Pb} + 2\text{Br}^- = \text{PbBr}_2 + 2e^-$	0,280	$\text{Ag} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + e^-$	—0,095
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e^-$	0,277	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	—0,1
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,276	$\text{SiH}_4 = \text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	—0,102
$\text{Pb} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 + 2e^-$	0,268	$\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	—0,13
$\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + e^-$	0,255	$\text{Cu} + \text{Cl}^- = \text{CuCl} + e^-$	—0,137
$\text{V} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5e^-$	0,253	$\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	—0,141
$\text{Sn} + 6\text{F}^- = \text{SnF}_6^{2-} + 4e^-$	0,25	$\text{Np}^{3+} = \text{Np}^{4+} + e^-$	—0,147
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	0,250	$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	—0,15
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^-$	0,23	$2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	—0,152
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	0,22	$\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e^-$	—0,153
$\text{Mo} = \text{Mo}^{3+} + 3e^-$	~0,2	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^-$	—0,16
$\text{HCOOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,196	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	—0,17
$\text{Cu} + \text{I}^- = \text{CuI} + e^-$	0,185	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) = \text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	—0,19
$\text{Ag} + \text{I}^- = \text{AgI} + e^-$	0,151	$\text{Hg} + 4\text{Br}^- = \text{HgBr}_4^{2-} + 2e^-$	—0,21
$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	0,15	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e^-$	—0,222
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	0,136	$(\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	—0,23
$\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^-$	0,13	$\text{As} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	—0,247
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	0,126	$\text{Re} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	—0,252
$\text{W} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	0,09	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} = \text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	—0,32
$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e^-$	0,08	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	—0,334
$\text{Hg} + 4\text{I}^- = \text{HgI}_4^{2-} + 2e^-$	0,04	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	—0,337
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,00	$\text{Ag} + \text{IO}_3^- = \text{AgIO}_3 + e^-$	—0,35
$\text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^-$	—0,01	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	—0,36
$\text{Cu} + \text{Br}^- = \text{CuBr} + e^-$	—0,033	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	—0,361
$\text{UO}_2^+ + \text{UO}_2^{2+} + e^-$	—0,05	$\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^-$	—0,363
$\text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	—0,056	$\text{HCN}(\text{aq}) = 1/2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^-$	—0,37

Кислые растворы		Кислые растворы	
реакция в полужайке	$E^\circ$ , В	реакция в полужайке	$E^\circ$ , В
$S_2O_3^{2-} + 3H_2O = 2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^-$	-0,40	$Pd + 4Br^- = PdBr_4^{2-} + 2e^-$	-0,6
$Rh + 6Cl^- = RhCl_6^{3-} + 3e^-$	-0,44	$Ru + 5Cl^- = RuCl_5^{2-} + 3e^-$	-0,60
$2Ag + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 + 2e^-$	-0,446	$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^+ + 4H^+ + e^-$	-0,62
$S + 3H_2O = H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^-$	-0,45	$Pd + 4Cl^- = PdCl_4^{2-} + 2e^-$	-0,62
$Sb_2O_4 + H_2O = Sb_2O_5 + 2H^+ + 2e^-$	-0,48	$CuBr = Cu^{2+} + Br^- + e^-$	-0,640
$2Ag + MoO_4^{2-} = Ag_2MoO_4 + 2e^-$	-0,49	$Ag + C_2H_3O_2^- = AgC_2H_3O_2 + e^-$	-0,643
$2NH_3OH^+ = H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^-$	-0,496	$2Ag + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4 + 2e^-$	-0,653
$ReO_2 + 2H_2O = ReO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	-0,51	$Au + 4CNS^- = Au(CNS)_4^- + 3e^-$	-0,66
$S_4O_6^{2-} + 6H_2O = 4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^-$	-0,51	$PtCl_4^{2-} + 2Cl^- = PtCl_6^{2-} + 2e^-$	-0,68
$C_2H_8 = C_2H_4 + 2H^+ + 2e^-$	-0,52	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0,682
$Cu = Cu^+ + e^-$	-0,521	$3NH_4^+ = HN_3 + 11H^+ + 8e^-$	-0,69
$Te + 2H_2O = TeO_2 (т) + 4H^+ + 4e^-$	-0,529	$H_2Te = Te + 2H^+ + 2e^-$	-0,70
$2I^- = I_2 + 2e^-$	-0,5355	$H_2N_2O_2 = 2NO + 2H^+ + 2e^-$	-0,71
$3I^- = I_3^- + 2e^-$	-0,536	$OH + H_2O = H_2O_2 + H^+ + e^-$	-0,72
$CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + e^-$	-0,538	$Pt + 4Cl^- = PtCl_4^{2-} + 2e^-$	-0,73
$Ag + BrO_3^- = AgBrO_3 + e^-$	-0,55	$C_2H_4 = C_2H_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0,73
$Te + 2H_2O = TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^-$	-0,559	$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^-$	-0,74
$HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	-0,559	$Np^{4+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + e^-$	-0,75
$Ag + NO_2^- = AgNO_2 + e^-$	-0,564	$2CNS^- = (CNS)_2 + 2e^-$	-0,77
$MnO_4^{2-} = MnO_4^- + e^-$	-0,564	$Ir + 6Cl^- = IrCl_6^{3-} + 3e^-$	-0,77
$2H_2SO_3 = S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	-0,57	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	-0,771
$Pt + 4Br^- = PtBr_4^{2-} + 2e^-$	-0,58	$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	-0,789
$2SbO^+ + 3H_2O = Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^-$	-0,581	$Ag = Ag^+ + e^-$	-0,7991
$CH_4 + H_2O = CH_3OH (aq) + 2H^+ + 2e^-$	-0,586	$N_2O_4 + 2H_2O = 2NO_3^- + 4H^+ + 2e^-$	-0,80
		$Rh = Rh^{3+} + 3e^-$	-0,8 *
		$Os + 4H_2O = OsO_4 (т) + 8H^+ + 8e^-$	-0,85

Кислые растворы		Кислые растворы	
реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В	реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0,86	$\text{NpO}_2^+ = \text{NpO}_2^{2+} + e^-$	-1,15
$\text{CuI} = \text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^-$	-0,86	$4\text{Cl}^- + \text{C} + 4\text{H}^+ = \text{CCl}_4 +$ $+ 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1,18
$\text{Au} + 4\text{Br}^- = \text{AuBr}_4^- + 3e^-$	-0,87	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- +$ $+ 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,19
$\text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg}^{2+} + 2e^-$	-0,920	$1/2 \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- +$ $+ 6\text{H}^+ + 5e^-$	-1,195
$\text{PuO}_2^+ = \text{PuO}_2^{2+} + e^-$	-0,93	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3^- +$ $+ 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1,21
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- +$ $+ 3\text{H}^+ + 2e^-$	-0,94	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1,229
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- +$ $+ 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0,96	$2\text{S} + 2\text{Cl}^- = \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^-$	-1,23
$\text{Au} + 2\text{Br}^- = \text{AuBr}_2^- + e^-$	-0,96	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 +$ $+ 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,23
$\text{Pu}^{3+} = \text{Pu}^{4+} + e^-$	-0,97	$\text{Tl}^+ = \text{Tl}^{3+} + 2e^-$	-1,25
$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2 +$ $+ 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,98	$\text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AmO}_2^+ +$ $+ 4\text{H}^+ + e^-$	-1,26
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2e^-$	-0,987	$2\text{NH}_4^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1,275
$\text{IrBr}_6^{4-} = \text{IrBr}_6^{3-} + e^-$	-0,99	$\text{HClO}_2 = \text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-1,275
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 +$ $+ \text{H}^+ + e^-$	-1,00	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- = \text{PdCl}_6^{2-} +$ $+ 2e^-$	-1,288
$\text{Au} + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^- + 3e^-$	-1,00	$\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 +$ $+ 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1,29
$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})_4^+ +$ $+ 2\text{H}^+ + e^-$	-1,00	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} +$ $+ 14\text{H}^+ + 6e^-$	-1,33
$\text{IrCl}_6^{3-} = \text{IrCl}_6^{2-} + e^-$	-1,017	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ +$ $+ 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,35
$\text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{H}_6\text{TeO}_6 (\text{т}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,02	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e^-$	-1,3595
$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_4 +$ $+ 4\text{H}^+ + 4e^-$	-1,03	$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^-$	-1,42
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^{2+} +$ $+ 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,04	$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH})_3 +$ $+ 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,45
$2\text{Cl}^- + 1/2 \text{I}_2 = \text{ICl}_2^- + e^-$	-1,06	$1/2 \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO} +$ $+ \text{H}^+ + e^-$	-1,45
$2\text{Br}^- = \text{Br}_2 (\text{л}) + 2e^-$	-1,0652	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 +$ $+ 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,455
$2\text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,07	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e^-$	-1,50
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- = \text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- +$ $+ e^-$	-1,12	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-1,5
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PuO}_2^+ +$ $+ 4\text{H}^+ + e^-$	-1,15	$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e^-$	-1,51
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_4^- +$ $+ 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,15		

Кислые растворы		Кислые растворы	
реакция в полужайке	$E^\circ$ , В	реакция в полужайке	$E^\circ$ , В
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$	-1,51	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^- = \text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^-$	-2,1
$1/2 \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	-1,52	$\text{Am}^{3+} = \text{Am}^{4+} + e^-$	-2,18
$1/2 \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO} + \text{H}^+ + e^-$	-1,59	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}(\text{r}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-2,42
$2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,59	$\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$	-2,8
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^-$	-1,6	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-2,85
$\text{Bk}^{3+} = \text{Bk}^{4+} + e^-$	-1,6	$2\text{F}^- = \text{F}_2 + 2e^-$	-2,87
$\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e^-$	-1,61	$2\text{HF}(\text{aq}) = \text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-3,06
$1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{H}^+ + e^-$	-1,63	Щелочные растворы	
$\text{AmO}_2^+ = \text{AmO}_2^{2+} + e^-$	-1,64	реакция в полужайке	$E^\circ$ , В
$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,64	$\text{Ca} + 2\text{OH}^- = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^-$	3,03
$\text{Au} = \text{Au}^+ + e^-$	-1,68 *	$\text{Sr} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	2,99
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,68	$\text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	2,97
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,685	$\text{H}(\text{r}) + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + e^-$	2,93
$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-1,69	$\text{La} + 3\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_3 + 3e^-$	2,90
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-1,695	$\text{Lu} + 3\text{OH}^- = \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3e^-$	2,72
$\text{Am}^{8+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-1,725	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^-$	2,69
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1,77	$2\text{Be} + 6\text{OH}^- = \text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	2,62
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$	-1,82	$\text{Sc} + 3\text{OH}^- = \text{Sc}(\text{OH})_3 + 3e^-$	2,6 *
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	-1,9	$\text{Hf} + 4\text{OH}^- = \text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^-$	2,50
$\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 = \text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1,96	$\text{Th} + 4\text{OH}^- = \text{Th}(\text{OH})_4 + 4e^-$	2,48
$\text{Ag}^+ = \text{Ag}^{2+} + e^-$	-1,98	$\text{Pu} + 3\text{OH}^- = \text{Pu}(\text{OH})_3 + 3e^-$	2,42
$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-$	-2,01	$\text{U} + 4\text{OH}^- = \text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	2,39
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-2,07	$\text{Zr} + 4\text{OH}^- = \text{H}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4e^-$	2,36
		$\text{Al} + 4\text{OH}^- = \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^-$	2,35
		$\text{U}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{U}(\text{OH})_4 + e^-$	2,2

Щелочные растворы		Щелочные растворы	
реакция в полужайке	$E^\circ$ , В	реакция в полужайке	$E^\circ$ , В
$U + 3OH^- = U(OH)_3 + 3e^-$	2,17	$Mo + 8OH^- = MoO_4^{2-} +$	1,05
$P + 2OH^- = H_2PO_2^- + e^-$	2,05	$+ 4H_2O + 6e^-$	
$B + 4OH^- = H_2BO_3^- + 3e^-$	1,79	$Cd + 4CN^- = Cd(CN)_4^{2-} +$	1,03
$Si + 6OH^- = SiO_3^{2-} +$	1,70	$+ 2e^-$	
$+ 3H_2O + 4e^-$		$Zn + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+} +$	1,03
$U(OH)_4 + 2Na^+ + 4OH^- =$	1,61	$+ 2e^-$	
$= Na_2UO_4 + 4H_2O + 2e^-$		$Fe + S^{2-} = FeS (\alpha) + 2e^-$	1,01
$H_2PO_2^- + 3OH^- =$	1,57	$In + 3OH^- = In(OH)_3 + 3e^-$	1,0
$= HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$		$CN^- + 2OH^- = CNO^- +$	0,97
$Mn + 2OH^- = Mn(OH)_2 +$	1,55	$+ H_2O + 2e^-$	
$+ 2e^-$		$2Tl + S^{2-} = Tl_2S + 2e^-$	0,96
$Mn + CO_3^{2-} = MnCO_3 + 2e^-$	1,48	$Pb + S^{2-} = PbS + 2e^-$	0,95
$Zn + S^{2-} = ZnS + 2e^-$	1,44	$Pu(OH)_3 + OH^- =$	0,95
$Cr + 3OH^- = Cr(OH)_3 + 3e^-$	1,3	$= Pu(OH)_4 + e^-$	
$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} +$	1,26	$Sn + S^{2-} = SnS + 2e^-$	0,94
$+ 2e^-$		$SO_3^{2-} + 2OH^- = SO_4^{2-} +$	0,93
$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^-$	1,245	$+ H_2O + 2e^-$	
$Ga + 4OH^- = H_2GaO_3^- +$	1,22	$Se^{2-} = Se + 2e^-$	0,92
$+ H_2O + 3e^-$		$Sn + 3OH^- = HSnO_3^- +$	0,91
$Zn + 4OH^- = ZnO_2^{2-} +$	1,216	$+ H_2O + 2e^-$	
$+ 2H_2O + 2e^-$		$Ge + 5OH^- = HGeO_3^- +$	0,9
$Cr + 4OH^- = CrO_2^- +$	1,2	$+ 2H_2O + 4e^-$	
$+ 2H_2O + 3e^-$		$HSnO_2^- + H_2O + 3OH^- =$	0,90
$Cd + S^{2-} = CdS + 2e^-$	1,21	$= Sn(OH)_6^{2-} + 2e^-$	
$6V + 33OH^- = 16H_2O +$	1,15	$PH_3 + 3OH^- = P +$	0,89
$+ HV_6O_{17}^{3-} + 30e^-$		$+ 3H_2O + 3e^-$	
$Te^{2-} = Te + 2e^-$	1,14	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e^-$	0,877
$HPO_3^{2-} + 3OH^- = PO_4^{3-} +$	1,12	$Ni + S^{2-} = NiS (\alpha) + 2e^-$	0,83
$+ 2H_2O + 2e^-$		$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	0,828
$S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2SO_3^{2-} +$	1,12	$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 +$	0,809
$+ 2H_2O + 2e^-$		$+ 2e^-$	
$Zn + CO_3^{2-} = ZnCO_3 + 2e^-$	1,06	$Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2e^-$	0,756
$W + 8OH^- = WO_4^{2-} +$	1,05	$Cd + CO_3^{2-} = CdCO_3 + 2e^-$	0,74
$+ 4H_2O + 6e^-$		$Co + 2OH^- = Co(OH)_2 + 2e^-$	0,73
		$Hg + S^{2-} = HgS + 2e^-$	0,72
		$Ni + 2OH^- = Ni(OH)_2 + 2e^-$	0,72
		$2Ag + S^{2-} = Ag_2S + 2e^-$	0,69

Щелочные растворы		Щелочные растворы	
реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В	реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В
$\text{As} = 4\text{OH}^- = \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	0,68	$\text{Se} + 6\text{OH}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	0,366
$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,67	$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,358
$2\text{FeS} + \text{S}^{2-} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^-$	0,67	$\text{Tl} + \text{OH}^- = \text{Tl}(\text{OH}) + e^-$	0,3445
$\text{Sb} + 4\text{OH}^- = \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	0,66	$\text{Ag} + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^-$	0,31
$\text{Co} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3 + 2e^-$	0,64	$\text{Cu} + \text{CNS}^- = \text{Cu}(\text{CNS}) + e^-$	0,27
$\text{Cd} = 4\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^-$	0,597	$\text{OH} + 2\text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	0,24
$\text{ReO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	0,594	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	0,13
$\text{Re} + 8\text{OH}^- = \text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^-$	0,584	$\text{Cu} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^-$	0,12
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	0,58	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^-$	0,080
$\text{Re} + 4\text{OH}^- = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	0,576	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,076
$\text{Te} + 6\text{OH}^- = \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	0,57	$\text{TlOH} + 2\text{OH}^- = \text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e^-$	0,05
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e^-$	0,56	$\text{Ag} + \text{CN}^- = \text{AgCN} + e^-$	0,017
$\text{O}_2^- = \text{O}_2 + e^-$	0,56	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,05
$2\text{Cu} + \text{S}^{2-} = \text{Cu}_2\text{S} + 2e^-$	0,54	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,01
$\text{Pb} + 3\text{OH}^- = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,54	$\text{Os} + 9\text{OH}^- = \text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^-$	-0,02
$\text{Pb} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PbCO}_3 + 2e^-$	0,506	$2\text{Rh} + 6\text{OH}^- = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-0,04
$\text{S}^{2-} = \text{S} + 2e^-$	0,48	$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,05
$\text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^-$	0,47	$\text{Pd} + 2\text{OH}^- = \text{Pd}(\text{OH})_2 + 2e^-$	-0,07
$\text{Ni} + \text{CO}_3^{2-} = \text{NiCO}_3 + 2e^-$	0,45	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-$	-0,08
$2\text{Bi} + 6\text{OH}^- = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	0,44	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO}(\text{красная}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,098
$\text{Cu} + 2\text{CN}^- = \text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^-$	0,43	$2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,1
$\text{Hg} + 4\text{CN}^- = \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^-$	0,37		

Щелочные растворы		Щелочные растворы	
реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В	реакция в полуреакции	$E^\circ$ , В
$2\text{Ir} + 6\text{OH}^- = \text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-0,1	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,49
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^-$	-0,1	$\text{I}^- + 2\text{OH}^- = \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,49
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e^-$	0,1	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,57
$\text{Pt} + 2\text{OH}^- = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^-$	-0,15	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,60
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_3 + e^-$	-0,17	$\text{RuO}_4^{2-} = \text{RuO}_4^- + e^-$	-0,60
$\text{PbO (красная)} + 2\text{OH}^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,248	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^- = \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-0,61
$\text{I}^- + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-0,26	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,66
$\text{PuO}_2\text{OH} + \text{OH}^- = \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2e^-$	-0,26	$\text{IO}_3^- + 3\text{OH}^- = \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^-$	-0,7
$\text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + e^-$	-0,30	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2e^-$	-0,73
$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,33	$2\text{AgO} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,74
$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,344	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^- = \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,76
$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,36	$3\text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,88
$\text{Ag} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^-$	-0,373	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,89
$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0,4	$\text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^- = \text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^-$	-0,9
$\text{OH}^- + \text{HO}_2^- = \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0,4	$\text{ClO}_2^- = \text{ClO}_2 + e^-$	-1,16
$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0,401	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-1,24
$2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e^-$	-0,47	$\text{OH}^- = \text{OH} + e^-$	-2,0

\* Приближенные значения.

положительное изменение  $\Delta G$ , а также образование поверхностной пленки, наличие возможных реакций, более вероятных, чем рассматриваемая реакция, и т. д. Что касается второго утверждения, то следует отметить малую вероятность протекания реакции при таких специфических активностях, а если бы это и оказалось возможным, то было бы простой случайностью.

Итак, при использовании стандартных окислительных потенциалов мы лишь приближаемся к тому, что происходит в реальных условиях. Для того чтобы быть более последовательным, необходимо вычислять э. д. с. ячейки в условиях эксперимента. Для данной реакции

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$$

или при 25° С

$$E = 0,037 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$$

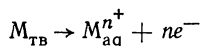
Из сказанного выше следует: зная стандартные потенциалы, можно предсказать, что железо будет восстанавливать ион кадмия, но если отношение  $a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cd}^{2+}}$  достаточно велико, то в данных условиях железо не будет восстанавливать ион кадмия, так как э. д. с. ячейки может быть отрицательной величиной. Следует иметь в виду, что активности обычно не применяют, так как коэффициенты активности ионов каждого типа для системы такой сложности часто неизвестны. Однако если концентрации не слишком велики, то можно применять вместо значений активности величины концентраций, получая с хорошим приближением э. д. с. ячейки.

### Периодичность окислительных потенциалов

Как уже было сказано, электродный потенциал непосредственно связан с изменением свободной энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -nFE = \Delta H - T \Delta S$$

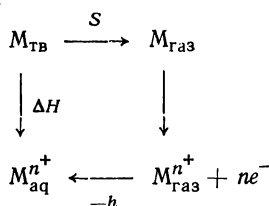
Отсюда очевидно, что величину электродного потенциала нельзя рассматривать только с энергетической точки зрения. Необходимо учитывать влияние изменения энтропии. В качестве примера рассмотрим полужелюзу металл — ион металла в водной среде  $M/M_{\text{aq}}^{n+}$ , э. д. с. которой будет пропорциональна изменению свободной энергии реакции



Изменение энтальпии для этой реакции можно оценить с помощью цикла Борна—Габер, включающего три стадии: 1) субли-



мация металла, 2) ионизация газообразного металла и 3) сольватация иона металла:

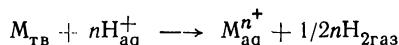


где  $S$  — теплота сублимации;  $I$  — энергия ионизации;  $h$  — энергия гидратации.

На основании сказанного можно написать  $\Delta H = S + I - h$ . Аналогичный цикл можно построить и для катода.

Если энтропийный член относительно мал, то  $\Delta G$  приближенно дает величину  $\Delta H$ . Подобное приближение не всегда справедливо, но во многих случаях оно вполне приемлемо. Но даже если оно не выполняется, вполне разумно ожидать, что энтропийный член будет один и тот же в одинаковых растворах. Это позволяет коррелировать потенциалы в пределах ряда полуэлектродов и таким образом рассматривать влияние на потенциал различных составляющих цикл Борна—Габер.

Так как электродный потенциал измеряется относительно стандартного водородного электрода, этот потенциал связан с изменением свободной энергии реакции



Пренебрегая изменением энтропии, стандартный окислительный потенциал для полуэлектроды  $M/M_{\text{aq}}^{n+}$  можно представить в виде

$$M/M_{\text{aq}}^{n+} = \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{1}{2} nD_{H_2} + nI_H - nh_{H^{+}} \right) - (I_M + S_M - h_{M^{n+}}) \right]$$

Множитель  $1/n$  введен, поскольку стандартный потенциал относится к одноэлектронному изменению.

Если теперь использовать данные табл. 8-2, взяв соответствующие значения для водорода  $D_{H_2} = 4,48$  эВ,  $I_H = 13,60$  эВ,  $h_{H^{+}} = 11,18$  эВ, можно приближенно оценить окислительный потенциал для щелочных металлов. В качестве примера рассмотрим расчет для лития

$$E^{\circ}_{Li/Li_{\text{aq}}^{+}} = \left( \frac{1}{2} \cdot 4,48 + 13,60 - 11,18 \right) - (5,39 + 1,61 - 5,34) = 3,0 \text{ В}$$

Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальным значением, равным 3,045 В.

Из таблицы окислительных потенциалов, по данным Латимера, для цезия это значение равно 2,923 В. Были предложены и другие значения. Значение 3,08 В, приведенное в скобках в табл. 8-2, одно из них. Если принять более высокое значение, то выявится

Таблица 8-2. Энергетические параметры и окислительные потенциалы элементов группы I A ( $M \rightarrow M^+ + e^-$ )

Элемент	$I$ , эВ	$-h$ , эВ	$S$ , эВ	$E$ , В
Li	5,39	5,34	1,61	3,045
Na	5,14	4,21	1,13	2,714
K	4,34	3,34	0,93	2,925
Rb	4,18	3,04	0,89	2,925
Cs	3,89	2,74	0,82	2,923
				(3,08)

Таблица 8-3. Энергетические параметры и окислительные потенциалы элементов группы II A ( $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ )

Элемент	$I$ , эВ	$-h$ , эВ	$S$ , эВ	$E$ , В
Be	27,5	24,8	3,33	1,85
Mg	22,6	20,2	1,56	2,37
Ca	18,0	16,6	2,00	2,87
Sr	16,7	15,2	1,70	2,89
Ba	15,2	13,7	1,82	2,90

общая тенденция, наблюдаемая для всех щелочных металлов за исключением лития. На основании данных об энергии ионизации и энергии сублимации надо ожидать, что литий будет более слабым восстановителем по сравнению с другими щелочными металлами. Однако по значениям  $E^\circ$  литий наилучший восстановитель в этом ряду металлов. Аномальное поведение лития следует объяснить высокой энергией гидратации иона лития, обусловленной малым радиусом или, что более правильно, относительно высокой плотностью заряда. Эта точка зрения станет более обоснованной, если для остальных щелочных металлов вычислить значения  $E^\circ$ . Общая тенденция в изменении окислительного потенциала более четко проявляется у щелочноземельных металлов.

Рассматривая щелочные и щелочноземельные металлы, легко увидеть общую тенденцию в изменении окислительного потенциала. Это не должно удивлять, поскольку общую тенденцию изменения имеют величины, обуславливающие электродный потенциал. Можно также заметить определенную последовательность при переходе вдоль периода:

Na/Na <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	Mg/Mg <sub>aq</sub> <sup>2+</sup>	Al/Al <sub>aq</sub> <sup>3+</sup>
2,714 В	2,37 В	1,66 В
K/K <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	Ca/Ca <sub>aq</sub> <sup>2+</sup>	Sc/Sc <sub>aq</sub> <sup>3+</sup>
2,925 В	2,87 В	2,08 В
Rb/Rb <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	Sr/Sr <sub>aq</sub> <sup>2+</sup>	Y/Y <sub>aq</sub> <sup>3+</sup>
2,925 В	2,89 В	2,37 В
Cs/Cs <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	Ba/Ba <sub>aq</sub> <sup>2+</sup>	La/La <sub>aq</sub> <sup>3+</sup>
3,08 В	2,90 В	2,52 В

Уменьшение окислительных потенциалов вдоль периода объясняется увеличением энергии ионизации атомов с увеличением числа удаляемых электронов.

По приведенным данным можно обнаружить определенную последовательность в изменении окислительных потенциалов скандия, иттрия и лантана. Однако несмотря на все изложенное надо быть очень осторожным в высказывании о периодичности изменения потенциалов. Известно, что на окислительный потенциал оказывают влияние различные факторы, которые надо рассматривать индивидуально для каждого ряда. Например, весьма вероятно, что  $E^\circ$  для цезия равен 2,923 В, а не 3,08 В. Однако если принять значение 2,923 В, то нарушается общая тенденция изменения  $E^\circ$  для щелочных металлов. Еще более поучительным является общий характер изменения  $E^\circ$  для элементов группы III Б, как видно из данных табл. 8-4. В этих элементах также обнаружено последовательное изменение  $E^\circ$ , но обратное тому, которое найдено для элементов групп I А и II А. Дополнительно заметим, что из всех факторов, вносящих вклад в величину  $E^\circ$ , симбатно  $E^\circ$  изменяется лишь энергия сублимации. Но это слагаемое не так велико, чтобы определить тенденцию изменения  $E^\circ$ . Поэтому может оказаться, что закономерность в подобных тенденциях является случайной.

**Таблица 8-4. Энергетические параметры и окислительные потенциалы элементов группы III Б**

Элемент	$I$ , эВ	$-h$ , эВ	$S$ , эВ	$E^\circ_{\text{выч}}$ , В	$E^\circ_{\text{набл}}$ , В
Al	53,3	48,7	3,3	2,00	1,66
Ga	57,3	48,8	2,9	0,83	0,53
In	52,7	43,2	2,5	0,63	0,342
Tl	56,4	42,7	1,8	—0,53	—0,720

### Потенциал отдельного электрода

С помощью цикла Борна—Габера, который был использован для расчета значения окислительного потенциала, по-видимому, можно оценить потенциал отдельного электрода. Известно, что окисление всегда сопровождается восстановлением, поэтому гальваническая ячейка состоит из двух электродов. При этом потенциал измеряется обязательно относительно второго электрода. Проблема определения потенциала отдельного электрода, по существу, проблема нахождения активности отдельного иона. В последнем случае требование электронейтральности раствора не позволяет иметь какой-либо ион в растворе без наличия в то же самое время иона противоположного знака, т. е. приходится рассматривать общий эффект всех ионов, а не ионов одного типа.

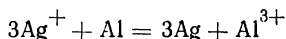
Обе эти проблемы неоднократно обсуждались, и в 1930 г. было показано, что они не могут быть решены термодинамическим путем. Тем не менее теоретические подходы оценки потенциала отдель-

ного электрода и активности ионов одного типа продолжали разрабатываться (см., например, работы Франка [8] и Оппенгейма [9]).

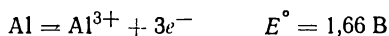
Было предложено много методов, с помощью которых можно оценить потенциал отдельного электрода и активность ионов одного типа. Абсолютный потенциал каломельного электрода был вычислен методом, описанным выше для определения  $E^\circ$ , но с дополнительным рассмотрением изменения энтропии ионов одного типа. Основная трудность такого расчета заключается в построении теоретической модели и подборе эмпирической кривой, которые позволяют достаточно точно оценить энергию гидратации и энтропийные члены отдельных ионов. Латимер, Питцер и Сланский [10] вычислили энергию гидратации ионов одного типа с помощью уравнения Борна (см. гл. 2); при этом оказалось необходимым определить радиус иона и распределение энергии гидратации между положительным и отрицательным ионами. Опираясь на модель гидратированного иона, авторы приняли радиус катиона равным ионному радиусу по Полингу  $+0,85 \text{ \AA}$ , т. е.  $r_+ = (r_{\text{кат}} + 0,85) \text{ \AA}$  (см. гл. 4). Функцию распределения энергии гидратации между положительным и отрицательным ионами в CsI подбирали таким образом, чтобы значения для обоих ионов легли на кривую Борна. Этот путь, вероятно, может дать правильное значение для энергии гидратации ионов одного типа, но не является термодинамически оправданным.

### Применение окислительных потенциалов

Мы видели, что если определены стандартные значения э. д. с. различных полуячеек, то эти полуячейки можно объединить и определить э. д. с. ячейки, или, что то же самое, термодинамическую тенденцию протекания суммарной реакции в том виде, как она написана. Объединяя полуячейки с определенными потенциалами, нет необходимости принимать во внимание число электронов, участвующих в реакции, поскольку потенциалы полуячеек обычно определяют в расчете на один электрон. Складывая потенциалы двух полуячеек, мы можем непосредственно использовать табличные значения потенциалов. Это всегда следует иметь в виду, если мы рассматриваем реакции в полуячейках, протекающие с участием разного числа электронов, как, например

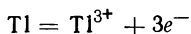


Реакциями в полуячейках будут:



Тогда суммарное значение потенциала  $E^\circ = 2,46 \text{ В}$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что если активность частиц равна единице при  $25^\circ \text{C}$ , то алюминий будет восстанавливать ион серебра.

Положение несколько меняется, если две реакции в полужайках при сложении дают третью реакцию в полужайке. Обычно необходимо рассчитать  $\Delta G$  для каждой реакции в полужайке, учитывая число электронов, принимающих участие в реакции. Затем эти величины нужно сложить. Так как необходимо рассчитать  $\Delta G$  для суммарной реакции в полужайке, можно вернуться обратно к э. д. с. полужайки. Например, рассмотрим реакцию в полужайке



Из таблицы окислительных потенциалов выписываем

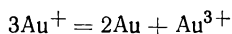


и

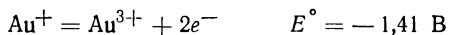


Подставляя эти значения в уравнение (8-17), получаем стандартные величины изменений изобарных потенциалов двух реакций, равные  $\Delta G^{\circ} = -1 \cdot (0,3363) F$  и  $\Delta G^{\circ} = -2 \cdot (-1,250) F = 2,50F$  соответственно. Складывая эти величины, находим, что  $\Delta G^{\circ}$  для реакции в полужайке  $\text{Tl} = \text{Tl}^{3+} + 3e^{-}$  равно  $(-0,3363 + 2,50) F$  или  $2,16F$ , откуда получаем значение  $-(2,16F/3F)$  или  $-0,720\text{ В}$  для  $E^{\circ}$ .

*Стабилизация окисленных состояний металлов.* Одним из важных применений потенциалов полужаек является предсказание относительных устойчивостей различных окисленных состояний данного элемента. В качестве примера такого расчета можно рассмотреть диспропорционирование золота со степенью окисления  $+I$ :



Напишем уравнения двух реакций в полужайках:



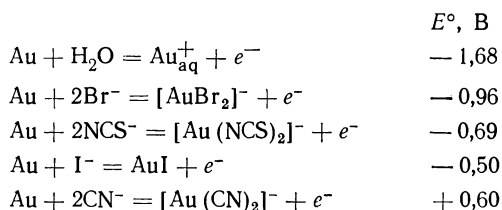
и



Это дает для общей реакции в ячейке положительную э. д. с., равную  $0,27\text{ В}$ , и поэтому можно ожидать, что золото со степенью окисления  $+I$  будет диспропорционировать на золото со степенью окисления  $0$  и на золото со степенью окисления  $+III$ , если активность всех компонентов равна единице.

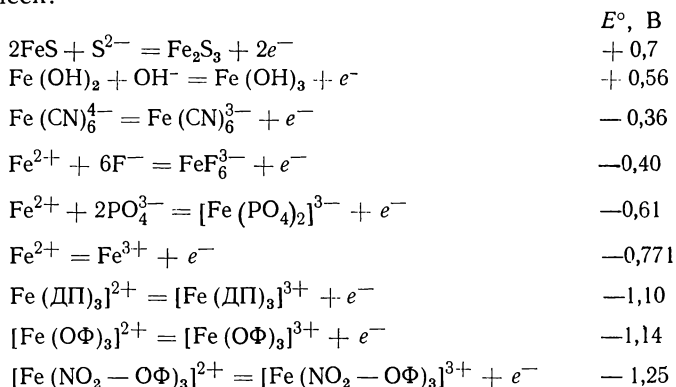
Следует отметить, что в каждом из до сих пор написанных уравнений реакций и тех, которые еще будут приведены, все ионные компоненты обозначены так, как если бы в реакциях принимали участие простые ионы. Это, конечно, не соответствует действительности, так как все ионы в водном растворе в определенной степени гидратированы. Поэтому каждый ион можно рассматривать как окруженный определенным числом молекул воды, определяющимся силой связи и кратчайшим расстоянием, которое

зависит от размера, заряда и электронной природы иона. Имея это в виду, интересно отметить, что стандартный потенциал для каждой реакции в рассмотренных полуреакциях может быть изменен переменной окружения атома золота со степенью окисления +I, т. е. заменой молекул воды, которые окружают ион металла, другими молекулами или ионами. Мы можем проиллюстрировать влияние окружения центрального атома на примере ионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{CN}^-$  в отношении стандартных потенциалов следующих полуреакций:



Заметим, что указанные ионы по-разному влияют на устойчивость золота со степенью окисления +I к восстановлению, причем ион  $\text{CN}^-$  дает наибольшее увеличение устойчивости. Это один из примеров стабилизации по отношению к восстановлению окисленных состояний металлов при помощи образования или нерастворимых соединений, или комплексных ионов, которые более устойчивы, чем простой гидратированный ион.

В качестве примера стабилизации данного окисленного состояния металла по отношению к окислению мы можем рассмотреть систему  $\text{Fe}^{2+} \text{—} \text{Fe}^{3+}$ , для которой известны потенциалы следующих полуреакций:

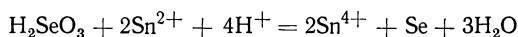


(где ДП — дипиридил; ОФ — *o*-фенантролин;  $\text{NO}_2 - \text{ОФ}$  — нитро-*o*-фенантролин).

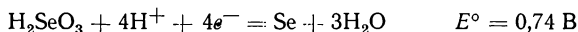
Из приведенных значений можно сделать вывод о том, что сульфид-, гидроксил-, цианид-, фторид- и *o*-фосфатионы стабилизируют  $\text{Fe}^{3+}$  по отношению к восстановлению в большей степени, чем вода. Аналогично органические лиганды стабилизируют  $\text{Fe}^{2+}$  по отношению к окислению в большей степени, чем вода.

Известно много примеров стабилизации определенных степеней окисления многовалентных металлов. Однако следует еще обратить внимание на то, что стандартные потенциалы характеризуют термодинамическую тенденцию протекания определенной реакции лишь тогда, когда все компоненты имеют активность, равную единице, а истинная скорость реакции определяется ее кинетикой. Так, хотя приведенные значения указывают на то, что  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  должен быть менее устойчив к окислению, чем гидратированный ион  $\text{Fe}^{2+}$ , цианидный комплекс имеет большую химическую устойчивость, что объясняется малой скоростью окисления в обычных условиях.

*Расчет констант равновесия с помощью потенциалов полужачек.* Отметим, что константа равновесия реакции  $K$  связана со стандартным потенциалом ячейки выражением (8-16). Для расчета константы равновесия рассмотрим восстановление селенистой кислоты хлористым оловом. Суммарную реакцию можно представить в виде



и затем разделить на две реакции



и

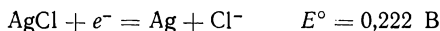


откуда э. д. с. ячейки  $E^\circ = +0,59 \text{ В}$ . Решая уравнение (8-16) относительно  $\lg K$ , мы получим для  $25^\circ \text{C}$

$$\lg K = \frac{nE^\circ}{0,059} = \frac{(4)(0,59)}{0,059} = 40$$

или  $K = 10^{40}$ .

Таким же общепринятым методом можно рассчитывать растворимость сравнительно малорастворимых соединений. Например, растворимость хлорида серебра может быть определена из рассмотрения реакции  $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ , разделенной на две реакции в полужайках



и



Э. д. с. ячейки, в которой протекают эти две реакции, равна  $E^\circ = -0,577 \text{ В}$ , а  $\lg K$  при  $25^\circ \text{C}$  можно определить по следующему уравнению:

$$\lg K = \frac{(1)(-0,577)}{0,059} = -9,78$$

или  $K = 10^{-9,78} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ .

В растворах с таким разбавлением можно заменять концентрации на активности, и поэтому для растворимости хлорида серебра в водном растворе, имеющем малую ионную силу, приведенный расчет дает непосредственно результат.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. Под ред. А. Ф. Капустинского. М., Издательский, 1952, 628 с.
2. Льюис Г. Н., Рэндалл М. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. и с доп. П. А. Ребиндера. Л., Химтеоретиздат, 1936, 532 с.
3. Lingane J. J. *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1953.
4. Anson F. C. *J. Chem. Ed.*, 1959, v. 36, p. 394.
5. Christiansen J. A., Pourbiax M. Conventions Concerning the Signs of Electromotive Forces and Electrode Potentials, *Comptes Rendus of the 17th Conference of the IUPAC*, Maison de la Chimie, Paris, 1954.
6. Licht T. S., Bethune A. J. *J. Chem. Ed.*, 1957, v. 34, p. 433.
7. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. К. В. Астахова. М., Издательский, 1954, 400 с.
8. Frank H. S. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1554.
9. Oppenheim I., *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 2959.
10. Latimer W. M., Pitzer K. S., Slansky C. *J. Chem. Phys.*, 1939, v. 7, p. 108.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Monk C. B. *Electrolytic Dissociation*. Academic Press, Inc., New York, 1961.
- Lewis G., Randall M. *Thermodynamics*. 2nd ed., McGraw—Hill, Inc., New York, 1961.
- MacInnes D. *The Principles of Electrochemistry*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939.
- Kleinberg J., Argersinger W. Jr. Griswold E. *Inorganic Chemistry*. D. C. Heath and Company, Boston, 1960.
- Делакс П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Мир», 1967. 351 с.
- Скарчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М., Госхимиздат, 1963. 608 с.

## ЗАДАЧИ

1. Используя данные, приведенные Линхартом, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, v. 41, p. 1175, для цепи



Моляльная концентрация, $m$	0,04826	0,00965	0,004826	0,00100	0,000483	0,000242	0,000136
$E_{\text{исп}}$	0,3874	0,4658	0,5002	0,5791	0,6161	0,6514	0,6805

а) получить значение  $E^\circ$  прямой экстраполяцией данных методом Льюиса и Рэнделла;

б) преобразовав уравнение Нернста и применив предельный закон Дебая—Хюккеля —  $\lg \gamma_{\pm} = A \sqrt{m}$ , вычислить  $E^\circ$  путем экстраполяции.

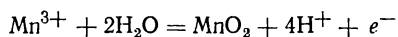
2. По данным задачи 1 определить коэффициент активности для HCl для каждой концентрации.

3. Рассмотрев члены, составляющие величину  $E^\circ$ , и способ их оценки, сделать заключение, почему термодинамически невоз-

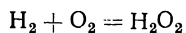


можно оценить независимо коэффициент активности катиона и аниона.

4. Определить стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуячейки



5. Вычислить константу равновесия при 25 °С для реакции



6. Используя стандартные электродные потенциалы, предсказать, какие реакции будут осуществляться, если:

- а) кислый раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  добавлен к  $\text{MnO}_2$ ;
- б)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  добавлен к раствору  $\text{KI}$ ;
- в)  $\text{VO}_2^+$  добавлен к раствору, содержащему  $\text{Sn}^{2+}$ ;
- г)  $\text{Zn}$  добавлен к раствору  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

---

## КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

---

Представление о кислотах как о своеобразном типе соединений существовало еще до того, как Роберт Бойль впервые систематизировал их свойства. И все же после трех столетий работы с кислотами еще нет единого определения понятия «кислота» и единой интерпретации их свойств.

Первые представления о кислоте основывались на опыте. Наличие определенных свойств, характерных только для этого типа веществ, привело к выделению кислот в особую группу. Еще очень давно было замечено, что некоторые «земли», вроде известняка, вскипают при взаимодействии с некоторыми жидкостями, в первую очередь с уксусом, а разбавленные растворы этих жидкостей имеют кислый вкус. Именно за последнее свойство подобные вещества получили название кислоты (*acid* от латинского *acetum* — уксус). В конце семнадцатого века были найдены другие свойства, которые также присущи этому классу соединений: хорошая растворяющая способность и действие на некоторые растительные красители.

Так же давно было установлено существование и другого класса соединений, обладающих свойствами, совершенно противоположными свойствам кислот. Эти вещества первоначально добывали из золы различных растений, и поэтому их называли щелочами (*alkali* — от арабского названия растительной золы). Как и кислоты, щелочи можно было узнать по специфическим свойствам: способности растворять серу и масла, изменять цвет некоторых растительных красителей с красного на синий и главное — нейтрализовать действие кислоты.

Для того чтобы определить, является ли данное вещество кислотой или щелочью, необходимо было выявить их наиболее резко различающиеся свойства. Именно это принял за основу Бойль, когда признал характерными свойствами кислоты растворяющее действие на многие вещества, способность осаждать серу из ее раствора в щелочи и способность вызывать изменение цвета некоторых растительных красителей с синего на красный.

В 1744 г. Руэлл расширил представление о щелочи, рассмотрев более широкий класс соединений, известных теперь как *основания*. Руэлл считал, что соль получается при соединении кис-

лоты с основанием и что поэтому основание надо определять как вещество, образующее с кислотой соль. Согласно Руэллу, в группу веществ, называемых основаниями, входят щелочи, щелочные земли, равноценные щелочам, металлы и некоторые масла.

### ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

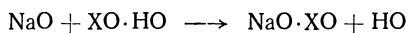
Первое отступление от чисто экспериментального определения кислот появилось в результате работ Лавуазье по окислению. Лавуазье заметил, что многие из самых обычных кислот образуются в результате соединения кислорода с неметаллами, такими, как, например, сера и фосфор. Это привело ученого к выводу, что свойства, характерные для кислоты, следует приписать имеющемуся в ней кислороду. Такая точка зрения представляла собой первую попытку уяснить причины общих свойств кислот.

Теория Лавуазье была признана неверной после изучения муриевой кислоты (*acidum muriaticum*, HCl). По всем опытным данным не могло быть сомнения, что соляная кислота действительно кислота. Поэтому, согласно Лавуазье, она должна, как всякая кислота, содержать кислород. В то время кислоту считали окисью неметалла и соединение, которому теперь придают формулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , рассматривали как кислоту с кристаллизационной водой. Подобно этому соляную кислоту изображали как  $\text{ХО} \cdot \text{НО}$ , где  $\text{ХО}$  — обозначение безводной кислоты, а  $\text{НО}$  — формула кристаллизационной воды, написанная так, как ее тогда писали. Такая формула соляной кислоты, казалось, получала подтверждение при рассмотрении реакции нейтрализации.

В то время уравнение реакции серной кислоты с известью писали так



Аналогичная реакция для соляной кислоты должна быть



Как при нейтрализации серной кислоты, так и при нейтрализации соляной кислоты образовались соль и вода. Поэтому можно предположить, что обе кислоты похожи, поскольку они обе содержат так называемую кристаллизационную воду. Следовательно, если можно получить безводную форму серной кислоты, то можно получить и безводную форму соляной кислоты. Однако все попытки осуществить это приводили к получению вещества, которое считали гидратированной формой, или вещества, не содержащего кислород.

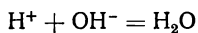
Хемфри Дэви проделал много опытов, стараясь показать, что соляная кислота содержит кислород, требуемый теорией Лавуазье, но все они кончались неудачей. Наконец Дэви решил, что в соляной кислоте нет кислорода, но что она содержит дефлогистированную соляную кислоту—газ, открытый Шееле. Дэви считал, что это элемент в свободном виде и назвал его хлором. Вскоре

после того, как Дэви доказал отсутствие кислорода в соляной кислоте, он решил, что кислотность не может быть приписана одному элементу (например, кислороду), но должна быть следствием определенной группировки разных веществ. Однако в 1816 г. он высказал мысль, что носителем кислотных свойств является водород. Это высказывание не получило немедленного признания. В частности, Гей-Люссак не был убежден, что в соляной кислоте нет кислорода, пока он сам не доказал отсутствие кислорода в кислотах  $\text{HI}$  и  $\text{HCN}$ . Все же, не порывая с теорией Лавуазье, Гей-Люссак предложил те кислоты, которые не содержат кислород, отнести к новому классу соединений под названием бескислородные кислоты. Эта точка зрения существовала недолго и была отвергнута, когда Либих доказал, что гораздо проще рассматривать кислоты как соединения, содержащие водород, который может быть замещен на металл. Это позволило объединить в одну группу все известные в то время кислоты.

### Теория Аррениуса

Как уже было сказано, до теории электролитической диссоциации Аррениуса, появившейся в период 1880—1890 гг., кислоты классифицировали или по наблюдаемым свойствам, или по наличию некоторого элемента, обуславливающего кислотные свойства, например водорода. Эти два подхода не были независимыми; поиски элемента, несущего кислотные свойства, были в то же время поисками источника особых свойств класса соединений, называемых кислотами. Действительно, кислородная теория Лавуазье была отставлена, так как не давала полного совпадения с опытом, а последующая теория Дэви была приемлема только потому, что все вещества, которые тогда можно было по их свойствам отнести к кислотам, содержали водород, способный замещаться на металл. Поиски элемента — носителя кислотности для объяснения кислотных свойств представляли собой несколько грубую, первую попытку создать модель кислоты. Предложенная модель мало давала для понимания кислотных свойств и не имела никакого значения для количественных расчетов. Но в то время так мало знали о растворах, что большего трудно было и ожидать.

Дорога к познанию кислот была открыта теорией электролитической диссоциации Аррениуса. Новое представление о процессе ионизации позволило Аррениусу создать модель кислоты, которая была первым приближением к современным взглядам на кислоты и основания. Согласно модели Аррениуса, *кислота есть всякое водородсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы водорода, а основание есть всякое гидроксилсодержащее соединение, которое в водном растворе образует ионы гидроксидов*. Процесс нейтрализации кислоты основанием изображался посредством реакции



Благодаря теории Аррениуса стали понятны многие стороны поведения кислот и оснований и впервые были найдены количественные соотношения. Так, стала понятной постоянная теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Так как реакция нейтрализации заключается только в соединении ионов водорода с ионами гидроксила, то и следует ожидать приблизительно постоянной мольную теплоту нейтрализации. Теория Аррениуса позволяет количественно определить силы кислот и оснований посредством количественной оценки равновесного отношения

$$K = (a_{H^+} \cdot a_{A^-}) / a_{HA} \quad (9-1)$$

Одним из наиболее важных доказательств соответствия модели Аррениуса с опытом оказались каталитические свойства кислот. То, что кислоты обладают каталитическими свойствами, было найдено давно, но только теория электролитической диссоциации связала эти свойства с концентрацией ионов водорода. Вследствие большей подвижности ионов водорода по сравнению с подвижностью различных анионов изменение электропроводности раствора должно быть аналогичным изменению каталитической активности раствора, если действительно ион водорода является причиной каталитических свойств. Один из наиболее выдающихся примеров такого соответствия, найденный Гольдшмидтом, показан в табл. 9-1, в которой сравниваются относительная электропроводность и каталитическое действие ряда кислот в безводном этаноле. Несмотря на очевидный успех теории Аррениуса, все же скоро обнаружили и ее недостатки. Вполне естественно, что недостатком этой теории оказалась ее ограниченность. Теория применима только к водным растворам. Конечно, большая часть химических реакций происходит в водных растворах, но существуют и другие растворители, применение которых также имеет большое значение. В то время особенно важным неводным растворителем был жидкий аммиак. Было существенно и то, что эти понятия исключались также для реакций в газовой фазе, где вообще нет растворителя. Другая слабая сторона теории состояла в ограничении понятия «основание» соединениями, содержащими гидроксильные группы.

*Таблица 9-1. Каталитическое действие различных кислот в безводном этаноле*

Кислота	Электропроводность, относительные единицы	Каталитическое действие на этерификацию муравьиной кислоты
Хлористоводородная	100	100
Пикриновая	10,4	10,3
Трихлоруксусная	1,00	1,04
Трихлормасляная	0,35	0,30
Дихлоруксусная	0,22	0,18

Хотя химики и пришли к мысли, что кислоты — это соединения, содержащие водород, они еще не были убеждены в том, что основания должны содержать гидроксильные группы. Было известно, что многие органические соединения, а также аммиак проявляют в реакциях основные свойства, но гидроксильных групп не содержат и игнорировать это было трудно. По аналогии, если бы в то время были известны вещества с кислотными свойствами, но не содержащие водорода, нельзя было бы ограничивать понятие кислоты веществами, содержащими водород. Но этого не было, и водородная концепция кислоты была подкреплена теорией Аррениуса.

### Протонная теория

Наибольший успех водородная концепция кислоты приобрела в 1923 г., когда Бренстед [1] в Дании и Лоури [2] в Англии независимо друг от друга предложили считать, что *кислота — это вещество, стремящееся отдать протоны, а основание — вещество, стремящееся присоединять протоны.*

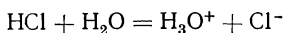
Определение понятия «основание» с позиций протонной теории сильно отличается от определения, которое дает теория Аррениуса. В то время как модель Аррениуса ограничивает понятие «основание» соединениями, имеющими гидроксильные группы и образующими в водном растворе ионы гидроксила, согласно протонной теории, не требуется ни особого типа ионов, ни особого растворителя. Гидроксилсодержащие вещества остаются основаниями, но основаниями являются и такие вещества, как пиридин, аммиак и многие другие молекулы и ионы.

Водородсодержащие соединения, дающие в растворе ионы водорода, остаются кислотами и в соответствии с протонной теорией. Протонная концепция кислоты не так сильно отличается от концепции Аррениуса. Наибольшее различие состоит в том, что, по Бренстеду, кислота сохраняет свои свойства и в присутствии, и в отсутствие растворителя. Так,  $\text{HCl}$  есть кислота вследствие того, что она может отдать ион водорода, а не потому, что она отдает его в водном растворе.

Следовательно, ограничения кислотно-основных реакций водной средой больше нет, и такие реакции возможны в любой среде и в отсутствие среды. При протонной трактовке область кислотно-основных реакций сильно расширяется и соответственно исключаются многие недостатки, присущие теории Аррениуса.

Согласно протонной теории, реакцию между кислотой и основанием можно рассматривать как «борьбу» за протон между двумя основаниями. При диссоциации  $\text{HCl}$  как кислоты образующиеся ионы хлора являются основанием, так как они могут присоединить протоны. Такую кислотно-основную пару называют сопряженной парой, а ионы хлора — основанием, сопряженным кис-

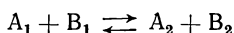
лоте HCl. Чтобы кислота могла отдать протоны, необходимо присутствие основания, принимающего протоны. В случае простой ионизации кислоты роль основания играет растворитель, например:



Здесь молекула  $\text{H}_2\text{O}$  принимает протон от молекулы HCl, и поэтому вода является основанием. Обратный процесс заключается во взаимодействии иона хлора с ионом гидроксония. В данной реакции процесс на 100% идет вправо, и, очевидно, ион хлора намного более слабое основание, чем вода. В общем, можно сказать, что основание, сопряженное сильной кислоте, будет слабым основанием, а основание, сопряженное слабой кислоте, будет сильным основанием.

В водном растворе HCl вода действовала как основание, но это не всегда так. Если растворенное вещество более основное, чем вода, то она сама отдает свой протон и становится кислотой. Поэтому можно сказать, что вода — амфотерный растворитель. Действительно, кислотность и основность определенного вещества изменяются в зависимости от основности или кислотности среды, в которую оно помещено. По отношению к достаточно сильной кислоте, например такой, как хлорная, даже азотная кислота ведет себя как основание.

Относительная сила кислот и оснований по протонной теории может быть определена почти так же, как и по теории Аррениуса, хотя имеет несколько иное значение. Если выразить в общем виде кислотно-основную реакцию



то термодинамическая константа равновесия будет

$$K' = (a_{\text{A}_2} \cdot a_{\text{B}_2}) / (a_{\text{A}_1} \cdot a_{\text{B}_1}) \quad (9-2)$$

Это выражение дает относительную кислотность кислоты  $\text{A}_1$  по отношению к основанию  $\text{B}_1$ . Обычно это основание — растворитель, такой, как вода, но не обязательно. Для воды сила кислоты HA может быть выражена через константу ионизации

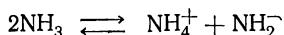
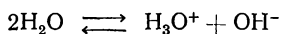
$$K = K' a_{\text{H}_2\text{O}} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}) / a_{\text{HA}} \quad (9-3)$$

такую же, как и по теории Аррениуса.

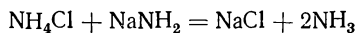
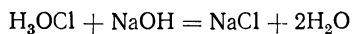
Исключительный успех протонной теории в объяснении кислотно-основных систем мог вызвать стремление забыть прежние критерии определения кислот и оснований. Однако если теория правильна, она должна полностью согласовываться с опытными данными. Если кислотно-основной характер действительно обусловлен протоном, то все кислотно-основные реакции можно объяснить с позиций этой теории. В случае, когда есть такие кислотно-основные реакции, которые не соответствуют этой теории, придется допустить, что представления Бренстеда—Лоури не полны, и следует разработать новые концепции.

## Теория сольво-систем

Одной из слабых сторон модели Аррениуса кислотно-основных систем было неправильное ограничение кислотно-основных реакций водными растворами. Это очень скоро привело к противоречиям, например при изучении растворов в жидком аммиаке. Опыт показал сходство между кислотно-основными реакциями в водной среде и некоторыми реакциями в жидком аммиаке. Диссоциацию воды с образованием ионов гидроксония и гидроксила можно сравнить с аналогичной автоионизацией аммиака с образованием иона аммония и амид-иона:



Обычная реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием протекает одинаково как в водном растворе, так и в жидком аммиаке. Это видно из уравнений реакций

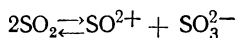


кислота + основание  $\longrightarrow$  соль + растворитель.

Подобные реакции, характерные для большого числа реакций кислотно-основного типа, впервые были изучены Франклином [3] в конце XIX столетия.

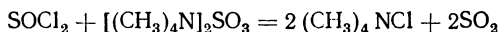
Аммоно- и аква-системы кислот и оснований формально очень похожи. Это становится очевидным, если рассматривать ион аммония и ион гидроксония как сольватированный протон. Хотя исторически теория сольво-систем для кислотно-основного взаимодействия существовала до протонной теории, все же последняя будет удовлетворительна только для протонных растворителей и непригодна для непротонных растворителей. Изучение таких растворителей, как  $\text{COCl}_2$ ;  $\text{SeOCl}_2$  и  $\text{SO}_2$ , показало, что взаимодействия кислотно-основного типа можно наблюдать и в таких системах, в которых протон совсем не участвует. Было предложено много разных теорий [4, 5], в которых делались попытки применить кислотно-основные представления к процессам в разных непротонных растворителях. Пользуясь определением Кэди и Элсей, можно сказать, что *кислота есть растворимое вещество, способное или прямой диссоциацией или посредством реакции с растворителем образовать катион, характерный для растворителя; основание есть растворимое вещество, которое путем диссоциации или взаимодействия с растворителем дает анион, характерный для растворителя.*

Разберем, например, растворитель  $\text{SO}_2$ . Его характеризуют катион и анион





Так же, как и по теории Аррениуса, в сольво-системах продуктами нейтрализации должны быть соли и растворитель. Следовательно, реакция нейтрализации в таком растворителе может произойти при взаимодействии веществ, которые дают те же ионы. Ими, например, могут быть  $\text{SOCl}_2$  — кислота и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$  — основание:



В табл. 9-2 приведены примеры типовых реакций нейтрализации для разных растворителей вместе с характерными катионами и анионами.

Таблица 9-2. Реакция нейтрализации в различных растворителях

Растворитель	Катион	Анион	Реакция нейтрализации
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$	$\text{OH}^-$	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+(\text{H}^+)$	$\text{NH}_2^-$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{H}^+)$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{HCl} + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{NaCl} + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
$\text{SO}_2$	$\text{SO}^2+$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SOCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{SO}_2$

Конечно, теория сольво-систем может быть распространена на область кислотно-основных реакций в ранее неизвестных системах, но она исключает большой раздел типичных кислотно-основных реакций, которые могут быть рассмотрены только в свете протонной теории, и поэтому она никак не может заменить последнюю. По существу теория сольво-систем мало отличается от ряда моделей Аррениуса в применении к отдельным растворителям. Следовательно, все недостатки теории Аррениуса, кроме ограничения кислотно-основных реакций водными растворами, можно отнести и к теории сольво-систем. Тем не менее нельзя не видеть необходимости создания такой теории кислот и оснований, которая была бы достаточно общей, чтобы включать в себя все возможные системы.

### Теория Льюиса

В том же году, когда была опубликована теория Бренстеда—Лоури, Льюис [6] подошел к проблеме с такой стороны, что стало возможным объединение всех существующих кислотно-основных теорий. Льюис предложил следующие четыре критерия, необходимые и достаточные для классификации кислот и оснований:

1) «если кислота и основание могут взаимодействовать, то процесс взаимодействия или нейтрализации протекает быстро»;

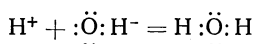
2) «кислота или основание вытесняет более слабую кислоту или основание из их соединений»;

3) «кислоты и основания можно титровать одно другим в присутствии окрашенных веществ, называемых индикаторами»;

4) «кислоты и основания играют очень важную роль в ускорении химических процессов вследствие своего каталитического действия».

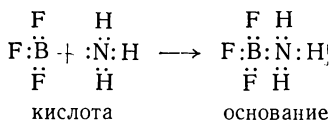
Делая шаг вперед, Льюис связал эти характерные свойства с электронной структурой кислоты или основания и механизмом образования координационной ковалентной связи. По его определению, основание — такое соединение, которое способно предоставить пару электронов для образования ковалентной связи, а кислота — такое соединение, которое способно принять пару электронов с образованием ковалентной связи. Таким образом, при нейтрализации образуется ковалентная связь.

Например, в реакции



ион водорода способен присоединиться к паре электронов и поэтому является кислотой, тогда как  $\text{OH}^-$  имеет свободную электронную пару для образования ковалентной связи и является основанием.

Хотя основаниями могут быть молекулы или ионы разных соединений, они все имеют одно общее главное свойство: наличие пары электронов, пригодной для образования ковалентной связи. Точно так же главным свойством кислоты является наличие у молекулы или иона пустой орбитали для присоединения пары электронов; ион водорода обладает этим свойством. Однако этим свойством обладает не только ион водорода, и поэтому можно ожидать, что и другие вещества, обладающие этим же свойством, будут вести себя как кислоты. Как видно, Льюис приписывает кислотность какому-нибудь соединению в силу его определенного электронного строения. Это станет ясно, если рассмотреть электронное строение для кислотно-основной реакции по Льюису:



Отнесение такой реакции к типу кислотно-основных реакций может показаться странным с позиций протонной теории. Но было установлено, что кислотно-основные реакции Льюиса такого типа действительно могут быть проведены до конца в присутствии окрашенного индикатора так же, как титрование протонных кислот. Необычными кислотно-основными реакциями по Льюису являются реакции образования координационных соединений. Примером может служить образование комплексного

аммиаката меди, в котором каждая молекула аммиака дает иону меди пару электронов, образуя комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Подобное расширение применения теории можно считать ее слабым местом. Однако это будет зависеть от собственного мнения исследователя о сущности кислотно-основных свойств. Если желательно иметь сравнительные данные, то следует признать, что теория Льюиса имеет определенную ценность при изучении координационных соединений. На рис. 9-1 показано соотношение между основностью координированных аминов и константой устойчивости соответствующих аминатов серебра. Теория Льюиса гораздо шире, чем все предшествующие теории, и дает более глубокое понимание механизма кислотно-основных реакций, но вместе с тем всеобщность этой теории является отрицательной стороной. Это показалось некоторым исследователям достаточно серьезным, и у теории Льюиса нашлись противники [7]. Наиболее слабое место этой теории — трактовка протонных кислот, таких, как  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Согласно теории Льюиса, кислота должна быть способна присоединять пару электронов с образованием ковалентных

связей, чего, конечно, не могут сделать протонные кислоты. Была сделана попытка преодолеть это затруднение косвенным путем. Предполагалось, что реакция между кислотой  $\text{HA}$  и основанием  $\text{B}$  начинается с возникновения водородной связи и получения промежуточного соединения  $\text{AH} \cdots \text{B}$ , которое потом разрушается с образованием конечных продуктов нейтрализации. Надо сказать, что необходимость такого сложного объяснения для самых известных кислот крайне сомнительна.

Еще более существенным недостатком этой теории является ее несостоятельность в решении вопроса о силе кислот. В то время как одно из преимуществ протонной теории заключается в возможности количественного определения относительной силы кислот и оснований, по теории Льюиса это вообще невозможно. Сила кислоты или основания, по Льюису, зависит от особенностей реакции. Это будет видно, если сравнить устойчивость комплексов двух положительных ионов различных металлов с одинаковыми лигандами. Так, фторидный комплекс бериллия значительно устойчивее, чем такой же комплекс меди, откуда следует, что двухвалентный бериллий более кислотен, чем двухвалентная медь. Но, с другой стороны, найдено, что комплекс меди с аминами более устойчив, чем такой же комплекс бериллия, т. е.

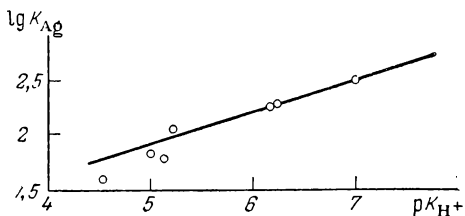


Рис. 9-1. Зависимость константы устойчивости серебряных комплексов с аминами (анилином, хинолином, гексаметилентетрамин, пиридином,  $\alpha$ -пиколином,  $\gamma$ -пиколином и 2,4-лутидином) от основности координированного амина.

оказывается, что двухвалентная медь более кислотна, чем двухвалентный бериллий. Это слабое звено является самым большим недостатком теории Льюиса.

Есть и другие противоречия в отношении образования соединений. Если рассматривать кислотно-основную реакцию как процесс возникновения координационной ковалентной связи, то образование комплексного иона  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  есть кислотно-основной процесс. Но с точки зрения феноменологических критериев Льюиса это не так, потому что скорость формирования комплекса мала, а должна быть большой.

Еще один пример, который ставит под сомнение ценность теории Льюиса, — это каталитическая способность кислот Льюиса. Оказалось, что в некоторых случаях кажущееся каталитическое действие кислот Льюиса было вызвано загрязнениями, приводившими к образованию ионов водорода [8]. И вообще было установлено, что реакции, на которые оказывают каталитическое действие кислоты Льюиса, не катализируются протонными кислотами. Это надо учитывать, так как Льюис считал каталитическое действие одним из четырех критериев кислотного характера. Недавно были найдены реакции, в которых кислоты Льюиса являлись лучшими катализаторами, чем протонные кислоты. Так, Белл и Скиннер [9] проводили каталитическую деполимеризацию паральдегида в эфире с помощью и кислот Льюиса, и протонных кислот. В общем кислоты Льюиса оказались лучшими катализаторами, чем протонные кислоты. Тем не менее Белл указывает, что эта реакция единственная в своем роде и что в ней требуется перераспределение электронов, а не перемещение атомов. Все же нет сомнения, что во многих реакциях кислоты Льюиса ведут себя как катализаторы.

### Теория Усановича

Чаще всего для объяснения кислотных и основных свойств пользуются теориями Льюиса и Бренстеда, однако есть еще много других теорий. Наиболее значительная из них положительно-отрицательная теория Усановича [10]. В ней *кислота* определяется как *вещество, способное отдавать катионы, соединяющиеся с анионами или электронами, или нейтрализующее основание с образованием соли*. *Основание* определяется как *вещество, способное отдавать анионы или электроны, соединяющиеся с катионами, или нейтрализующее кислоты с образованием соли*. Как видно, теория Усановича включает все предшествовавшие определения кислот и оснований, а также и окислительно-восстановительные реакции как особый класс кислотно-основных реакций. Определяя кислотный или основной характер вещества. Усанович обращает большое внимание на степень координационного насыщения центрального атома в соединении, а также учитывает влияние его положения в периодической системе. Если ко-

ординационно ненасыщен положительный ион, то он может проявить свои кислотные свойства, присоединив анион, а если координационно ненасыщен отрицательный ион, он проявляет основные свойства, присоединяя катион. Например, в двуокиси серы центральным атомом является сера, которая координационно ненасыщена. Поэтому она способна присоединить анион, например  $O^{2-}$ , тем самым проявляя кислотные свойства. Посредством таких качественных аргументов, а также общих закономерностей периодической системы теория Усановича может подвести под классификацию кислотно-основных большое число реакций.

В поддержку теории Усановича можно сказать, что она самая общая из всех предложенных до сих пор кислотно-основных теорий. Кроме того, она, по-видимому, удовлетворяет феноменологическим критериям Льюиса почти так же, как сама теория Льюиса. Принимая это во внимание, можно сказать, что теория Усановича может быть принята как законная теория кислот и оснований. С другой стороны, если принять теорию Усановича, то окажется, что можно все химические реакции отнести к разряду кислотно-основных. Зачем же в таком случае вводить новое название, а не называть их просто химическими реакциями? Есть и другие кислотно-основные теории, но они мало добавили к тем основным положениям, о которых уже было сказано. Донорно-акцепторные кислоты и основания Эберта—Конопика [11] добавляют к системе Усановича не больше чем новую номенклатуру, а теория Люкс—Флуда [12] о реакциях окислов может быть отнесена и к теории Льюиса, и к теории Усановича. Бьеррум [13] пытался примирить протонную теорию со взглядами Льюиса, предлагая определять кислоту как донор протона, а условные кислоты Льюиса называть антиоснованиями; это не дает ничего, кроме смены терминологии. Наконец, интересно заметить, что Малликен [14] разработал квантовомеханическую теорию кислот и оснований; она так же широка, как теория Усановича, но более сложна.

Различные теории кислот и оснований в своем роде полезны, в одном случае подходит одна теория, в другом — другая. Все зависит от того, какая теория окажется наиболее подходящей в данном случае.

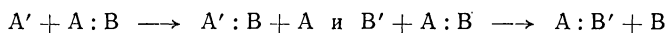
## ЖЕСТКИЕ И МЯГКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Определения, данные Льюисом для кислот и оснований, настолько широки, что не позволяют подчеркнуть специфическое свойство протонных кислот. Однако именно это свойство чрезвычайно полезно, в особенности если иметь в виду, что оно позволяет классифицировать все реакции на кислотно-основные и окислительно-восстановительные. Людер и Цуффанти [15] первые использовали теорию Льюиса для классификации химических реакций. На ее основе они предложили все реакции разделить

на три основных класса: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и свободнорадикальные. Позднее Пирсон [16] уменьшил число классов, считая свободнорадикальные реакции разновидностью окислительно-восстановительных реакций. С этой точки зрения он делит окислительно-восстановительные реакции на два типа: с переносом электронов и с переносом атома или группы атомов. Свободнорадикальную реакцию он причисляет к реакциям второго типа, которую можно представить в виде  $A^\cdot + B^\cdot \rightleftharpoons A^+ : B^-$ . Если принять классификацию, предложенную Пирсоном, то очевидно, что многие химические реакции можно трактовать с помощью представления о кислотности или основности реагирующих частиц.

### Сила льюисовых кислот и оснований

Ранее была отмечена несостоятельность теории Льюиса в установлении сравнительного порядка силы кислот и оснований. Это, конечно, является серьезным недостатком. В качестве подхода к решению этой проблемы можно рассматривать относительную силу кислот и оснований с помощью реакций



Если реакции протекают слева направо, то можно сказать, что для этих систем  $A'$  более сильная кислота, чем  $A$ , а  $B'$  более сильное основание, чем  $B$ . Относительная сила кислоты или основания затем может быть выражена с помощью относительной устойчивости кислотно-основных комплексов.

Соотношение между силой кислоты и основания и устойчивостью комплекса можно выразить следующим уравнением:

$$\lg K = S_A S_B \quad (9-4)$$

где  $S_A$  и  $S_B$  — относительные силы кислоты и основания соответственно, называемые, по Пирсону, *факторами силы*.

Оценив величины  $S_A$  и  $S_B$ , можно найти выражение для шкал кислотности и основности.

Эти представления пока еще не имеют веских доказательств. Очевидно, проблема более сложна, чем это предполагает уравнение (9-4), и на устойчивость кислотно-основного комплекса могут влиять и другие факторы, причем их вклад будет зависеть от особенностей соединяющихся частиц. Иными словами,  $S_A$  и  $S_B$  либо являются переменными величинами, либо, если они постоянные, в выражение равновесия входят и другие члены.

### Классификация льюисовых кислот и оснований

Несмотря на невозможность установления кислотно-основной шкалы, все же можно найти некоторые качественные соотношения. Арланд, Чатт и Дэвис [17] предложили разбить ионы металлов

на два класса: класс (а) и класс (б). Ионы металлов класса (а) образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, донорные атомы которых являются первыми элементами в каждой группе периодической таблицы. Ионы металлов класса (б) образуют наиболее устойчивые комплексы с наиболее тяжелыми членами данной группы. При этом наблюдаются следующие ряды устойчивости комплексов металлов класса (а) и (б) с неметаллами:

класс (а)  $N \gg P > As > Sb > Bi$

класс (б)  $N \ll P > As > Sb > Bi$

класс (а)  $O \gg S > Se > Te$

класс (б)  $O \ll S \sim Se \sim Te$

класс (а)  $F > Cl > Br > I$

класс (б)  $F < Cl < Br < I$

Ионы металлов класса (а) малы и трудно поляризуются, а ионы металлов класса (б), наоборот, имеют большой размер и легко поляризуются. Малые неполяризующиеся ионы металлов класса (а) стремятся соединиться с близкими по свойствам неметаллами, а большие, легко поляризующиеся ионы металлов класса (б) соединяются с неметаллами, характеризующимися аналогичными свойствами.

Пирсон обобщил эти факты и ввел изменение в терминологию, разделив кислоты и основания на *жесткие* и *мягкие* [16]. Под мягким основанием Пирсон понимал основание с большой поляризуемостью, малой электроотрицательностью, легкостью окисления донорного атома и с вакантными низкими по энергии орбиталями. Под жестким основанием он понимал основание с противоположными свойствами, т. е. донорный атом должен характеризоваться малой поляризуемостью, большой электроотрицательностью, трудно восстанавливаться и иметь вакантные орбитали высокой энергии. Акцепторному атому «мягкой» кислоты — металла класса (б), по Пирсону, «присущи одно или больше из следующих свойств: низкий или нулевой положительный заряд, большие размеры и несколько легко возбуждаемых внешних электронов». Акцепторный атом «жесткой» кислоты — металла класса (а) — имеет «малый размер, высокую положительную степень окисления и не имеет внешних электронов, легко возбуждаемых на высокие энергетические уровни».

Принцип, согласно которому можно рассматривать кислотно-основные реакции, прост: *«жесткая кислота предпочтительно координируется с жестким основанием и мягкая кислота предпочтительно координируется с мягким основанием»*. Таким образом, в реакции  $A_{ж}:B_1 + A_{м}:B_2 = A_{ж}:B_2 + A_{м}:B_1$   $B_1$  является более мягким основанием, чем  $B_2$ , если  $K > 1$ . По этому принципу в табл. 9-3 и 9-4 проведено деление на жесткие и мягкие кислоты и основания.

Таблица 9-3. Классификация кислот Льюиса \*  
(R — алкильная группа)

Жесткие	Мягкие
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Mn^{2+}$  $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ $Nd^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$ $Pu^{4+}$ , $Ce^{3+}$ , $Hf^{4+}$  $UO_2^{2+}$ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , $VO^{2+}$ , $MoO_3^{3+}$ $Be(CH_3)_2$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ $RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$  $RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $SO_3$ $I^{7+}$ , $I^{5+}$ , $Cl^{7+}$ , $Cr^{6+}$ $RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$ $HX$ (молекулы, связанные водородной связью)	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $Co(CN)_5^{2-}$ , $Pt^{4+}$ , $Te^{4+}$  $Tl^{3+}$ , $Tl(CH_3)_3$ , $BH_3$ , $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$ , $GaI_3$ , $InCl_3$ $RS^+$ , $PSe^+$ , $RTe^+$ $I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RO^+$  $I_2$ , $Br_2$ , $ICN$ и др. Тринитробензол и др. Хлоранилин, хиноны и др. Тетрацианоэтилен и др.  $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $N$ $M^0$ (атомы металлов) Металлы большого объема $CH_2$ , карбены
Промежуточные $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ , $NO^+$ , $Ru^{2+}$ , $Os^{2+}$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $GaH_3$	

\* Pearson R. G. Chem. in Britain, 1967, v. 3, p. 103.

Таблица 9-4. Классификация оснований Льюиса \*  
(R — алкильная группа)

Жесткие	Мягкие
$H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ $CH_3CO_2^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ $Cl^-$ , $CO_3^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ $NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$	$R_2S$ , $RSH$ , $RS^-$ $I^-$ , $SCN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ $R_3P$ , $R_3As$ , $(RO)_3P$ $CN^-$ , $RNC$ , $CO$ $C_2H_4$ , $C_6H_6$ $H^-$ , $R^-$
Промежуточные $C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N_3^-$ , $Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$	

\* Pearson R. G. Chem. in Britain, 1967, v. 3, p. 103.



Чтобы глубже понять этот принцип, обратимся к уравнению (9-4), в котором константа равновесия выражена через факторы силы  $S_A$  и  $S_B$ . Предположим, что устойчивость комплекса зависит не только от факторов силы, но и от добавочных слагаемых, которые называются *факторами мягкости*,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$ . Тогда

$$\lg K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (9-5)$$

Теперь, если оценить все четыре величины правой части уравнения, можно разработать шкалу относительной силы кислот и оснований Льюиса.

### **Факторы, определяющие мягкость или жесткость кислот и оснований**

На современном этапе развития химии концепция жесткости и мягкости кислот или оснований носит исключительно качественный характер. Однако эта концепция оказалась полезной для химиков, поэтому остановимся более подробно на факторах, обуславливающих жесткость или мягкость кислот и оснований. Прежде всего это природа связи между соединяющимися частицами. Можно заметить, что связь между жесткой кислотой и жестким основанием преимущественно ионная, а между мягкой кислотой и мягким основанием преимущественно ковалентная.

Отметим далее, что жесткая кислота имеет вакантные орбитали и поэтому может акцептировать  $\pi$ -электроны, а жесткое основание имеет заполненные внешние орбитали и может быть донором электронов. Обратная ситуация имеет место для мягких кислоты и основания.

Чатт [18] впервые обратил внимание на важность  $\pi$ -связи при объяснении классификации ионов металлов на классы (а) и (б). Однако, по-видимому, это положение справедливо и для кислот и оснований, не являющихся ионами металлов. Таким образом, способность к образованию  $\pi$ -связей является одним из критериев в обосновании этой концепции. Необходимо обратить внимание, что оба эти критерия отрицают возможность соединения жесткой кислоты и мягкого основания и, наоборот, мягкой кислоты и жесткого основания.

Помимо приведенных выше факторов существенный вклад в стабилизацию комплекса кислота — основание могут внести силы Ван-дер-Ваальса и дисперсионные силы Лондона. Последние, по-видимому, будут особенно велики, если обе группы обладают высокой поляризуемостью, т. е. при взаимодействии мягкой кислоты с мягким основанием.

### **Применение концепции**

Несмотря на то, что нельзя дать количественную оценку представлению о жестких и мягких кислотах и основаниях, эти представления все же часто используют для объяснения различ-

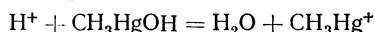
ных химических реакций и фактов. Так, с помощью этой концепции можно объяснить, почему  $\text{AgI}_2^-$  является устойчивым комплексом, а  $\text{AgF}_2^-$  — неустойчивым.

Далее, на основании представлений о мягких и жестких кислотах легко объяснить протекание химической реакции

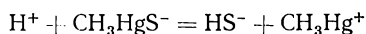


Мягкое основание  $\text{I}^-$  предпочтительно будет соединяться с мягкой кислотой  $\text{Cs}^+$ , а жесткое основание  $\text{F}^-$  с жесткой кислотой  $\text{Li}^+$ .

Выше было сформулировано правило, согласно которому мягкие кислоты будут реагировать с мягкими основаниями, а жесткие кислоты с жесткими основаниями. Однако это не означает, что комплексы мягкой кислоты с жестким основанием или жесткой кислоты с мягким основанием не могут существовать вообще. Скорее, это вопрос их относительной устойчивости, т. е., например, комплекс мягкой кислоты с жестким основанием может существовать, но будет менее устойчив, чем комплекс той же кислоты с мягким основанием. Хорошей иллюстрацией сказанному может служить пример, приведенный Шварценбахом. Ион  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  является мягкой кислотой, а  $\text{H}^+$  — жесткой; анион  $\text{S}^{2-}$  представляет собой мягкое основание, а  $\text{OH}^-$  — жесткое. Как  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , так и  $\text{H}^+$  образуют устойчивые комплексы с  $\text{OH}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ . Однако константы равновесия реакций:



$$K = 10^{6,3}$$



$$K = 10^{-8,4}$$

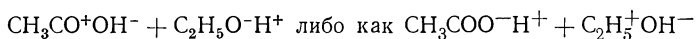
показывают, что мягкая кислота  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  предпочитает соединиться с мягким основанием  $\text{S}^{2-}$ , а жесткая кислота  $\text{H}^+$  — с жестким основанием  $\text{OH}^-$ .

Довольно распространен случай, когда несколько оснований координируются с одной кислотой Льюиса. Йоргенсен [19] отмечал, что данная кислота стремится координировать вокруг себя либо только жесткие, либо только мягкие основания. Это наглядно демонстрируют комплексы переходных металлов, например  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}^{3-}$  и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$ . В первом случае мягкие основания  $\text{CN}^-$  и  $\text{I}^-$ , а во втором случае жесткие  $\text{NH}_3$  и  $\text{F}^-$  стремятся объединиться вместе.

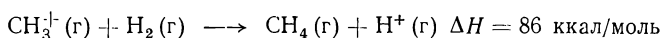
Выше приведено только несколько примеров использования представления о жестких и мягких кислотах и основаниях. Пирсон применил этот принцип ко многим другим химическим проблемам: катализу (атомы металлов, являющиеся мягкими кислотами, адсорбируют мягкие основания), растворимости (растворители, являющиеся жесткими основаниями, стремятся рас-

творить жесткие кислоты и наоборот, реакций электрофильного и нуклеофильного замещений.

Как видно, концепция жестких и мягких кислот и оснований заслуживает внимания и является очень полезной, поскольку с ее помощью можно рассматривать многие аспекты химических реакций. Но в то же время нельзя не заметить ее слабых сторон. В высшей мере качественный характер этой концепции заставляет усомниться, будет ли она в будущем нечто большим, чем чисто практическим правилом, и можно ли его применить для решения конкретных проблем в менее формальном виде. Разделение молекул на кислотные и основные фрагменты удобно для объяснения наблюдаемой реакции, но только в случае, если ее механизм известен. В противном случае встает вопрос, на какие же фрагменты нужно разбить молекулу. Наглядным примером может служить реакция уксусной кислоты и этилового спирта, которую можно рассматривать либо как



Наконец, возникает вопрос о взаимосвязи силы кислоты и основания и факторов мягкости. Исходно эти понятия были определены как независимые, т. е. концепция жестких и мягких кислот и оснований должна работать вне зависимости от значения силы кислоты или основания. Однако, по-видимому, это не всегда имеет место. Так, при комбинировании  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{H}^-$  как мягкой кислоты с мягким основанием реакция



должна была бы протекать слева направо. На самом же деле большая кислотность  $\text{H}^+$  по сравнению с  $\text{CH}_3^+$  обуславливает течение реакции в обратную сторону, т. е. для объяснения этой аномалии в протекании реакции оказалось необходимым использовать понятие силы кислоты.

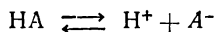
Вероятно, концепцией жестких и мягких оснований можно пользоваться только в том случае, если факторы  $S_A$  и  $S_B$  не определяют течения химического процесса. Возникает также вопрос, действительно ли  $S_A$  и  $S_B$  выражают силу кислоты и основания или же они представляют собой совершенно иное свойство, присущее данным кислоте и основанию.

Несмотря на все недочеты и нерешенные вопросы концепцию жесткости и мягкости подтвердили в последние годы достаточно серьезные исследования и от нее нельзя просто отказаться.

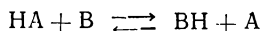
### СИЛА КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Для кислоты Льюиса нельзя определить относительную силу, а для протонной кислоты это можно сделать по ее способности отдавать протон. Количественно эта способность может быть

определена для равновесия



путем вычисления константы равновесия по уравнению (9-1). Прямое определение константы равновесия невозможно, так как ион водорода не может быть отдан, если нет основания, которое бы его приняло. Поэтому на практике необходимо рассматривать равновесие типа



где В — какое-нибудь вспомогательное основание.

Если выбрать сопряженную пару ВН—В как вспомогательные кислоту и основание, то по сравнению с этой парой можно измерить относительные кислотности для ряда кислот. Чаще всего в качестве В берут растворитель. Если растворитель — вода, то вспомогательная пара кислота — основание будет  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$  и, следовательно

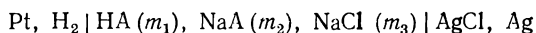
$$K' = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9-6)$$

Так как активность воды можно считать постоянной, ее величину можно ввести в константу равновесия и получить

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (9-7)$$

Для определения констант ионизации кислот разработаны разные методы. Простейший основывается на допущении, что в уравнении можно активности заменить концентрациями. Такое допущение дает в первом приближении хорошее значение константы ионизации, если измерение было выполнено для достаточно разбавленного раствора и растворитель имеет сравнительно большую диэлектрическую проницаемость.

Наиболее надежный метод определения термодинамической константы ионизации основан на измерении э. д. с. [20] с помощью ячейки типа



где HA — слабая кислота; NaA — ее натриевая соль.

Применение такой ячейки удобно, так как ее э. д. с. равна

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (9-8)$$

Константу ионизации для кислоты можно выразить

$$K = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}}} \quad (9-9)$$

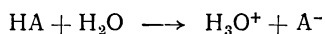
Решая уравнение (9-7) относительно  $m_{H^+}$  и подставляя полученное в уравнение (9-6), после преобразования получим

$$E - E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{HA} m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln K \quad (9-10)$$

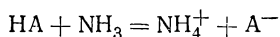
Если измерять э. д. с. в зависимости от ионной силы системы, то по мере приближения ионной силы к нулю правая часть уравнения приближается к  $[(-RT/F) \ln K]$ . Тогда, экстраполируя к бесконечному разбавлению, можно получить константу ионизации слабой кислоты.

### Нивелирующий эффект

При определении относительной силы сильных кислот, таких, как HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в водной среде константы ионизации получаются бесконечно большими, что обусловлено основностью воды. Если рассмотреть реакцию



то оказывается, что почти на 100% равновесие сдвигается вправо. Такое свойство растворителя называют *нивелирующим* эффектом и он будет тем больше, чем сильнее основные свойства применяемого растворителя. Это можно показать на примере степени ионизации кислот в жидком аммиаке. Бензойная кислота, очень мало ионизирующаяся в воде, диссоциирует в жидком аммиаке очень сильно, так как основные свойства аммиака достаточно велики, чтобы полностью сдвинуть вправо реакцию



Поэтому, если определять силу кислоты по величине  $pK$ , бензойная кислота в аммиаке будет сильной кислотой.

Однако нельзя сравнивать силу кислоты в одном растворителе с ее силой в другом растворителе и считать такую кислоту, как бензойная, сильной в любом растворителе. Тем не менее для определения относительной силы сильных кислот необходимо преодолеть нивелирующий эффект растворителя. Этого можно достигнуть или взяв более кислый растворитель, например уксусную или серную кислоту, или переходя к растворителю, не содержащему протонов, например бензолу. В принципе в обоих случаях должно происходить изменение силы кислот. Однако на практике применение обоих типов растворителей затруднено.

Можно было бы думать, что растворитель без протонов будет идеально подходить как среда для изучения относительной силы кислот и оснований, поскольку сам растворитель совершенно инертен и не может ни принимать, ни отдавать протоны. Подоб-

ные измерения были сделаны, но в толковании их результатов много неясного. Прежде всего, использование таких растворителей затруднено вследствие их малой диэлектрической проницаемости, которая обычно имеет значение 2 или 3. Поэтому заряженные частицы в таком растворе образуют ионные пары или даже более крупные ассоциаты. При таких условиях обычные методы определения силы кислоты становятся ненадежными и константа равновесия уже не имеет такого простого вида, как в растворителе с большой диэлектрической проницаемостью. Об относительной силе кислот и оснований в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью имеется очень мало данных.

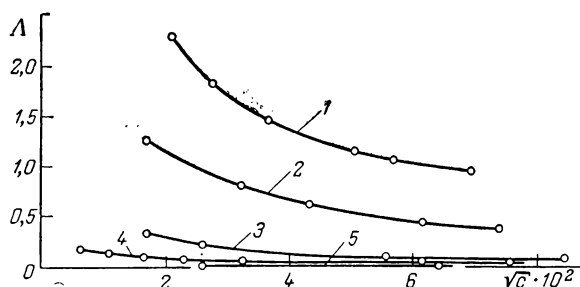
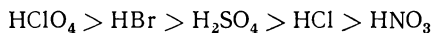


Рис. 9-2. Кривые электропроводности растворов неорганических кислот в безводной уксусной кислоте [21]:

1 —  $\text{HClO}_4$ ; 2 —  $\text{HBr}$ ; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 —  $\text{HCl}$ ; 5 —  $\text{HNO}_3$ .

Несмотря на то что с кислыми растворителями в некотором смысле так же трудно работать, как и с растворителями, не содержащими протонов, они имеют некоторые преимущества и были изучены гораздо лучше. Для уксусной кислоты проблема, связанная с малой диэлектрической проницаемостью, остается в силе, но другие кислые растворители имеют большие диэлектрические проницаемости. Это дает им заметное преимущество перед апротонными растворителями. К сожалению, оказалось, что многие из таких растворителей реагируют с растворенным веществом и образуют более сложные продукты, чем те, которые могли бы образоваться в результате простого переноса протона. Тем не менее в кислых растворителях была определена сила многих кислот и был найден порядок изменения силы для сильных минеральных кислот:



Этот порядок уменьшения силы кислот был определен Кольтоффом и Виллманом [21] посредством измерения их электропроводности в уксусной кислоте. По кривым электропроводности (рис. 9-2) можно видеть, что  $\text{HClO}_4$  значительно сильнее других

кислот. Интересно, что у всех кислот кривая электропроводности имеет вид, типичный для слабых электролитов. Это можно объяснить малой диэлектрической проницаемостью уксусной кислоты.

### Закономерности изменения силы кислот

Как и следовало ожидать, наблюдаются различные тенденции в изменении силы кислот, и было бы полезно понять ход этих изменений с позиций каких-либо основных понятий или теоретических представлений. Для разрешения этой задачи было сделано много попыток, но вследствие большой сложности изучаемых систем можно было получить только качественное совпадение с опытом.

### Сила бескислородных кислот

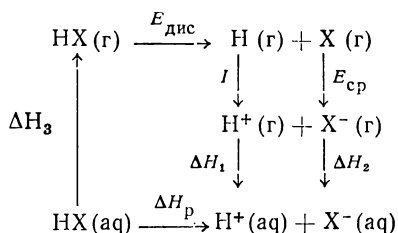
Бескислородные кислоты можно расположить в определенный ряд по их силе:

Кислота . . . . .	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{HF}$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}$
pK . . . . .	35	27	16	7	4	3	3	-7	-9	-10

Как видно из приведенных данных, можно проследить изменения от элемента к элементу и вдоль ряда периодической системы, и сверху вниз в группах. В первую очередь заметно большое усиление кислотности при переходе слева направо по ряду периодической системы. Объяснить это можно было бы электроотрицательностью неметаллов. Атом фтора более электроотрицателен, чем атом азота. В группе же кислотность увеличивается по мере уменьшения электроотрицательности неметалла. Например, в ряду  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  самая сильная кислота  $\text{HI}$ , а самая слабая —  $\text{HF}$ , т. е. изменение идет противоположно изменению электроотрицательности. Следовательно, хотя электроотрицательность некоторым образом связана с кислотностью, она не является единственным определяющим фактором.

Разрешение кажущейся аномалии в изменении относительной силы бескислородных кислот заключается в признании того, что кислотность в первую очередь связана с тем, насколько легко кислота отдает водородные ионы. Это происходит тем легче, чем больше дипольный момент молекулы, который увеличивается, с одной стороны, с ростом электроотрицательности, с другой стороны, — при ослаблении связи водород — неметалл. Энергия связи в галогеноводородах в газообразном состоянии при 0K изменяется от 135 ккал/моль для  $\text{HF}$  до 71,4 ккал/моль для  $\text{HI}$ . Это уменьшение прочности связи идет, как видно, параллельно увеличению кислотности. В ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  все отрицательные ионы почти одинакового размера и сила связи  $\text{H}-\text{X}$  не отличается так сильно, т. е. здесь превалирующую роль играет электроотрицательность неметалла.

Из таких общих соображений могут быть выведены полезные правила, но более глубокое понимание вопроса достигается на основании изучения процесса, равноценного процессу ионизации, при рассмотрении отдельно каждой его стадии. Если для каждой стадии можно определить величину энергии и энтропии, то, пользуясь термодинамическими расчетами, можно вычислить  $pK$  кислоты. Такой процесс-цикл имеет вид



где  $E_{\text{дис}}$  — энергия диссоциации газообразной молекулы  $\text{HX}$ ;  $I$  — энергия ионизации атома водорода;  $E_{\text{ср}}$  — сродство к электрону неметалла;  $\Delta H_p$  — энтальпия реакции; остальные  $\Delta H$  означают энтальпии гидратации.

Такой метод был вполне успешно применен к галогеноводородам [22]. Величина  $\Delta H_p$  может быть выражена посредством остальных величин цикла:

$$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_r$$

$$\text{где } \Delta H_r = E_{\text{дис}} + I - E_{\text{ср}}.$$

Все необходимые для расчета значения (в ккал/моль) указаны ниже:

Галогеноводород	HF	HCl	HBг	HI
$E_{\text{дис}}$	134,6	103,2	87,5	71,4
$E_{\text{ср}}$	82,2	87,3	82,0	75,7
$I$	315	315	315	315
$\Delta H_r$	367	331	321	311
$\Delta H_1 + \Delta H_2$	-381,9	-348,8	-340,7	-330,3
$\Delta H_3$	-11,5	-4,2	-5,0	-5,5
$\Delta S^\circ$	-20,8	-13,4	-9,1	-3,2

Величина  $-\Delta S^\circ$  определяется по уравнению

$$-\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{HX (aq)}} - (S^\circ_{\text{H}^+ \text{(aq)}} + S^\circ_{\text{X}^- \text{(aq)}}) \quad (9-11)$$

В оценке энтропийного члена приходится прибегать к приближению, но отклонение не превышает 2—3 э. е.

Когда найдены энтропия и энтальпия для ионизации кислоты  $\text{HX}$ , ее константа диссоциации может быть вычислена по уравнениям

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (9-12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (9-13)$$



Результаты этих расчетов (при 25 °C) приведены ниже:

Галогеноводо- род . . . . .	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_p^\circ$ . . . . .	—3	—13,7	—15,2	—14,1
$T\Delta S_p^\circ$	—6	—4	—3	—1
$\Delta G_p^\circ$	3	—10	—12	—13
$pK_{\text{выч}}$	2	—7	—9	—10
$pK_{\text{экс}}$	3	—7	—9	—10

Совпадение между вычисленными и найденными величинами  $pK$  поразительное. Это позволяет отнести с доверием к предложенному методу расчета по циклическому процессу и использовать его для теоретического обоснования изменения кислотных свойств бескислородных кислот.

### Сила неорганических кислородсодержащих кислот

На относительную силу неорганических кислородсодержащих кислот было обращено больше внимания, чем на силу бескислородных кислот. На опыте было найдено, что по величине  $pK$  эти кислоты можно разделить на четыре различные группы (табл. 9.5). Можно легко заметить, что кислоты одной и той же

Таблица 9-5. Деление на группы некоторых неорганических кислородсодержащих кислот по величине  $pK$

I группа $X(OH)_m$		II группа $XO(OH)_m$		III группа $XO_2(OH)_m$		IV группа $XO_3(OH)_m$	
кислота	$pK$	кислота	$pK$	кислота	$pK$	кислота	$pK$
Te(OH) <sub>6</sub>	(8,8)	PO(OH) <sub>3</sub>	2,1	SO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	(—3)	ClO <sub>3</sub> (OH)	(—10)
Ge(OH) <sub>4</sub>	8,6	HPO(OH) <sub>2</sub>	1,8	SeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	(—3)		
As(OH) <sub>3</sub>	9,2	H <sub>2</sub> PO(OH)	2,0	IO <sub>2</sub> (OH)	0,8		
Cl(OH)	7,2	AsO(OH) <sub>3</sub>	2,3	ClO <sub>2</sub> (OH)	—1		
Br(OH)	8,7	SO(OH) <sub>2</sub>	1,9	NO <sub>2</sub> (OH)	—1,4		
I(OH)	11,0	SeO(OH) <sub>2</sub>	2,6				
		TeO(OH) <sub>2</sub>	2,7				
		ClO(OH)	2,0				
		IO(OH) <sub>5</sub>	1,6				

группы имеют сходную структуру. В первой группе все кислородные атомы связаны с атомами водорода, т. е. они все образуют гидроксил. Ко второй группе относятся кислоты, в молекуле которых есть один негидроксильный атом кислорода, и в каждой следующей группе в молекуле кислоты прибавляется по одному такому атому кислорода. В соответствии с таким увеличением числа негидроксильных атомов кислорода происходит постоянное

увеличение кислотности. В то же время можно заметить, что число гидроксильных групп в молекуле мало или совсем не влияет на относительную кислотность. Поэтому можно сделать вывод, что определяющее значение для силы кислородсодержащей кислоты имеет негидроксильный кислород.

Из табл. 9-5 также видно, что при данной структуре сила кислоты уменьшается по мере увеличения размера центрального атома. Такой порядок изменения иллюстрируется примером  $\text{ClOH}$ ,  $\text{BrOH}$  и  $\text{IOH}$ , где  $pK$  имеет значения соответственно 7,2; 8,7 и 11,0. Эта закономерность была использована Картледжем при первых попытках найти зависимость между структурой кислоты и ее силой. Рассматривая кислоты и основания как гидроокиси соответственно неметаллов и металлов, Картледж показал, что решение — является ли гидроокись кислотой, основанием или амфотерным соединением — может быть принято на основании величины ионного потенциала  $\Phi$ , представляющего собой отношение заряда центрального иона к его радиусу. По Картледжу, если  $\sqrt{\Phi} < 2,2$ , гидроокись является основанием, при  $2,2 < \sqrt{\Phi} < 3,2$  гидроокись амфотерна, а при  $\sqrt{\Phi} > 3,2$  — это кислота.

Коссяков и Харкер [23] попытались пойти дальше простых соотношений между силой кислородсодержащих кислот и особенностями их структуры. Они считали, что процесс ионизации состоит из ряда ступеней, и, по существу, вычислили изменения свободной энергии для каждой ступени. Окончательное выражение для изменения свободной энергии, полученное Коссяковым и Харкером, имеет вид

$$\Delta G = \sum_i A_i - C + RT \ln (n_O/n_H) \quad (9-14)$$

где  $A_i$  — электростатическая работа, совершаемая при перемещении одного единственного иона;  $C$  — постоянная, характеризующая растворитель;  $n_O$  — число негидроксильных атомов кислорода в образующемся ионе;  $n_H$  — число перемещаемых атомов водорода молекулы кислоты.

Величина  $A_i$  может быть определена из классического выражения для электростатической энергии

$$A_i = \sum_j \frac{m_j e}{\epsilon} \left( \frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (9-15)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя;  $(r_i - r_j)$  — смещение протона относительно  $j$ -того атома в молекуле.

Формальный заряд  $j$ -того атома обозначен  $m_j$ ; он определяется по разности между номером группы периодической системы, в которой стоит элемент, и числом электронов в валентном уровне.

При определении формального заряда атома общая пара электронов считается за один электрон.

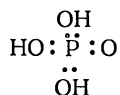
По методу Коссякова и Харкера, для определения константы ионизации кислоты необходимо вычислить величины  $\sum A_i$  и  $C$ , которые должны быть постоянными для всех кислородсодержащих кислот в данном растворителе.

Величина  $\sum A_i$  может быть определена, если известны углы между связями и длины связей в исследуемых молекулах; расчеты довольно трудоемкие. Если  $\sum A_i$  известна для какой-либо кислоты, то можно найти  $C$  по изменению свободной энергии, вычисленной на основании  $pK$ , определенной для этой кислоты на опыте. Для ортофосфорной кислоты Коссяков и Харкер использовали первую константу ионизации. По величине  $C$  они рассчитали константы ионизации и других кислородсодержащих кислот (еще для 26) и нашли, что в среднем отклонение вычисленных  $\lg K$  от найденных экспериментально не превышает 0,89.

Хотя результаты, полученные Коссяковым и Харкером, вполне обнадеживающие, Риччи [24] в критическом обзоре этой работы показал, что они далеки от окончательных, поскольку величины различных структурных слагаемых меньше, чем среднее отклонение наблюдаемых значений  $pK$  от вычисленных. Нельзя сказать, что факторы, рассматриваемые Коссяковым и Харкером, неверны, но способ их обработки не дает достаточной уверенности в их правильности. Риччи указывает, что можно получить интересные группы величин  $pK$ , если кислоты классифицировать по формальному заряду центрального атома и числу негидроксильных атомов кислорода в молекуле кислоты. Такой способ группировки кислот показан в табл. 9-6; для молекулы кислоты каждой группы формальный заряд центрального атома  $m$  один и тот же и одинаково число негидроксильных атомов кислорода  $n$ . Для вычисления  $pK$  кислородсодержащих кислот Риччи предложил эмпирическое выражение

$$pK = 8,0 - m(9,0) + n(4,0) \quad (9-16)$$

Например, для ортофосфорной кислоты, если принять для ее молекулы электронное строение



согласно этой формуле  $pK$  будет:  $8 - 9 + 4 = 3$ ; найденное на опыте значение  $pK$  для  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приблизительно равно 2,1. Пользуясь этим уравнением, Риччи вычислил  $pK$  для 36 кислородсодержащих кислот со средним отклонением между наблюдаемыми и вычисленными значениями 0,91. Это отклонение одного порядка с полученным Коссяковым и Харкером, но объем необходимых расчетов значительно меньше.

Конечно, эмпирически найденные зависимости, наподобие предложенных Риччи, интересны, однако такой подход не проясняет

Таблица 9-6. Классификация неорганических кислородсодержащих кислот

Кислоты	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$
$m = 0$ $H_4GeO_4$ $H_3AsO_3$ $H_6TeO_6$ $HClO$ $HBrO$ $(HIO)$	$n = 0$ 8,6 9,2 (6,2; 8,8) 7,2 8,7 (11,0)	$n = 1$ 12,7 — 10,4 — — —		
$m = 1$ $H_3PO_4$ $H_3PO_3$ $H_3PO_2$ $H_3AsO_4$ $H_2SO_3$ $H_2SeO_3$ $H_2TeO_3$ $HClO_2$ $H_5IO_6$	$n = 1$ 2,1 1,8 2,0 2,3 1,9 2,6 2,7 2,0 1,6	$n = 2$ 7,2 6,2 — 7,0 7,0 8,3 8,0 — 6,0	$n = 3$ 12,0 — — 13,0 — — — — —	
$m = 2$ $H_2SO_4$ $H_2SeO_4$ $HIO_3$ $H_4P_2O_7$ $H_4P_2O_6$ $H_2S_2O_4$	$n = 2$ — — 0,8 0,9 (2,2) 0,3	$n = 3$ 1,9 2,0 — 2,0 (2,8) 2,5	$n = 4$ — — — 6,7 7,3 —	$n = 5$ — — — 9,4 10,0 —

механизма исследуемого процесса, а ведь именно это обычно интересует исследователя. Значительно большее значение имел бы метод расчета  $pK$  на основании схемы механизма процесса даже и в том случае, если бы требовался большой труд для его выполнения.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bronsted J. Rec. Trav. Chim., 1923, v. 42, p. 718.
2. Lowry T. Chem. a. Ind., 1923, v. 42, p. 43.
3. Franklin E. J. Am. Chem. Soc., 1905, v. 27, p. 820.
4. Franklin E. J. Am. Chem. Soc., 1924, v. 46, p. 2137.
5. Cady H., Elsey H. J. Chem. Ed., 1928, v. 5, p. 1425.
6. Lewis G. Valence and the Structure of Atoms and Molecules. The Chemical Catalog Co., New York, 1923.
7. Bell R. Acids and Bases. Methuen's Monographs on Chemical Subjects, New York, 1952.
8. Norrish R., Russell K. Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 91.
9. Bell R., Skinner B. J. Chem. Soc., 1952, p. 2955.
10. Усанович М. И. ЖОХ, 1939, т. 9, № 2, с. 182—192.
11. Ebert L., Konopik N. Österr. Chem. Ztg., 1949, Bd. 50, S. 184.

12. Lux H. Z. Elektrochem., 1939, Bd. 45, S. 303.
13. Bjerrum J. Naturwiss., 1951, Bd. 38, S. 46.
14. Mulliken R. J. Phys. Chem., 1952, v. 56, p. 801.
15. Людер В., Цуффанти С. Электронная теория кислот и оснований. Пер. с англ. Под ред. М. И. Усановича. М., Издательство, 1950. 207 с.
16. Pearson R. G. Chem. in Britain, 1967, v. 3, p. 103; Science, 1966, v. 151, p. 172; J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3533.
17. Ahlrand S., Chatt J., Davies N. Quart. Rev. London, 1958, v. 12, p. 265.
18. Chatt J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 8, p. 515.
19. Jorgensen C. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1201.
20. MacInnes D. The Principles of Electrochemistry. Reinhold Publishing Corp., New York, 1939.
21. Kolthoff I., Willman A. J. Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 1007.
22. McCoubrey J. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 743.
23. Kossiakoff A., Harker D. J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 2047.
24. Ricci J. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 109.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Bell R. The Proton in Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.
- Douglas B., McDaniel D. Concepts and Models of Inorganic Chemistry. Blaisdell, New York, 1965.
- Bjerrum N. «Acids, Salts and Bases». Chem. Revs, 1935, v. 16, p. 287.
- Moeller T. Inorganic Chemistry. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1952.
- Hall N. Modern Conceptions of Acids and Bases. J. Chem. Ed., 1930, v. 7, p. 782.

### ЗАДАЧИ

1. Среди различных определений понятия «кислота» и «основание» выбрать то, согласно которому а)  $\text{NaNH}_2$  в жидком аммиаке является основанием и б)  $\text{HCl}$  в воде — кислотой.

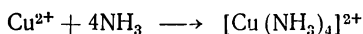
2. Дать пример реакций нейтрализации, соответствующих каждому из определений понятий «кислота» и «основание».

3. Имея в виду дискуссию в гл. 8 относительно нетермодинамического смысла величины рН, ответить на вопрос, какое термодинамическое значение может быть у понятий «кислотность» и «основность».

4. Дать примеры веществ, которые проявляли бы свойства кислоты и основания в каждом из следующих растворителей:  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

5. Почему  $\text{BCl}_3$  обладает по Льюису более кислотными свойствами, чем  $\text{BF}_3$ ?

6. Является ли реакция



кисотно-основной по Льюису, если химическую связь объяснить с помощью теории кристаллического поля (см. гл. 10)?

а. Рассмотреть вопрос в рамках первоначального определения по Льюису.

6. Рассмотреть вопрос в рамках представлений, разработанных Пирсоном о жестких и мягких кислотах и основаниях.

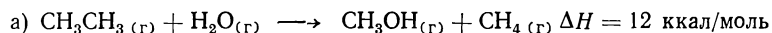
7. Используя уравнение (9-16), найти значения  $pK$  для  $H_2TeO_4$ ,  $H_4TeO_5$  и  $H_6TeO_6$  и определить влияние гидратации на силу кислоты.

8. Каковы должны быть структуры  $H_3PO_3$  и  $H_3AsO_3$ , чтобы наблюдаемые значения  $pK$ , равные 1, 8 и 9,2 соответственно, были обоснованными?

9. На кислородсодержащих кислотах хлора показать влияние увеличения формального заряда на силу кислоты.

10. Показать, что при использовании формального заряда в описании кислотных свойств кислородсодержащих кислот необходимости в учете  $\pi$ -связей нет.

11. Объяснить значения  $\Delta H$  для следующих реакций:



## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ I

За последние пятьдесят лет химия координационных соединений из узкой и ограниченной области превратилась в наиболее развивающуюся область неорганической химии. В настоящее время в химии координационных соединений накоплен большой экспериментальный материал и она получила широкое теоретическое обоснование. Ее сфера стала теперь настолько обширна, а число и разнообразие соединений настолько велико, что в этой главе придется ограничиться только определением понятий и указанием современных теоретических методов исследования.

Изучение неорганических металлсодержащих соединений свыше ста лет было в значительной степени описательным. Настоящий теоретический прогресс в понимании структуры и поведения неорганических соединений был невозможен вплоть до открытия электрона в 1897 г., которое дало толчок развитию электронной теории валентности. С этого времени теоретическая неорганическая химия стала быстро развиваться. Этому способствовали главным образом работы пионеров в области химии координационных соединений — Льюиса, Косселя, Лэнгмюра, Сиджвика, Фаянса, Полинга, Ван-Флека, а также многих других ученых, распространявших и пропагандировавших их идеи.

Новые понятия в тексте будут объясняться по мере того, как они будут вводиться, но некоторые определения дадим вначале.

Как во всех областях химической науки, в химии координационных соединений есть своя терминология. Под *комплексным ионом* понимают более или менее устойчивый, несущий заряд агрегат, образованный атомом или ионом металла, непосредственно связанным с группой нейтральных молекул или ионов. Последние называют *лигандами*, или донорными группами, и говорят, что они *координированы центральным ионом*, или акцептором, с образованием *внутренней координационной сферы*. При написании формулы внутреннюю координационную сферу комплексного иона заключают в квадратные скобки, например  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^{2+}$ . Число лигандов, определенным образом расположенных в пространстве и непосредственно связанных

с центральным ионом, называют *координационным числом* \* этого иона. Чаще всего сталкиваются с координационными числами 4 и 6, однако для ряда комплексообразователей установлены координационные числа 2, 3, 5, 7 и 8. Группу атомов (молекулу или ион), которая может связываться с одним и тем же ионом металла несколькими из своих атомов, называют *хелатообразующей* или *полидентатным* лигандом. Известны хелатообразующие агенты, координирующиеся двумя, тремя, четырьмя, пятью, шестью и даже восемью донорными атомами; чаще всего встречаются агенты с двумя донорными атомами. Такие полидентатные лиганды называют соответственно би-, три-, тетра-, пента- и гексадентатными.

Известно два типа координационных соединений (комплексных соединений, комплексов). К первому типу относятся соединения, представляющие собой нейтральный комплекс, который, согласно нашему определению, будет идентичен приведенному выше комплексному иону, но не будет иметь заряда. Это будет либо комплекс, образованный центральным атомом металла со степенью окисления, равной нулю, окруженным нейтральными лигандами, например  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  и  $[\text{Pt}(\text{RNC})_4]$ , либо комплекс, образованный центральным ионом металла, окруженным достаточным для образования нейтрального комплекса числом противоположно заряженных лигандов. Последний случай наиболее распространен; примерами таких соединений могут служить  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$ , где AcAc — ацетилацетонат-ион, и  $[\text{Cr}(\text{Gl})_3]$ , где Gl — глицинат-ион.

Ко второму типу соединений относятся такие, молекула которых является ионной. В этом случае по крайней мере один из ее ионов должен быть комплексным. Это — наиболее обычный тип комплексного соединения.

Одной из характеристик комплексного соединения является то, насколько составляющие его комплексные ионы (или нейтральные комплексы) сохраняют свою индивидуальность в растворе, хотя частично они и могут подвергаться диссоциации (степень диссоциации комплекса может изменяться от очень небольших до весьма значительных величин). Например, соединение  $2\text{KBr} \times \times \text{HgBr}_2$  в кристаллическом состоянии содержит тетраэдрические ионы  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ; те же самые ионы имеются и в растворе. В то же время найдено, что соединение  $2\text{KCl} \cdot \text{CoCl}_2$ , содержащее в кристаллическом состоянии тетраэдрические ионы  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , в водном растворе в значительной степени диссоциировано на ионы хлора, калия и гидратированные ионы кобальта (II). Эти два

---

\* Это определение координационного числа несколько неточно. По существу, координационное число равно числу монодентатных лигандов, связанных с центральным ионом. Под дентатностью понимают число атомов в лиганде, которыми он связан с центральным ионом. Монодентатный лиганд связан с центральным ионом только одним из своих атомов. Простейшими примерами монодентатного лиганда являются  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и другие (Прим. ред.)



примера иллюстрируют разную относительную термодинамическую устойчивость различных связей. Так, можно заключить, что связь ртуть (II) — бромид-ион более прочна, нежели связь ртуть (II) — вода, в то время как связь кобальт (II) — вода более прочна, чем связь кобальт (II) — хлорид-ион.

Комплексы, обменивающие лиганды быстро, называют *лабильными*, а комплексы, обменивающие лиганды медленно, называют *стабильными* или *инертными*. Используя эти термины, нужно остерегаться смешения понятий: термодинамическая устойчивость и кинетическая стабильность. Например, средняя энергия связи в ионе  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (122 ккал/моль) примерно такая же, как и в ионе  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (116 ккал/моль), однако первый из них обменивает свои молекулы воды на молекулы воды растворителя с малой, но вполне измеримой скоростью, в то время как другой обменивает воду очень быстро.

Значительная часть свойств координационных соединений обусловлена электронной конфигурацией центрального иона, донорными и акцепторными свойствами лигандов и природой связи между лигандом и центральным ионом. По этой причине большее место в этой главе будет уделено этим аспектам химии координационных соединений, нежели вопросам стереохимии, типам изомерии, реакциям замещения, окислительно-восстановительным реакциям и реакциям с переносом электронов. Здесь не будет рассмотрено и значение координационных соединений в аналитической химии, биохимии и электрохимии.

Координационную химию можно рассматривать как область металлоорганической химии. Однако поскольку в настоящее время металлоорганическая химия остается все еще в значительной степени описательной наукой, ограничимся кратким рассмотрением лишь наиболее интересных разделов, в частности особенностей некоторых типов связи.

Для детального изучения этих и других аспектов химии координационных соединений полезны руководства [1—8].

## КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

Раннее изучение неорганических комплексов состояло главным образом из серии попыток объяснить существование и структуру гидратов, двойных солей и аммиакатов солей металлов. Эти вещества были названы *молекулярными* или *аддитивными соединениями*, так как они образованы соединением устойчивых и кажущихся насыщенными молекул. Ранние теории и объяснения, предложенные такими учеными, как Грем (1837 г.), Клаус (1854 г.), Бломстранд (1869 г.) и Йоргенсен (1878 г.), имеют в настоящее время несколько большее чем только историческое значение, поскольку координационная теория, предложенная Альфредом Вернером в 1893 г., обобщила все, что в них было заключено. Эта теория, развитая и подкреплённая экспериментальными

исследованиями в течение последующих 25 лет, фактически обеспечила интерес к неорганической химии и быстрое ее развитие на рубеже двух столетий.

Подобно многим имеющим большое значение теориям координационная теория Вернера, по существу, была исключительно проста. Основной постулат, по словам Вернера, формулировался так: «Даже если, судя по числу валентностей, соединительная способность нескольких атомов исчерпана, они все-таки в большинстве случаев могут принимать участие далее в построении сложных молекул с образованием определенных атомных связей. Возможность этого нужно усматривать в том факте, что наряду со связями родства, называемыми главной валентностью, существуют еще другие связи между атомами, называемые побочными валентностями. . .» Остальная часть теории посвящена объяснению числа, природы и пространственного расположения побочных, или неионных валентностей. Таким образом, каждый ион металла обладает определенным числом побочных валентностей, которые должны быть насыщены при образовании соединений. Так, Вернер установил, что  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  проявляют шесть таких валентностей (т. е. координационное число равно 6), а  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Zn}$  проявляют четыре (т. е. координационное число равно 4). В то время как главные валентности должны быть насыщены только отрицательными ионами, побочные валентности могут насыщаться как отрицательными ионами, так и нейтральными молекулами. Но, как правило, отрицательный ион, насыщающий главную валентность, насыщает и побочную. Например, в комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  один ион хлора отличается от двух других тем, что он потерял ионный характер и пространственно расположен ближе к атому кобальта, чем два других.

Метод определения принадлежности групп к внутренней координационной сфере, предложенный Вернером, основан на изучении воздействия различных химических и физических факторов на комплексы в растворе. Для иллюстрации можно рассмотреть комплексные соединения  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  и  $\text{Co}^{\text{III}}$ , приведенные в табл. 10-1.

На основании данных об электропроводности можно сказать, что экспериментально обнаруженное число ионов в растворе вполне соответствует формулам Вернера.

Другое подтверждение правильности этих формул получено при химическом определении числа атомов хлора, прочно связанных с атомом платины и отщепляющихся в виде ионов. Так, у приведенных в табл. 10-1 последних трех комплексных соединений платины не обнаруживается в растворе ионов хлора, в то время как из первых четырех нитратом серебра осаждается соответственно  $\frac{4}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{2}{4}$  и  $\frac{1}{4}$  всех имеющихся у них атомов хлора.

Молекулы аммиака в комплексах прочно связаны с атомами платины и кобальта. На это указывает тот факт, что рассматриваемые комплексные соединения не способны нейтрализовать

Таблица 10-1. Молярная электропроводность 0,001 н. раствора некоторых комплексных соединений  $Pt^{IV}$  и  $Co^{III}$  при 25 °C

Формула Вернера	Молярная электропроводность	Число обнаруженных ионов
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	523	5
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	404	4
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	228	3
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	97	2
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	0	0
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	108	2
$K_2[PtCl_6]$	256	3
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	432	4
$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	246	3
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	98	2
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$	0	0
$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	99	2

сильные кислоты, а сильные щелочи из водных растворов этих соединений не выделяют аммиака. Во всех приведенных в таблице соединениях сохраняется главная валентность 4 для  $Pt^{IV}$  и 3 для  $Co^{III}$ ; побочная валентность для обоих металлов равна 6. Этим способом было изучено много других комплексных ионов. Вернером и его сотр. для подтверждения двух видов валентности был накоплен большой экспериментальный материал. Однако Вернер не дал теоретического обоснования существованию двух типов валентности, и его теория не получила широкого признания до тех пор, пока электронная теория валентности не оказалась в состоянии дать вполне удовлетворительное объяснение обоим типам валентности.

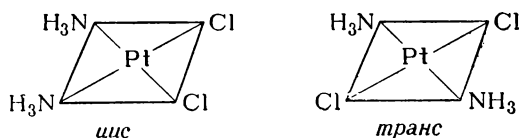
### Стереохимия комплексов Вернера

Таким же важным, как и постулат Вернера о двух типах валентности, было и его основное положение о том, что побочные валентности направлены в пространстве вокруг центрального иона комплекса не только в твердом состоянии, но и в растворе. Сначала он постулировал, а позднее получил серьезные экспериментальные доказательства того, что шесть таких валентностей направлены к вершинам правильного октаэдра, построенного вокруг центрального иона. В то же время он показал, что группировка из четырех таких валентностей может иметь либо плоскую квадратную конфигурацию, либо реже — тетраэдрическую. Этот стереохимический постулат дал возможность предсказывать структуры и структурные изменения многих новых, пока еще не изученных неорганических соединений. Самое пора-

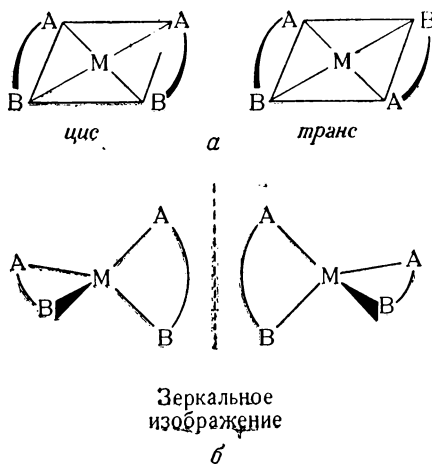
зительное подтверждение эта идея направленных валентностей получила в возможности объяснять с ее помощью различные изомерные соединения, известные в то время, и предсказывать новые изомеры, полученные в последние годы.

### Координационное число четыре

Вернер показал, что для комплексов  $Pt^{II}$  с общей формулой  $[Ma_2b_2]^{n\pm}$  с координационным числом четыре существует *цис-транс-изомерия*\*, причем только в том случае, если четыре лиганда лежат в одной или приблизительно в одной плоскости, как изображено для комплекса  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ :



Чтобы установить, какое из пары изомерных соединений — *цис*, а какое — *транс*, для большого числа различных соединений такого строения были проведены остроумно придуманные химические реакции. Вернер показал, что выделение двух изомеров, имеющих такую общую формулу, является хорошим указанием на плоскую структуру, так как для конфигурации правильного тетраэдра возможно существование только одного соединения. Кроме того, доказательство плоской структуры комплексов  $Pt^{II}$  и  $Pd^{II}$  было получено синтезом двух геометрических изомеров комплексов общего типа  $[M(AB)_2]$ , не расщепляющихся на оптические изомеры (а):



\* Букву М часто используют для обозначения центрального металла, строчными буквами изображают монодентатные лиганды, а прописными — полидентатные лиганды. Например, обозначение АА изображает симметричный, а АВ — несимметричный бидентатный лиганд.

Тетраэдрическая конфигурация допускает для такого типа соединений только одну пространственную структуру, которая асимметрична и поэтому должна расщепляться на оптические изомеры (б).

В настоящее время различными химическими и физическими методами твердо установлена плоская структура 4-координационных комплексов  $Pt^{II}$ , а также комплексов  $Pd^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Ag^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Rh^I$ ,  $Ir^I$  и  $Au^{III}$ , хотя  $Ni^{II}$  образует также и тетраэдрические комплексы.

Совсем недавно были получены веские доказательства того, что большинство, если не все плоские квадратные комплексы, в действительности следует рассматривать как *тетрагональные*, т. е. они имеют пятую, а часто и шестую группы, которые координируются центральным атомом по типу сильно искаженного октаэдра. Вероятно, более правильно просто сказать, что эти группы расположены на большем расстоянии от центрального иона, чем четыре лиганда, находящиеся в плоскости, и потому они вносят меньший вклад в общую энергию связи, нежели плоскостные группы.

Например, вполне вероятно, что для плоских квадратных ионов в растворе или в твердой фазе, полученной из раствора, молекулы растворителя или даже другие анионы могут занимать пятое и, возможно, шестое координационное место, дополняя искаженный октаэдр вокруг центрального иона. Это подтверждается спектроскопическими данными, полученными для ионов  $[PdCl_5]^{3-}$  и  $[Ni(CN)_5]^{3-}$ . Кроме того, были выделены твердые комплексы типа  $[M(AA)_2X]ClO_4$  (где  $M — Pd^{II}$  или  $Ni^{II}$ ;  $X—Cl$ ,  $Br$  или  $I$ ). Данные по электропроводности растворов этих комплексных соединений в нитробензоле доказывают однозарядность катиона и аниона, что подтверждает правильность рассмотрения их как 5-координационных комплексов.

Даже для  $Au^{III}$ , изоэлектронного с  $Pt^{II}$ , наблюдали образование 5- и 6-координационных комплексов типа  $[Au(AA)_2X]^{2+}$  и  $[Au(AA)_2X_2]^+$ .

В настоящее время известно значительное число данных, свидетельствующих о тетраэдрической конфигурации 4-координационных комплексов. Наличие оптической активности у соединений типа  $[M(AB)_2]$  (где  $M — Be^{II}$  или  $B^{III}$ ) является прямым химическим доказательством этой конфигурации, или, точнее говоря, доказательством того, что их структура не может быть плоской. Строго установлена тетраэдрическая конфигурация для комплексов следующих металлов:  $Cu^I$ ,  $Au^I$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Al^{III}$ ,  $Ga^{III}$ ,  $In^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$  и  $Ni^0$ .

Большинство данных о структурах этих комплексов получено методом рентгеноструктурного анализа, но их можно получить и на основании магнитных и спектральных исследований. Это было, в частности, проиллюстрировано на примере комплексов  $Co^{II}$ .

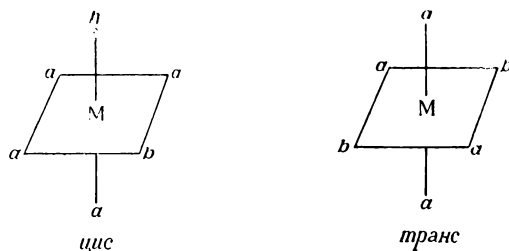
В последние годы появилось большое число сообщений о получении тетраэдрических комплексов всех элементов первого переходного ряда со степенями окисления  $+II$  и другими, менее обычными. Условия, при которых тетраэдрическая конфигурация комплексов реализуется предпочтительнее других геометрических форм, весьма ограничены и будут рассмотрены ниже. Эту конфигурацию следует все же считать относительно редкой для переходных элементов, для которых более обычными являются октаэдрическая, тетрагональная, искаженная октаэдрическая и квадратная конфигурации.

Причина этого станет ясна позднее при рассмотрении современных теорий химической связи. В заключение отметим, что металлы в высоких степенях окисления, в которых они ведут себя подобно неметаллам, образуют тетраэдрические оксианионы, такие, как  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnO_4^{2-}$  и др.

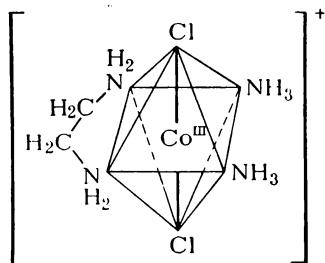
### Координационное число шесть

Существование *цис-транс*- и оптической изомерии Вернер показал также и на примере 6-координационных комплексов, подтверждая тем самым свое предсказание октаэдрической конфигурации для этих соединений.

*Цис*- и *транс*-изомеры типичного октаэдрического комплекса общей формулы  $[Ma_4b_2]^{n\pm}$  приведены ниже:



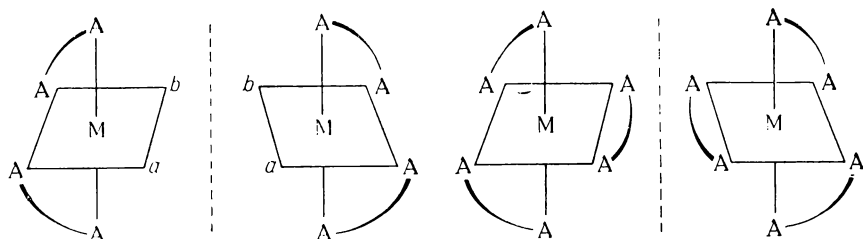
Структуру октаэдрического комплекса типа  $[M(AA)_2a_2b_2]^{n\pm}$  можно представить следующим образом:



где  $+1$  — заряд комплексного иона;  $NH_3$  — монодентатный нейтральный лиганд в *цис*-положении к другому  $NH_3$  и в *транс*-положении к обоим  $Cl$ ;  $NH_2(CH_2)_2NH_2$  — бидентатный нейтральный лиганд; в квадратные скобки заключен ион металла

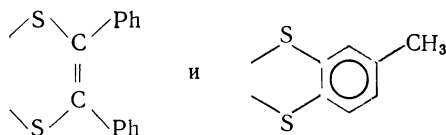
и первая координационная сфера; Cl — монодентатный отрицательно заряженный лиганд в *транс*-положении к другому Cl и в *цис*-положении по отношению к остальным донорным атомам.

Доказательство октаэдрической структуры, предложенное Вернером, основано на существовании оптических изомеров у комплексов с общей формулой *цис*-  $[M(AA)_2ab]^{n\pm}$  («а» может быть тождественно «b») и  $[M(AA)_3]^{n\pm}$ . Оптические изомеры этих типов комплексных ионов выглядят следующим образом:



*транс*-Форма первого комплекса имеет плоскость симметрии, и, следовательно, для этого геометрического изомера не могут существовать несовмещающиеся зеркальные изомеры. *транс*-Форма второго комплекса структурно невозможна. Расщепление на оптические изомеры совершенно исключает две другие симметричные шестиугольные структуры — плоский шестиугольник и тригональную призму, так как для приведенных выше типов комплексов, если «а» тождественно «b», невозможны асимметричные структуры.

Недавно были получены комплексы с геометрической конфигурацией тригональной призмы. Это главным образом комплексы переходных металлов V, Mo, W, Re и Cr с бидентатными лигандами, содержащими атомы серы в качестве донорных:



Несомненно, что в скором будущем будут описаны и другие комплексы, так как найдены условия, благоприятствующие тригонально-призматической координации по сравнению с октаэдрической.

6-Координационные комплексы, которые часто называют просто октаэдрическими, в действительности в ряде случаев искажены и сильно отличаются по форме от октаэдра — конфигурации с очень высокой симметрией класса  $O_h$ . Например, *тригональное искажение*, при котором октаэдр сжат или вытянут вдоль одной из осей третьего порядка, приводит к геометрической конфигурации тригональной антипризмы с симметрией класса  $D_{3d}$ .

(рис. 10-1а). Более часто встречается *тетрагональное искажение*, при котором октаэдр вытянут вдоль оси четвертого порядка (рис. 10-1б) или сжат вдоль этой оси (на рисунке не показано), что приводит к конфигурации тетрагонально искаженного октаэдра класса  $D_{4h}$ .

6-Координационные комплексы, по крайней мере 16 различных металлов, некоторые в нескольких валентных состояниях, были расщеплены на оптические изомеры. Скорость и механизм рацемизации многих из этих оптически активных комплексов явились предметом значительного числа последующих исследований.

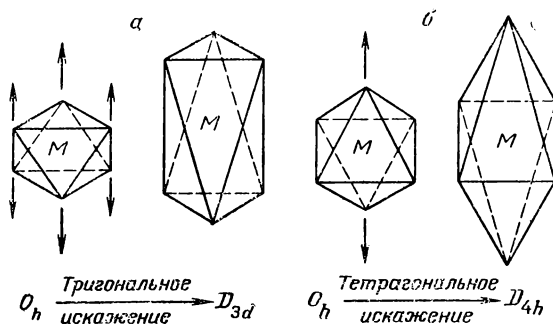


Рис. 10-1. Тригональное (а) и тетрагональное (б) искажения октаэдра.

Эта область в последние два десятилетия привлекла особенно большое внимание химиков, причем большинство исследований было выполнено с 6-координационными комплексами, хотя в последнее время активно исследуются и 4-координационные комплексы.

Большая часть усилий Вернера и его учеников была направлена на разработку методов и проведение экспериментов для подтверждения стереохимических выводов его теории. В то время такие доказательства проводили главным образом химическими методами. В настоящее время располагают рентгеноструктурными и другими физическими методами, прямо подтверждающими правильность идей этой теории. К тому же стереохимические концепции и два типа валентности находят объяснение в современных теориях валентности. Как дань интуиции Вернера, его неутомимому научному поиску и большой преподавательской деятельности ему была присуждена в 1913 г. Нобелевская премия.

### КЛАССИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из-за большого разнообразия соединений, которые следует рассматривать как координационные, трудно провести их единую классификацию даже в учебных целях. Действительно, нет



ни одного метода классификации, который бы нас полностью удовлетворил. Однако будет поучительно рассмотреть несколько возможных способов классификации, ибо они ведут к более глубокому пониманию природы и разнообразия координационных соединений.

1. *Классификация по координационному числу.* Этот метод классификации весьма ограничен, так как 98% всех комплексов можно отнести к соединениям с координационным числом 4 или 6 (все ионы металлов проявляют одно или оба эти координационных числа в своих комплексах).

В связи с этим ценно изучение данных табл. 4-14, в которой приведены все возможные степени окисления 3d-, 4d- и 5d-элементов вместе с известными или предполагаемыми для них координационными числами.

Некоторые примеры комплексов с координационными числами от 2 до 10, за исключением 4 и 6, приведены в табл. 10-2. Число комплексов металлов с нечетными координационными числами относительно мало. Однако в последние годы было получено много соединений, в которых комплексообразователь имеет нечетное координационное число, в особенности 5. Например, недавно появилось сообщение о том, что число комплексов, образуемых катионом  $\text{UO}_2^{2+}$ , в которых он проявляет координационное число 5, по всей вероятности столь же велико, как и число комплексов с координационным числом 4 и 6. Полный обзор соединений, в которых комплексообразователь имеет координационное число 5, наиболее распространенное из нечетных координационных чисел, можно найти в работах [9] гл. 7 или [9] гл. 10. Но все же остается справедливым утверждение, что нечетное координационное число проявляется преимущественно при необычных условиях. Они выражаются либо в особой стереохимической форме лигандов, либо в необычном характере координационной связи и наличии у центрального атома определенной  $d^n$ -конфигурации.

2. *Классификация комплексов по степени окисления.* Эта классификация затруднительна, так как большинство элементов, способных быть центральными в комплексах, проявляют различную степень окисления, т. е. число и разнообразие акцепторов слишком велико.

Известно около 84 элементов, атомы которых можно считать способными к комплексообразованию в качестве центральных атомов. Большинство из них проявляет несколько степеней окисления, с каждой из которых атомы данного элемента следует считать совершенно различными. Кроме того, переходные металлы могут быть различными комплексообразователями с одной и той же степенью окисления. Это является следствием способности этих металлов образовывать оксикатионы, такие, как  $\text{MO}_x^{n+}$  (где  $x = 1, 2, 3$ , а  $n$  изменяется от 0 до 5). Например, молибден

Таблица 10-2. Комплексы с координационными числами иными, чем 4 и 6

Координационное число	Примеры *
2 (редко)	$M(CN)_2^-$ [где $M — Cu^I, Ag^I, Au^I$ ], $Hg(NH_3)_2^{2+}$ , $AuCl_2^-$ , $Ag(NH_3)_2^+$ , $Cu(TM)_2^+$
3 (очень редко)	$M(R_3Z)_2I$ [где $M — Cu^I, Ag^I, Au^I$ ; $Z — P, As$ ], $Ag(R_3P)_3^+$ , $Ag(R_2S)_3^+$ , $Ag(TM)_3^+$ , $HgI_3^-$
5	$Fe(CO)_5$ , $M(TP)Cl_2$ [где $M — Cu^{II}, Zn, Cd$ ], $Ni(ДМГ)_2Br$ , $Ni(TA)X_2$ [где $X — Cl, Br$ ], $[Ni(Et_3P)_2Br_3]$ , $Zn(AcAc)_2(H_2O)$ , $M(ФДМAs)_2I^+$ [где $M — Ni^{II}, Pd^{II}, Au^{III}$ ], $Co(CN)_5^{3-}$ , $Co(CNR)_5$
7 (редко)	$ZrF_7^{3-}$ , $MF_7^{2-}$ [где $M — Nb, Ta$ ], $MoF_7^-$ , $UO_2F_5^{3-}$ , $UF_7^{3-}$ , $NbOF_6^{3-}$
8	$Mo(CN)_8^{4-}$ , $TaF_8^{3-}$ , $M(AcAc)_4$ [где $M^{IV} — Ce, Zr, Hf, Th, U, Pu$ ], $M(Окс)_4^{4-}$ [где $M^{IV} — Zr, Hf, Th, U, Sn$ ], $M(ОХИ)_4$ [где $M^{IV} — Th, Pu$ ], $TiCl_4(ФДМAs)_2$
9	$Nd(H_2O)_9^{3+}$ , $La(OH)_3$ , $UCl_3$ , $ReH_9^{2-}$
10	$M_2[M'(CN)_8X_2] \cdot 4H_2O$ [где $M — Cd, Mn$ ; $M' — Mo, W$ ; $X — H_2O, NH_3, N_2H_4$ ]

\* Используются следующие обозначения: ТМ — тиомочевина; ТП — 2,2',2"-трипиридин; ДМГ — диметилглиоксимат-ион; ТА —  $(CH_3)As(CH_2)_3AsCH_3(CH_2)_2As(CH_3)_2$ ; Et — этил; ФДМAs — o-фенилен-бис-диметиларсин; AcAc — ацетилацетонат-ион; Окс — оксалат-ион; ОХИ — 8-оксихинолилат-ион. Примеры других полиэдров с высоким координационным числом см. в работе E. L. Muetterties, C. M. Wright. *Quart. Rev.*, 1967, v. 21, p. 109.

со степенью окисления  $+V$  может входить в комплекс в любой из моноядерных форм  $Mo^V$ ,  $MoO^{3+}$ ,  $MoO_2^+$  или в любой из биядерных форм  $Mo_2O_2^{6+}$ ,  $Mo_2O_3^{4+}$ ,  $Mo_2O_4^{2+}$  и т. д. Атом кислорода, связанный кратной связью с центральным атомом металла, весьма существенно меняет свойства  $Mo^V$  как комплексообразователя. Обратившись вновь к табл. 4-14, нетрудно понять, почему классификация комплексов по степени окисления центрального атома не имеет преимуществ по сравнению с классификацией по координационному числу.

3. *Классификация комплексов по типу донорных атомов лигандов.* Эта классификация является наиболее приемлемой и принята Бейларом в превосходном, но несколько несовременном обзоре [1] и Йоргенсенем в более поздней и обширной работе [7]. Ниже приведены элементы, атомы которых в соответствующих

молекулах или ионах могут непосредственно связываться с атомом металла:

				H
C	N	O	F	
—	P	S	Cl	
—	As	Se	Br	
Sn	Sb	Te	I	

В их число не включены многие элементы, атомы которых, как было установлено в последние годы, способны образовывать в комплексе связь металл—металл. Каждый такой атом металла занимает координационное место в первой координационной сфере другого атома, хотя природа связи металл—металл по характеру существенно отличается от обычной координационной связи. Краткий обзор, содержащий ссылки на другие обзоры или оригинальные исследования связи металл—металл, есть в прекрасном современном учебнике неорганической химии Коттона и Уилкинсона [10]; кроме того, обзор с большим числом литературных ссылок был сделан Льюисом и Ньюхольмом [11]. В данной книге этот вопрос больше обсуждаться не будет.


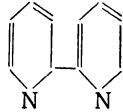


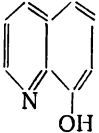
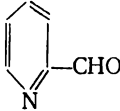
Следует отметить, что в приведенном выше перечне донорных атомов лигандов включены главным образом атомы истинных неметаллов, за исключением бора и инертных газов.

Элементы, расположенные справа от вертикальной черты, являются простыми донорными атомами, координирующимися всегда как простой однозарядный отрицательный ион. Остальные обычно входят в состав координирующей молекулы или многоатомного иона. Однако элементы O, S и Se в виде ионов (оксид, сульфид, селенид) могут быть и лигандами. В табл. 10-3 приведены некоторые часто встречающиеся лиганды, сгруппированные по донорному атому. Вообще, между координирующим средством (способность к координированию) элемента второго периода и соответствующего ему аналога третьего периода [13], например между N и P, O и S, F и Cl, имеется большее различие.

Все металлы-комплексобразователи можно разделить на два класса: класс *A*, к которому относятся металлы, образующие наиболее прочные комплексы с лигандами, донорные атомы которых являются первыми элементами каждой группы периодической системы (N, O и F), и класс *B*, включающий те металлы, которые образуют наиболее прочные комплексы с лигандами, имеющими в качестве доноров атомы второго и последующего элементов каждой группы. При этом следует указать, что металл в каждой степени окисления должен рассматриваться как самостоятельный акцептор, и поэтому многие металлы лучше поместить в третий класс, промежуточный между *A* и *B*.

Большинство металлов с пустыми или полностью заполненными  $(n - 1)$  *d*-орбиталями принадлежат к классу *A*, так же как и

Таблица 10-3. Некоторые типичные лиганды, сгруппированные по донорному атому

Донор- ный атом	Примеры *
C	CO, CN <sup>-</sup> , RNC
N	NH <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , RNH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>  , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , RCN, NCS <sup>-</sup> , 
P	NO, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Ph—N=N—Ph R <sub>3</sub> P, PX <sub>3</sub> [где X—F, Cl, Br, NCS], (Ph) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(Ph) <sub>2</sub>
As	R <sub>3</sub> As,  —As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , AsCl <sub>3</sub>  —As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
O	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , RCOO <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> PO, R <sub>3</sub> AsO, R <sub>2</sub> SO, ONO <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> <div style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{cc} \parallel &amp; \parallel \\ \text{O} &amp; \text{O} \end{array}</math> </div>
S	R <sub>2</sub> S, SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , RS—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —SR
O и N	 , H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ,  , ЭДТА

\* R — алкильный или арильный радикал; Ph — фенильный радикал; ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота.

любой переходный элемент, у атома которого есть один, два или три *d*-электрона, если только он не находится в состоянии окисления ниже +II. К классу *Б* относится лишь незначительное число металлов. Почти все переходные элементы занимают промежуточное положение. Ниже приведена рассмотренная классификация металлов-акцепторов:

Класс А . . . . .	IA, IIA, IIIA, IVA, VA, Al, Ga, In, Ge, Sn, Cr, U
Промежуточные элементы . . . . .	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Cd, W, Re, Os, Ir, Te, Pb, Bi, Tl, Po
Класс Б . . . . .	Pd, Ag, Pt, Au, Hg

Интересно отметить параллелизм этой классификации металлов с представлениями Пирсона о различии между жесткими

и мягкими кислотами и основаниями, детально рассмотренными в гл. 9. Конечно, значительно важнее вопроса о классификации являются причины существования таких особых классов. Возможно, как мы увидим ниже, главным и единственным определяющим фактором является электронная конфигурация атома металла.

4. *Классификация комплексов по типу или природе координационной связи.* Так как данный атом металла может образовывать несколько различных типов связей, даже внутри одного и того же комплекса удобно рассматривать их в зависимости от электронной конфигурации различных лигандов.

Ниже сделана попытка разбить монодентатные лиганды на группы в зависимости от их электронной структуры, которая обуславливает их поведение как лигандов.

1. Лиганды, в которых донорный атом содержит одну неподеленную электронную пару, способную образовать  $\sigma$ -связь; нет  $\pi$ -электронов и нет вакантных орбиталей. Например,  $\text{H}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , нейтральные алифатические амины,  $\text{SO}_3^{2-}$ , алифатические  $\sigma$ -связывающиеся лиганды типа  $\text{CH}_3-$ , вообще говоря, молекулы сильных оснований по Льюису, имеющие в качестве донорных атомов элементы первого восьмиземельного периода.

2. Лиганды, в которых донорный атом содержит:

а) три неподеленные пары электронов, занимающие в комплексе две орбитали с большой энергией (обе  $\pi$ -орбитали) и одну орбиталь с более низкой энергией ( $\sigma$ -орбиталь). Например,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [ $\pi$ -орбитали с большей энергией могут включиться в  $(\text{L} \rightarrow \text{M})$   $\pi$ -связывание, но эта тенденция быстро ослабевает в приведенном ряду после  $\text{F}^-$ ];

б) две неподеленные пары электронов, одна из которых вовлекается в  $\sigma$ -связь, а другая может образовать  $\pi$ -связь. Например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ .

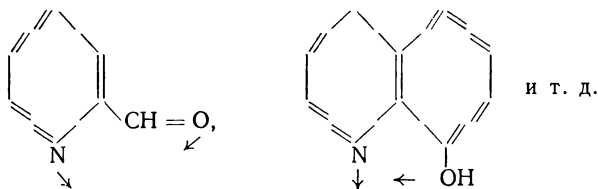
3. Лиганды, в которых донорный атом содержит пару электронов, способных к образованию  $\sigma$ -связи, и низко энергетическую вакантную  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь, которая может принять за счет дативной связи пару электронов от атома металла. Например,  $\text{CO}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , пиридин, 2,2'-дипиридил, ацетилацетонат-ион и др.

4. Лиганды, не содержащие неподеленных пар электронов, но имеющие электроны, уже включенные во внутримолекулярные  $\pi$ -связи. Например, алкены, алкины, бензол, цикlopентадиенил-ион и т. д. (Термин монодентатный для таких лигандов не имеет смысла.)

5. Лиганды, могущие быть мостиковыми между двумя атомами металла и потому способные сформировать с ними две  $\sigma$ -связи, например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и т. д.

Полидентатные лиганды могут иметь одинаковые донорные атомы, например  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_3)_2$  и др., или

разные донорные атомы, например:



По-видимому, лигандов первого класса несколько больше, но в общем хелатообразующих лигандов обоих типов чрезвычайно много. Надо заметить, что в этой классификации предполагают, что все координационные связи ковалентные и что электронная плотность может смещаться как к атому металла, так и от него. Как будет видно из дальнейшего, не всегда целесообразно трактовать координационную связь как ковалентную, иногда ее следует рассматривать как результат чисто электростатического взаимодействия. Кроме того, в представленной выше классификации один и тот же лиганд может относиться к нескольким видам, что в некоторой мере снижает ее значение. Действительно, вид, к которому относится данный лиганд, зависит от особенностей центрального атома металла, а в некоторых случаях даже от природы других лигандов, связанных с тем же атомом металла. Легко увидеть, как возникает первая из этих ситуаций. Лиганд, принимающий участие в обратной донорной  $\pi$ -связи ( $M \rightarrow L$ ) $_{\pi}$  с атомом металла, например с  $Ni^0$ ,  $Rh^I$  или  $Pt^{II}$ , не может образовывать подобные связи с  $V^V$ ,  $Ti^{III}$ ,  $Mo^{II}$  и некоторыми другими атомами, поскольку последние вообще не способны образовывать  $\pi$ -связь по этому механизму. Далее, некоторые центральные атомы металла способны к образованию иного типа  $\pi$ -связи, а именно  $\pi$ -связи лиганд — металл ( $L \rightarrow M$ ) $_{\pi}$ . Первые элементы в ряду переходных металлов, в особенности в их высших окислительных состояниях, попадают в этот разряд. Последние элементы переходных металлов в низшем окислительном состоянии не образуют таких связей.

То обстоятельство, что данная связь металл—лиганд зависит от других связей металл—лиганд с тем же атомом металла, не так легко проиллюстрировать. Однако не трудно увидеть, что в случае координации с данным атомом металла двух лигандов, один из которых способен к ( $L \rightarrow M$ ) $_{\pi}$ -связыванию, а другой к ( $M \rightarrow L$ ) $_{\pi}$ , оба должны взаимно повышать прочность соответствующих связей. Так, в то время как первый лиганд увеличивает заряд атома металла, уменьшая его электроотрицательность, другой лиганд, наоборот, уменьшает заряд атома металла, увеличивая тем самым его электроотрицательность, что приводит к повышению способности к связыванию.

**5. Классификация по электронной конфигурации атома или иона металла.** В соответствии с этой классификацией все ком-

плексы металлов делятся на четыре категории. Представители каждой категории приведены в табл. 10-4 с указанием степени окисления для первых трех категорий.

### Категория I

К этой категории относятся атомы или ионы металлов, которые в своих комплексах дополняют валентный уровень до конфигурации атома инертного газа, т. е.  $1s^2$  или  $ns^2np^6$  (где  $n$  — целое число, принимающее значение от 2 до 6). Все эти ионы сферически симметричны и соответствующие им элементы находятся в высшем для них окислительном состоянии. Последнее условие не выполняется для элементов семейств  $4f$  и  $5f$ , поэтому они включены в эту категорию со степенью окисления  $+III$ .

Незаполненный  $4f$ -подуровень лежит достаточно далеко от валентного уровня и оказывает относительно малое влияние на природу связи металл—лиганд. Однако у актиноидов  $5f$ -орбитали расположены ближе к валентному уровню и их следует учитывать при строгом рассмотрении ковалентного состояния и при обсуждении симметрии. Таким образом, лантаноиды и актиноиды не в полной степени отвечают требованиям категории I и, возможно, их следовало бы отнести к категории IV, которая будет описана ниже. Элементы, включенные в категорию I, приведены в табл. 10-4.

Вообще центральные атомы этой категории являются акцепторами класса A. Если переходить от элемента к элементу в ряду слева направо, то тип связи почти правильным образом изменяется от чисто ионного к чисто ковалентному и прочность  $\sigma$ -связи также закономерно растет при переходе слева направо. В ряду переходных элементов следует ожидать возрастание вклада в связь металл—лиганд ( $L \rightarrow M$ ) $_{\pi}$ -связывания, если только, конечно, лиганд способен к такому типу связывания. Для этой категории кислород является особенно важным лигандом, поскольку способен к формированию двойных и, возможно, тройных связей с переходными элементами этой категории вследствие его способности переносить часть своей  $\pi$ -электронной плотности на вакантную  $d_{\pi}$ -орбиталь центрального атома, что приводит к образованию  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи. Фторид-ион, отличный лиганд для металлов этой категории, также может образовывать сильную связь по этому механизму связывания (см. гл. 7, стр. 315).

Стереохимия комплексов, образованных атомами металлов этой категории, может быть предсказана на основе теории отталкивания валентных электронных пар (см. гл. 7); все комплексы этой группы диамагнитны.

### Категория II

Сюда относятся атомы или ионы металлов, имеющие в комплексах на валентном уровне электронную конфигурацию псевдоблагородного газа, т. е.  $(n-1)d^{10}$  (где  $n$  равно 4, 5 или 6). Эти

Таблица 10-4. Классификация элементов -- комплексообразователей по электронной конфигурации \*

Категория I  
( $1s^2$  и  $ns^2np^6$ )

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

\* Римские цифры — степени окисления элементов. Элементы четвертой категории могут иметь все возможные степени окисления, за исключением тех, которые они имеют как элементы предыдущих категорий.



атомы также имеют сферическую симметрию, причем некоторые атомы металлов в комплексе имеют отрицательную степень окисления. Все комплексы, образованные этими атомами, имеют в значительной степени ковалентный характер связи.

При переходе в этой категории от элемента к элементу справа налево, начиная от металлов побочной подгруппы первой группы (Cu, Ag, Au), вклад в связь металл—лиганд от  $(M \rightarrow L)_\pi$ -связывания должен возрастать. Действительно, это связано с тем, что за счет образования донорно-акцепторной связи на центральном атоме накапливается отрицательный заряд. Наиболее вероятным механизмом делокализации избыточной электронной плотности является образование дативной  $\pi$ -связи.

У элементов справа от Cu, Ag, Au увеличивается вклад в связь металл—лиганд от  $(L \rightarrow M)_\pi$ -связывания, и для них вполне применимо то, что было сказано выше по этому поводу для элементов категории I.

Большое различие между элементами этих двух категорий объясняется тем, что у элементов категории I акцепторные  $d_\pi$ -орбитали имеют меньшее главное квантовое число, чем  $\sigma$ -связывающие  $s$ - и  $p$ -орбитали, а у элементов категории II внешние  $d$ -орбитали являются акцепторными  $\pi$ -орбиталями.

Сtereoхимия комплексов, образованных атомами металлов этой категории, также может быть объяснена по теории отталкивания валентных электронных пар; все комплексы диамагнитны.

### Категория III

К этой категории относятся ионы или атомы металлов, имеющие в комплексах электронную конфигурацию псевдоинертного газа плюс два электрона, т. е.  $(n - 1) d^{10} ns^2$  (где  $n$  равно 4, 5 или 6). Эти атомы интересны тем, что у них сферическое симметричное распределение  $d$ -электронов нарушают два  $s$ -электрона. К сожалению, данные о симметрии этих комплексов очень ограничены, но ряд примеров все же известен: комплекс  $\text{SnCl}_3^-$  пирамидальный, молекула  $\text{GeF}_2$ , изображенная на рис. 7-4, а также  $\text{S}(\text{Se}, \text{Te})\text{X}_4$  имеют искаженные геометрические формы из-за неподеленной пары электронов; то же справедливо для соединений с  $\text{Br}^{\text{V}}$ ,  $\text{IV}$ ,  $\text{Xe}^{\text{VI}}$  и др., хотя последние вообще нельзя отнести к атомам металлов.

### Категория IV

Эта категория включает ионы или атомы металлов, имеющие в комплексах не полностью заполненные  $d$ -орбитали, т. е. конфигурацию  $(n - 1) d^{1-9}$  (где  $n$  равно 4, 5 или 6). Эта группа включает элементы переходных металлов со всеми степенями окисления, кроме тех, которые уже были отнесены к предыдущим категориям. Из-за большого числа элементов этой группы, а также по более основательным причинам целесообразно разбить эту категорию на несколько групп по конфигурациям электронов,

находящихся на  $d$ -орбиталях. Чтобы понять это подразделение, нужно ввести некоторые дополнительные представления, в частности изложить теорию кристаллического поля. Здесь достаточно сказать, что дальнейшее подразделение категории зависит главным образом от двух факторов: числа  $d$ -электронов и природы связи с данным лигандом. По структуре комплексные ионы можно разделить на группы, характеризующиеся правильной (октаэдрическая, тетраэдрическая, додекаэдрическая), слабо искаженной и сильно искаженной структурами. Примерами комплексов, имеющих правильную структуру, предсказываемую теорией отталкивания валентных электронных пар, могут служить комплексы, образованные центральным атомом с высокоспиновой  $d^5$ -конфигурацией (т. е. все пять электронов спарены).

### ТЕОРИИ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ

Каждая теория должна удовлетворять по крайней мере двум требованиям: она должна давать возможность объяснить известные экспериментальные факты и предсказывать новые. Для комплексов нам нужно объяснение и предсказание их термодинамических, кинетических, спектральных, стереохимических и магнитных свойств. Если иметь в виду большое разнообразие ионов металлов, лигандов и типов комплексов, можно понять трудность такой задачи. Известно, что нет всеобъемлющей теории, а скорее, есть несколько удачных теорий, каждая из которых обладает отдельными достоинствами при рассмотрении той или иной группы комплексов. Ранее упоминалось, что большинство известных комплексов — комплексы с координационным числом 4, имеющие приблизительно плоскую или тетраэдрическую конфигурацию, и комплексы с координационным числом 6, имеющие приблизительно октаэдрическую конфигурацию. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением комплексов с координационными числами 4 и 6.

Прежде чем обсуждать некоторые теории координационной связи, следует отметить, что теория — не более чем приближение к действительности. И если бывают из нее исключения, этого еще недостаточно, чтобы обесценить всю теорию. Более вероятно, что исключения указывают на наше неумение давать им удовлетворительные объяснения. Обычно нужно только видоизменять теорию таким образом, чтобы эти исключения были ею охвачены. В связи с этим необходимо тесное сотрудничество между теоретиками и экспериментаторами. Теория валентных связей в приложении к комплексным соединениям долго и успешно служила исследователям, пока исключения из нее и несоответствия опытным данным не заставили ученых пренебречь ею в пользу более новых теорий. И все же, однако, теория валентных связей несколько не хуже других теорий, также имеющих недостатки; она лишь нуждается в модификации и развитии, чтобы быть

полезной современному специалисту по химии комплексных соединений. Одни и те же явления могут быть объяснены двумя или даже более теориями, и тогда мы должны искать более фундаментальную концепцию, общую для обеих теорий, которая будет, по всей вероятности, лучшим приближением к действительности. Такое положение существует сейчас и с теориями кристаллического поля и молекулярных орбиталей в их применении к комплексам. На их основе вырос в настоящее время более универсальный метод, известный как *теория поля лигандов*.

Электронная теория валентности, сформулированная Льюисом в 1916 г. и распространенная на многие системы Лэнгмюром в 1919 г. и другими авторами в течение последующего десятилетия, дала химикам возможность выразить вернеровское понятие валентности с помощью электронных представлений. Основная заслуга в использовании новой теории валентности принадлежит Сиджвику [14] и Лоури [15]. Главные валентности Вернера были интерпретированы как результат электровалентности, или переноса электрона, а побочные рассматривали как проявление ковалентности, или обобщения электронных пар. Главная валентность может быть, а может и не быть ионной. Так, если во внутренней координационной сфере находится отрицательный ион, например ион хлора в комплексе  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ , он может быть связан с атомом металла как главной, так и побочной валентностями. В данном случае ион хлора потерял свой ионный характер. Только нитрат-ионы насыщают главную валентность и поэтому сохраняют свой ионный характер.

Квантовая механика Шредингера и Гейзенберга, развитая ими в конце двадцатых годов, заложила основу для современной трактовки координационной связи на базе электронных представлений. Прежде чем перейти к рассмотрению этих представлений, надо обсудить предшествующее квантовомеханической теории приближение, предложенное Сиджвиком.

### Модель Сиджвика

Сиджвик принял идеи Льюиса о двухэлектронной ковалентной связи между двумя атомами в молекуле и ввел понятие координационной связи для случая, когда оба электрона, образующие связь, поставляются одним атомом. Заметив, что все молекулы или ионы, которые могут присоединяться к иону металла, имеют по крайней мере одну неподеленную пару электронов, он предположил, что эта свободная электронная пара частично может быть отдана иону металла при образовании связи. Такую связь называют *дативной* или *семиполярной* и иногда изображают стрелкой ( $\text{M} \leftarrow \text{L}$ ), которая указывает, что донорная группа (L) поставляет на связь с акцептором (M) оба электрона.

Далее, Сиджвик предположил, что ион металла стремится принимать электронные пары до тех пор, пока не получит такое

число электронов, при котором атом металла в образованном комплексном ионе будет иметь *эффективный атомный номер* (ЭАН), равный атомному номеру следующего ближайшего инертного газа. Это можно проиллюстрировать на примере  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ :

$\text{Pt}^{\text{IV}}$ содержит . . . . .	74	электрона
$6\text{NH}_3$ групп. отдают . . . . .	12	электронов
ЭАН $\text{Pt}^{\text{IV}}$ в комплексе . . . . .	86	электронов, что соответствует порядковому номеру Rn

Этому правилу подчиняются многие из известных комплексов ионов, но все же имеется большое число исключений. Например, все ионы металлов, образующие комплексы с разными координационными числами, должны нарушать это правило. Действительно, комплексы, образованные некоторыми ионами металлов, такими, как  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , который проявляет координационное число 4 в  $[\text{FeCl}_4]^-$  и координационное число 6 в  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , не подчиняются этому правилу.

В настоящее время концепция эффективного атомного номера Сиджвика имеет не более чем историческое значение, но все же она заслуживает внимания, так как почти все известные карбонилы металлов, большинство их производных (карбонилгалогениды, карбонилгидриды, карбонилнитрозилов), а также родственные соединения, включающие  $\pi$ -акцепторные лиганды, подчиняются этому простому правилу. Правда, недавно полученные соединения  $\text{V}(\text{CO})_6$  и  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  не подчиняются этому правилу; одновременно интересно отметить, что устойчивость этих соединений много меньше устойчивости всех других карбонилов.

Идея координационной связи между двумя атомами оказалась удачной для объяснения образования и устойчивости иона аммония (образованного из  $:\text{NH}_3$  и  $\text{H}^+$ ), продуктов присоединения, таких, как  $(\text{CH}_3)_3\text{B}:\text{NH}_3$ , и некоторых других льюисовых кислотно-основных продуктов. Однако для комплекса, образованного ионом металла с координационным числом 6, предполагаемая отдача шести пар электронов центральному иону сомнительна в связи с накоплением очень большого отрицательного заряда на атоме металла. Хотя мы и хотели бы сохранить простоту модели Сиджвика, необходимо признать, что она требует усовершенствования не только из-за возражений, на которые мы только что указывали, но и по ряду других причин, которые станут очевидны ниже.

### Четыре современные теории

При теоретическом объяснении природы связи в координационных соединениях и их свойств общепризнанными являются четыре более или менее отличные друг от друга теории.

Хронологически первой является *электростатическая* теория с ее более современной модификацией — *теорией кристалличе-*

ского поля, второй — теория валентных связей и третьей — теория молекулярных орбиталей. Развивающаяся сейчас на основе сочетания теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей теория известна под названием *теории поля лигандов*. Конечно, следует учесть, что ни одна из этих теорий (за исключением последней) не предназначена для объяснения связи только в комплексных соединениях, но именно в этой области все они применяются наиболее успешно.

Теорию валентных связей рассмотрим первой, поскольку она наиболее понятна и проста. В настоящее время ее применяют сравнительно редко, но она прекрасно служила больше четверти века химии координационных соединений для объяснения некоторых свойств комплексов. Затем обсудим электростатическую теорию с акцентом на теорию кристаллического поля. Хотя она возникла в 1929 г., особый интерес к ней проявился у химиков в течение десяти лет — с 1952 по 1962 г. Эта теория помогает объяснить многие физико-химические свойства координационных соединений. Большое число ограничений и приближений привели к необходимости учета в чисто электростатической теории эффекта ковалентного связывания. В результате появилась теория поля лигандов, которая будет рассмотрена после теории молекулярных орбиталей в применении к комплексам. Теория молекулярных орбиталей является наиболее общей, все остальные можно рассматривать как ее частные случаи. Однако из-за сложности применения ее к многоатомным системам в большинстве случаев с ее помощью нельзя получить точную трактовку строения того или иного комплекса.

Приложение теории молекулярных орбиталей к комплексам следует пока все еще считать первым шагом на пути теоретического рассмотрения строения и свойств комплексных соединений; она, конечно, является наиболее перспективной теорией для будущих исследований.

Прежде чем рассматривать различные теории, полезно привести некоторые сведения, касающиеся атомных орбиталей центрального газового иона, свободного от воздействия на него лигандов, и орбиталей лигандов, которые включаются в связи металл—лиганд. Диаграмма в полярных координатах угловой части волновой функции для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей изображена на рис. 2-9. Напомним, что на диаграмме расстояние от начала координат пропорционально абсолютному значению угловой части волновой функции  $\Psi(\theta, \varphi)$ . Диаграмма дает приближенную картину углового распределения электронной плотности, но не является, как это часто считают, граничной поверхностью для всей электронной плотности.

Валентные электроны переходных металлов находятся главным образом на  $d$ -орбиталях, и поэтому именно эти орбитали вызывают наибольший интерес. Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  взаимно перпендикулярны (ортогональны) и каждая имеет четыре чере-

дующиеся положительные и отрицательные доли, определенные знаком  $\Psi(\theta, \varphi)$  в соответствующих квадрантах. Три другие орбитали  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2-y^2}$  и  $d_{x^2-z^2}$  также взаимно перпендикулярны, и каждая имеет четыре доли, располагающиеся вдоль соответствующих осей в одной из трех перпендикулярных плоскостей. Однако из этих трех эквивалентных орбиталей только две независимы, поэтому обычно строят гибридную орбиталь, например нормированную линейную комбинацию  $d_{z^2-y^2}$ - и  $d_{z^2-x^2}$ -орбиталей и обозначают ее  $d_{z^2}$ . Эта орбиталь имеет большие положительные доли вдоль оси  $z$  и отрицательный пояс в виде кольца вокруг оси  $z$ , расположенного в плоскости  $xy$  (см. рис. 2-9). По причинам, которые станут ясными ниже, первые три орбитали группируются вместе и обозначаются как  $d_e$ -орбитали (или  $t_{2g}$ ), а последние две  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  — как  $d_v$ -орбитали (или  $e_g$ ). В отсутствие электрического или магнитного полей три  $p$ -орбитали данного квантового уровня имеют одинаковую энергию, так же как и пять  $d$ -орбиталей.

У атомов элементов, стоящих до и после переходных элементов, в формирование химических связей вовлекаются  $ns$ -,  $np$ - и  $nd$ -орбитали. Как будет видно из дальнейшего, для элементов, расположенных до переходных металлов, в образовании связи металл—лиганд большее значение будет иметь ионная составляющая (ионный радиус и эффективный заряд ядра). Для элементов, стоящих после переходных металлов, ионный радиус и эффективный заряд ядра также играют важную роль, но существенны и такие факторы, как поляризуемость и ковалентные связи, образуемые внешними  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталями. Для переходных элементов все упомянутые выше факторы в большей или меньшей степени важны, но существенны еще и вклады  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, образованных  $(n-1)$   $d$ -орбиталями. У лантаноидов и, в особенности, у актиноидов  $4f$ - и  $5f$ -орбитали и соответствующие электроны могут вовлекаться в связывание металл—лиганд, но это не является столь решающим фактором, как участие в связях  $d$ -орбиталей.

Различные лиганды с центральным ионом металла могут образовывать связи, характер которых изменяется от ионного до ковалентного. Решающую роль в образовании ионных связей играют радиус донорного атома лиганда, заряд, поляризуемость и постоянный дипольный момент. В случае ковалентного связывания весьма важны такие факторы, как энергия  $\sigma$ -связывающей электронной пары, а также симметрия акцепторной или донорной  $\pi$ -орбитали.

Перейдем к рассмотрению каждой из четырех теорий.

### Теория валентных связей

Применение теории валентных связей к комплексным соединениям принадлежит Полингу [16]. Эта теория предполагает рассмотрение электронной структуры основного состояния цен-

трального атома и пригодна главным образом для предсказания типа связи, стереохимии и общих магнитных свойств комплексов. При описании связи с позиций теории валентных связей орбитали комплексов обычно рассматривают только как орбитали центрального атома, гибридизация которых приводит к образованию связывающих орбиталей.

Полинг разработал очень простой и удобный способ изображения связи, который предусматривает следующие допущения.

1. Центральный атом металла должен иметь для образования ковалентных связей с орбиталями лиганда некоторое число вакантных орбиталей, определяющее его координационное число.

Орбитали лигандов точно не определены, но предполагается, что они являются заполненными связывающими  $\sigma$ -орбиталями.

2. Ковалентная  $\sigma$ -связь возникает при перекрывании вакантной орбитали атома металла с заполненными орбиталями донорной группы. Донорная группа должна поэтому содержать по крайней мере одну неподеленную пару электронов. Орбиталь атома металла является гибридной, сформированной из подходящих  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей. Эта связь, называемая *координационной*, подобна ковалентной связи, образованной перекрыванием двух направленных орбиталей. Конечно, она может обладать значительной полярностью в зависимости от способа образования.

3. В последнее время кроме  $\sigma$ -связи в теории валентных связей допускают возможность образования и  $\pi$ -связи при наличии у атома металла подходящих  $d$ -орбиталей, перекрывающихся с  $\pi$ -орбиталью лиганда. Этот вид связи, если он носит  $\pi$ -дативный характер ( $M \rightarrow L$ ) $_{\pi}$ , должен изменить распределение заряда у атома металла и лиганда таким образом, что  $\sigma$ -связь усилится. Если же имеет место ( $L \rightarrow M$ ) $_{\pi}$ -связывание, обычно не рассматривавшееся в ранней теории валентной связи,  $\sigma$ -связь может ослабиться, но в целом прочность связи должна возрастать. Чем больше электронные облака перекрывают друг друга, тем более прочной является образующаяся ковалентная связь. Было показано, что для удовлетворения этого критерия необходимо, чтобы исходные атомные орбитали были гибридизованы, образуя новую систему эквивалентных орбиталей, принимающих участие в связи и имеющих определенное направление в пространстве.

Так как гибридизация орбиталей была описана в гл. 5, приведем только результаты вычислений, которые определяют форму и относительную прочность некоторых гибридных связей, важных для комплексов (табл. 10-5).

Удобный способ изображения связей, разработанный Полингом, можно иллюстрировать примерами, приведенными в табл. 10-6 для трех наиболее часто встречающихся гибридизаций:  $d^2sp^3$ ,  $sp^3$  и  $dsp^2$ . Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  в октаэдрическом комплексе направлены прямо к лигандам и поэтому принимают участие в образовании гибридных  $d^2sp^3$ -связей. В плоском квадрате гибридные  $dsp^2$ -связи используют только  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь.

Таблица 10-5. Форма и относительная прочность наиболее важных гибридных орбиталей

Координационное число	Электронная конфигурация	Пространственная конфигурация	Относительная прочность связи
—	$s$	—	1,000
—	$p$	—	1,732
2	$sp$	Линейная	1,932
3	$sp^2$	Тригональная	1,991
4	$sp^3, d^2s$	Тетраэдр	2,000
4	$(d_{x^2-y^2}) sp^3$	Плоский квадрат	2,694
5	$d_{z^2} sp^3$	Тригональная бипирамида	—
5	$(d_{x^2-y^2}) sp^3, d^4s$	Квадратная пирамида	—
6	$d_{xy}^2 sp^3$	Октаэдр	2,923

Атом металла с координационным числом 5, осуществляющий  $dsp^3$ - или  $sp^3d$ -гибридизацию, использует  $d_{z^2}$ -орбиталь для образования геометрической формы тригональной бипирамиды. Если же он использует орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  или  $d_{xy}$ , то получается комплекс в виде квадратной пирамиды. Обе эти геометрические формы комплексов обнаружены. В табл. 10-6 приведены магнитные моменты (в магнетонах Бора), вычисленные с использованием чисто спиновой формулы (см. гл. 11). Из данных этой таблицы видно, что значения вычисленных и экспериментально наблюдаемых магнитных моментов хорошо согласуются. Расхождение, хотя и малое, может быть объяснено с помощью других теорий, но не теорией валентных связей. Это будет рассмотрено в следующей главе. Также видно, что пространственная конфигурация, предсказанная гибридными орбиталями, находится в полном соответствии с известной стереохимией комплексов.

#### Недостатки ранней модели

Применение первоначального метода Полинга сталкивается с серьезными трудностями, когда число орбиталей, нужное для размещения электронов, принимающих участие в образовании связей, очень мало. Это может быть результатом заселенности орбиталей спаренными и неспаренными электронами самого атома металла. Примером является комплексный ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , который имеет магнитный момент, соответствующий пяти неспаренным электронам, и комплексный ион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  с двумя неспаренными электронами. Ни в одном из этих комплексов невозможна гибридизация  $d^2sp^3$ , так как комплексообразующий ион может предоставить для образования гибридных связей

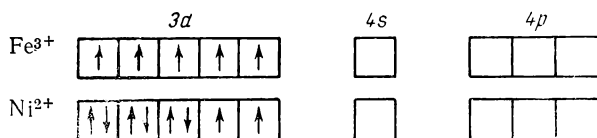


26 Таблица 10-6. Примеры часто встречающихся гибридизаций с указанием распределения электронов.

\* Магнитные моменты выражены в магнетонах Бора  $\mu_B$  и вычислены с учетом магнитных моментов, происходящих только от спин-электронов.  
 \*\* ЭДА — этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

\* Магнитные моменты выражены в магнетонах Бора  $\mu_B$  и вычислены с учетом магнитных моментов, происходящих только от спин-электронов.  
 \*\* ЭДА — этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

только четыре незаполненные орбитали с примерно одинаковой энергией, расположенные выше заполненных *d*-орбиталей:



Вначале Полинг преодолел эту трудность, предположив ионный характер связи в таких комплексах, т. е. он допустил, что орбитали металлов остаются свободными для размещения на них только электронов иона металла, а электроны, принимающие участие в связях, находятся на отдельных орбиталях, локализованных главным образом на лигандах. Далее он предположил, что внешние незаполненные орбитали могут быть использованы для формирования ковалентных связей, которые будут в резонансе с чисто ионными связями. Ниже будет показано, что теории кристаллического поля, поля лигандов и молекулярных орбиталей предлагают более удовлетворительную трактовку комплексов подобного вида.

Введение термина *ионный* для описания этих комплексов неудачно, так как многие из них, такие, как сильно парамагнитный триацетилацетонат железа(III)  $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$ , ведут себя как чисто ковалентные соединения.

Другое предположение было выдвинуто в 1937 г. Хиггинсом [17]. Он высказал мнение, что в образовании ковалентной связи принимают участие внешние *d*-орбитали. Однако в то время обычно считали, что *nd*-орбитали не могут гибридизоваться с *ns*- и *np*-орбиталями и образовывать прочные ковалентные октаэдрические связи. Более поздние вычисления Крэга и др. [18] показали, что с сильно электроотрицательными лигандами использование *4d*-орбиталей, вероятно, приводит к образованию более прочных связей, нежели использование только *4s4p<sup>3</sup>*-орбиталей.

Чтобы различить два вида комплексов, были введены названия: *внешнеорбитальные* и *внутреннеорбитальные* (Таубе), *спин-свободные* и *спин-спаренные* (Ньюхольм), *высокоспиновые* и *низкоспиновые* (Оргел).

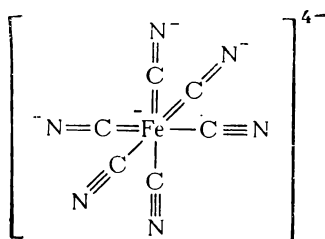
В третьем издании классической монографии Полинга «Природа химической связи» [16] введены термины: *гиполигатные* и *гиперлигатные*.

Большинство из этих терминов потеряло сейчас свое первоначальное значение и только некоторые еще сохранились как чисто описательные, а именно, высокоспиновый, низкоспиновый, спин-свободный и спин-спаренный. В дальнейшем будут использоваться именно эти термины.

## Кратные связи

До сих пор подразумевалось при обсуждении теории валентных связей, что все лиганды имеют пару электронов, которую они способны легко отдавать, образуя  $\sigma$ -связь, т. е. все лиганды являются хорошими основаниями по Льюису. Это далеко от истинного положения вещей. Известно много лигандов, таких, как CO, RNC,  $PX_3$  (X — галоген),  $PR_3$ ,  $AsR_3$ ,  $SR_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$  и других, которые очень бедны донорными электронными парами и все же образуют очень прочные комплексы с металлами. Более того, весьма сомнительно, что на центральном атоме металла возможна локализация высокого отрицательного заряда, который создавался бы, если бы каждая из шести отрицательных групп отдавала свою пару электронов.

Последнее положение требует объяснения. По предположению Полинга, атомы переходных металлов не ограничиваются образованием простых ковалентных связей. Они способны образовывать кратные связи с электроноакцепторными лигандами, используя электроны  $\pi$ -орбиталей, лежащих ниже орбиталей валентных электронов. Для иллюстрации рассмотрим гексацианоферрат(II)-ион  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , в котором заряд  $-4$  как бы создается на атоме железа. Если предположить наличие двойной связи между атомами железа и углерода, эта невероятная концентрация отрицательных зарядов может быть распределена более подходящим способом. Ниже приведена одна из предложенных Льюисом структур, показывающая, каким образом заряд на атоме железа может быть уменьшен до  $-1$ .



Были предложены и другие аналогичные резонансные структуры. Если для этого комплекса допустить ионную структуру, следует ожидать дальнейшего уменьшения отрицательного заряда на атоме железа.

Не вдаваясь в подробности в написании льюисовских структур, можно распределить 4 отрицательных заряда по молекуле с преобладанием их на наиболее электроотрицательных атомах. Это позволило бы атому железа стать нейтральным или даже положительно заряженным, каким он и должен быть.

В последнее время было сделано много попыток применить полуэмпирическую теорию молекулярных орбиталей для расчета

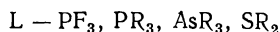
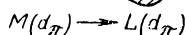
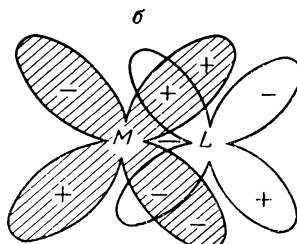
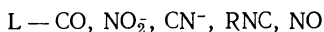
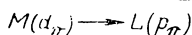
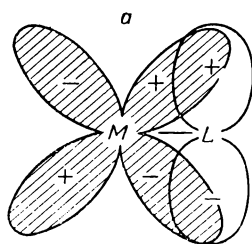
различных свойств комплексов, таких, как стереохимия, электрический дипольный момент, частоты электронных переходов, энергия ионизации, распределение заряда [19—21]. Расчеты заряда и конфигурации молекулярных орбиталей, выполненные для 32 октаэдрических и тетраэдрических комплексов 3d-металлов, содержащих галогенидные и халькогенидные лиганды, показали, что на центральном атоме металла всегда локализуется небольшой положительный заряд. В исследованных комплексах он меняется в пределах от +0,13 для тетраэдрического ( $\text{CoS}_4^{6-}$ ) до +1,12 для октаэдрического ( $\text{TiF}_6^{3-}$ ) комплексов. Принцип электронейтральности Полинга в этих случаях сохраняется. Этот принцип утверждает, что электроны в молекуле распределяются таким образом, чтобы заряд, приходящийся на каждый атом, был равен нулю, или очень близок нулю, за исключением наиболее электроположительных атомов, требующих наличия положительного заряда, и наиболее электроотрицательных атомов, требующих, соответственно, отрицательного заряда. Например, в катионных комплексах  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  формальный заряд на атомах железа и кобальта должен был бы быть равным —3, так как трижды положительный ион железа или кобальта получает половину поделенных 12 электронов от шести молекул лиганда. В то же время, если принять, что взаимодействие молекулы воды и аммиака с центральным ионом носит только ион-дипольный характер, то заряд на атоме металла должен быть равен +3. Ни один из этих двух крайних случаев, по-видимому, не имеет места. Более разумно предположить, что отрицательный заряд распределится в системе статических положительных центров таким образом, чтобы, с одной стороны, состояние отвечало минимуму энергии и, с другой, чтобы весь заряд центрального иона распределился по атомам водорода. Последние можно образно представить расположенными на поверхности сферы, которая как бы ограничивает объем комплексного иона, а как хорошо известно, заряд на сфере распределится равномерно по всей поверхности.

Кратность  $\pi$ -связей в комплексах металлов в настоящее время считают важным фактором в образовании устойчивых металл-лигандных связей. Если пренебречь связью металл—металл в некоторых типах комплексов и сильно делокализованными связями в комплексах с такими лигандами, как олефины и ароматические системы, то легко классифицировать остальные типы  $\pi$ -связей, обнаруженных в комплексах металлов:

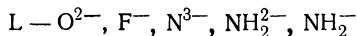
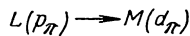
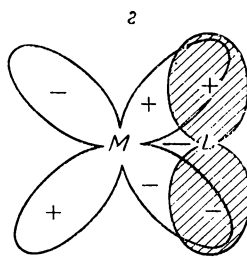
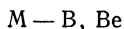
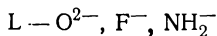
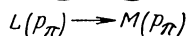
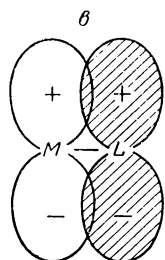
- 1)  $M(d_\pi) \rightarrow L(p_\pi)$ , или частичный переход  $d_\pi$ -электронов атома металла на пустую  $p_\pi$ -орбиталь донорного атома;
- 2)  $M(d_\pi) \rightarrow L(d_\pi)$ , или частичный переход  $d_\pi$ -электронов атома металла на пустую  $d_\pi$ -орбиталь донорного атома;
- 3)  $L(p_\pi) \rightarrow M(p_\pi)$ , или частичный переход  $p_\pi$ -электронов донорного атома лиганда на пустую  $p_\pi$ -орбиталь атома металла;

4)  $L(p_{\pi}) \rightarrow M(d_{\pi})$ , или частичный переход  $p_{\pi}$ -электронов донорного атома лиганда на пустую  $d_{\pi}$ -орбиталь атома металла.

Ниже представлена схема перекрывания орбиталей, изображающая эти четыре типа  $\pi$ -связей, и примеры лигандов и атомов металла, у которых наиболее часто встречаются эти типы  $\pi$ -связывания:



$M$  — последние в ряду переходных элементов с низкими степенями окисления.



$M$  — первые в ряду переходных элементов с высокими степенями окисления.

Орбитали изображены в состоянии до связывания, как чисто атомные орбитали; затемненные и незатемненные области соответствуют заполненным и незаполненным орбитальям. Связывание по типу *в* относительно редко. Некоторые атомы переходных металлов могут связываться по типам *a* и *б*, а также по типу *г*, в зависимости от лигандов. Также и некоторые лиганды, например  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{RS}^-$ , пиридин, дипиридил, могут принимать участие в  $\pi$ -связывании либо по типу *б*, либо по типу *г*, в зависимости от центрального атома. Эти лиганды имеют как заполненные, так и вакантные  $\pi$ -орбитали. С помощью теории молеку-

лярных орбиталей были обоснованы делокализованные связи такого типа; они будут рассмотрены в дальнейшем более подробно.

Таким образом,  $\pi$ -связывание может отвести избыточный заряд, который в противном случае должен быть локализован на центральном атоме металла; то же можно сказать и относительно донорного атома лиганда. Однако при использовании теории валентных связей для объяснения свойств комплексов все еще остается несколько серьезных несоответствий, которые не так легко преодолеть. Хотя теория валентных связей в течение долгого времени хорошо служила на ранних стадиях развития теории связи в комплексах, в настоящее время ее не рекомендуется использовать из-за следующих главных недостатков: а) возможно только качественное объяснение природы комплекса; б) невозможно детально учесть магнитные свойства; в) нельзя объяснить или предсказать относительные энергии различных стереохимических изомеров, т. е. фактически их термодинамические свойства; г) невозможно интерпретировать или предсказать спектральные свойства комплексов; д) нельзя объяснить или предсказать свойства комплексов, обусловленных или зависящих от энергии расщепления  $d$ -орбиталей, так как на основе теории валентных связей можно провести лишь различие между  $d$ -орбиталями, участвующими в гибридизации, и теми, которые в ней не участвуют.

### **Электростатическая теория — теория кристаллического поля**

#### *Простая электростатическая модель*

Простая электростатическая теория была впервые применена для объяснения комплексов металлов Ван-Аркелом и Де Буrom [22] и Гэрриком [23] примерно в 1930 г. В своей модели связи они использовали хорошо известные уравнения потенциальной энергии классической электростатики. Этот подход требовал знания зарядов и размеров центральных атомов, а также величин зарядов, постоянных дипольных моментов, поляризуемости и размеров лигандов. Легко показать, что если принять чисто электростатическую модель, то нужно ожидать для комплексов с одинаковыми лигандами и любым координационным числом правильной конфигурации. Так, для комплексов с наиболее распространенными координационными числами 2, 4, 6 и 8 конфигурации должны были бы быть соответственно линейной, тетраэдрической, октаэдрической и квадратной антипризмы, так как они обеспечивают минимальное отталкивание между лигандами. Для некоторых комплексов, используя эту простую модель, можно вычислить энергии связи, которые хорошо согласуются с экспериментально найденными значениями [2]. Однако во многих случаях применение этой модели приводит к несоответствиям

с опытными данными. Например, для комплексов с координационным числом 4 эта теория предсказывает только тетраэдрические конфигурации и не объясняет существования многочисленных плоских квадратных комплексов. Не удастся также объяснить устойчивость комплексов с неполярными лигандами, такими, как CO, PF<sub>3</sub>, комплексов с ненасыщенными органическими молекулами и положительных ионов лигандов. Кроме того, ионы элементов 4d- и 5d-семейств во многих случаях образуют более прочные комплексы, чем ионы элементов 3d-семейства, хотя из-за своего большого размера более тяжелые ионы должны были бы давать менее прочные комплексы. Наконец, наряду с другими недостатками простая электростатическая модель не позволяет объяснить или предсказать магнитные, спектральные и кинетические свойства комплексов.

### *Теория кристаллического поля*

Теория кристаллического поля подобно простой электростатической теории предполагает, что комплекс образуется в результате чисто электростатического взаимодействия между центральным атомом и окружающими его лигандами. В отличие от простой электростатической теории эта теория оперирует с понятиями орбиталей и электронов, локализованных только на центральном атоме. Эти орбитали теория кристаллического поля рассматривает отдельно от орбиталей лигандов, которые она полностью игнорирует. Согласно этой теории лиганды выступают как точечные заряды или как точечные диполи. Таким образом, с самого начала видно, что теория кристаллического поля является весьма формальной, поскольку у лигандных атомов есть орбитали, электроны и их размеры сравнимы с размерами атома металла. Тем не менее следует обсудить теорию кристаллического поля и разобраться в возможностях ее использования не только потому, что она предшествовала более общей теории поля лигандов, но и из-за нее самой, поскольку она приводит к полезным результатам.

Теория кристаллического поля не нова. Лэнгмюр в 1919 г. предположил наличие в комплексах ионной связи, а десятилетием позже Бете [24] разработал теорию с квантовомеханическим подходом. К комплексам переходных металлов эта теория впервые была применена Шлаппом и Пенни [25] и Ван-Флеком [26], которые использовали ее для вычисления магнитной восприимчивости. В 1935 г. Ван-Флек [27] обобщил и сравнил метод валентных связей, теорию кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей. Однако в последующие годы вплоть до начала пятидесятих годов теорию кристаллического поля использовали только некоторые физики, в основном Ван-Флек с учениками для изучения главным образом тонких деталей магнетохимии и спектров поглощения. Возобновлением интереса к теории кристаллического

поля мы, вероятно, обязаны сделанной в 1951 г. работе химиков Илзе и Хартмана [28], которые применили ее для объяснения слабой полосы поглощения в видимой части спектра иона гексааквотитана (III). Вслед за ними Оргел [29], вероятно в большей мере, чем любой другой химик, развил эту теорию и указал на важное значение ее для изучения комплексов переходных металлов. В последнее десятилетие большой вклад в эту теорию и ее применение в химии комплексных соединений сделали Йоргенсен, Бальхаузен, Гриффитс, Ньюхольм, Оуэн, Коттон и многие другие. Эти же химики в основном последовательно развили и применили теорию поля лигандов, изложенную ниже.

В теории кристаллического поля комплекс рассматривают как изолированную частицу, в которой электроны центрального атома, в особенности находящиеся на незаполненных  $d$ -орбиталях, подвергаются действию электростатического поля лигандов, окружающих атом металла. Теория кристаллического поля была применена также для комплекса  $f$ -элементов, однако наиболее плодотворным было ее применение для комплексов с внешними  $d$ -электронами. Здесь будет обращено внимание только на последние комплексы. В теории кристаллического поля рассматривается следующий вопрос: каково действие поля, характеризующегося определенной напряженностью и симметрией, на пять  $d$ -орбиталей центрального иона. Ответить на этот вопрос можно с помощью квантовой механики, если ввести новое слагаемое в выражение гамильтониана свободного иона  $\mathcal{H}_{\text{св}}$ . Этот член, оператор  $V$  представляет собой потенциал возмущения, обусловленного наличием лигандов в непосредственном соседстве с ионом металла. Найдем приближенное решение уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

где

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{св}} + V$$

и

$$\mathcal{H}_{\text{св}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{ze}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r) l_i s_i$$

В последнем выражении первые два члена являются обычными, а последние два обусловлены возмущениями, вызванными соответственно межэлектронным отталкиванием и спин-орбитальным взаимодействием. Важно знать, сравним ли по величине новый потенциал возмущения с другими членами в гамильтониане. Вообще возможны по крайней мере три случая.

$$(1) \quad V < \xi_i(r) l_i s_i < e^2/r_{ij}$$

Этот случай имеет место у комплексов лантаноидов, в которых незаполненный  $4f$ -подуровень хорошо экранирован от возмущающего поля лигандов.

$$(2) \quad \xi_i(r) l_i s_i < V < e^2/r_{ij}$$



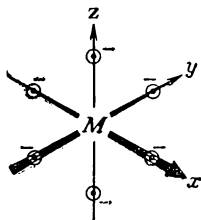
Этот случай преобладает у комплексов металлов  $3d$ -семейства, и его часто называют случаем *слабого поля*.

(3)  $e^2/r_{ij} < V$  (спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с  $V$ )

Этот случай характерен для многих  $3d$ -комплексов и почти для всех  $4d$ - и  $5d$ -комплексов: его часто называют случаем *сильного поля*.

Чтобы получить собственное значение волновой функции для  $d$ -электронов путем решения волнового уравнения, необходимо использовать математический аппарат квантовой механики. Но это выходит за рамки книги. Интересующемуся читателю следует обратиться к книгам Бальхаузена [30] и Фиджиса [31], в которых можно найти математические детали теорий кристаллического поля и поля лигандов, а также к книге Гриффитса [32], в которой наиболее исчерпывающе изложен этот вопрос.

В настоящей книге наиболее интересно рассмотреть качественное влияние на  $d$ -орбитали атома металла потенциала возмущения. Рассмотрим центральный атом  $M$ , окруженный точечными зарядами или диполями, представляющими собой шесть одинаковых лигандов. Эти заряженные точки будут локализованы из-за электростатического взаимодействия по вершинам октаэдра, и потому их можно, ради удобства, считать расположенными на осях декартовых координат, как показано ниже:



Легко увидеть, что орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  расположены так, что их максимумы простираются вдоль этих осей и направлены прямо на лиганды; этим орбиталям должна соответствовать большая энергия по сравнению с тремя другими  $d$ -орбиталями  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , максимумы которых попадают между осями координат. Другими словами, электрон, занимающий  $d_z$ -орбиталь, будет испытывать большее отталкивание, чем электрон, расположенный на  $d_e$ -орбитали, так как первый направлен прямо на отрицательный заряд, а второй направлен между зарядами. С энергетических позиций это соответствует снятию первоначального вырождения  $d$ -орбиталей свободного иона или атома, находящегося в вакууме, т. е. энергетический подуровень для октаэдрических комплексов расщепляется на два, как показано на рис. 10-2. Надо заметить, что увеличение энергии  $d$ -электронов (см. рис. 10-2б) на неизвестное, но относительно большое количество является результатом отталкивания электронов центрального иона отрицательными зарядами лигандов. Локализация точечных зарядов в вер-

шинах октаэдра создает поле с симметрией  $O_h$ , которое вызывает расщепление  $d$ -орбиталей, как показано на рис. 10-2 в, на два подуровня. Верхний из подуровней, дважды вырожденный, обозначают через  $d_\gamma$  или  $e_g$ , а нижний, трижды вырожденный, через  $d_e$  или  $t_{2g}$ . Из соображений симметрии на основании теории групп можно показать, что система  $d$ -орбиталей симметрии  $O_h$  расщепляется на трижды вырожденный набор, обозначаемый  $T_{2g}$ , и дважды вырожденный, обозначаемый  $E_g$ . (Последнее обозначение теории групп часто используют для обозначения орби-

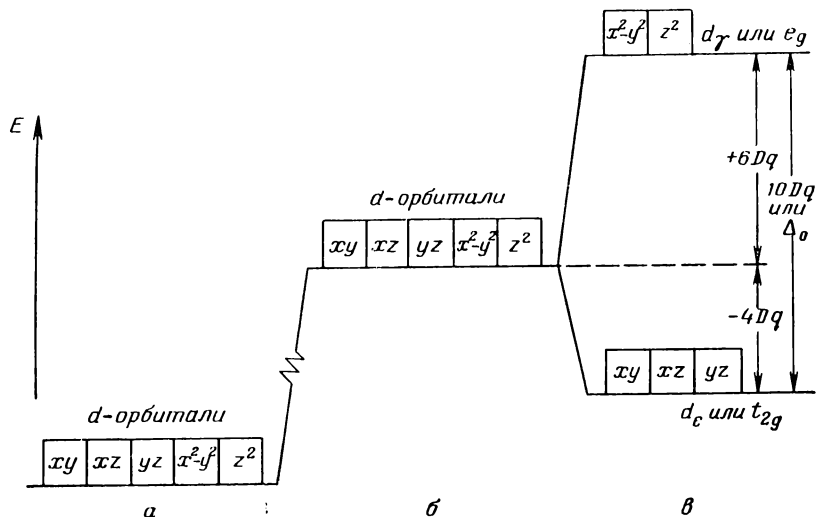


Рис. 10-2. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая расщепление пятикратно вырожденных  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле:

*a* —  $d$ -орбитали иона в отсутствие поля; *б* —  $d$ -орбитали в сферическом поле, моделирующем отталкивание электронов центрального иона зарядами лигандов; *в* — расщепление  $d$ -орбиталей в поле симметрии  $O_h$ .

талей, а первое — для обозначения состояний.) Разность энергии между  $d_e$ - и  $d_\gamma$ -уровнями в действительности много меньше, чем соответствующая разность между случаями *a* и *б*. Масштаб нарушен для большей наглядности, тем более, что разность энергий между *a* и *б* неизвестна.

Трактовка на основании теории групп не дает ни абсолютную, ни относительную информацию об энергиях орбиталей. Энергетическую оценку можно получить другими методами, которые были указаны выше. Теория групп позволяет также установить расщепление орбиталей в поле других симметрий, таких, как  $T_d$  (тетраэдрическая),  $D_{4h}$  (тетрагональная),  $D_{2d}$  (додекаэдрическая),  $D_{3h}$  (тригонально-бипирамидальная),  $C_{4v}$  (квадратно-пирамидальная), которые будут кратко рассмотрены ниже. Более подробную информацию по этому вопросу можно получить из

книги Коттона «Применение теории групп в химии» [33]. Разность энергии двух расщепленных уровней в поле октаэдрической симметрии обозначают  $\Delta_o$  или  $10Dq$ .

Квантовомеханическая теория требует, чтобы средняя энергия возмущенных  $d$ -подуровней оставалась неизменной \*. Согласно этой теории при суммировании энергий, обусловленных кристаллическим полем шести  $d_e$ -электронов и четырех  $d_v$ -электронов, мы должны получить нуль. Поэтому  $d_e$ -подуровню должна соответствовать энергия на  $4Dq$  или  $2/5 \Delta_o$  ниже неизвестной первоначальной, а  $d_v$ -уровню — энергия на  $6Dq$  или  $3/5 \Delta_o$  выше. Так как мы не знаем исходную энергию, за нулевой отсчет для эффекта кристаллического поля берут произвольное заполнение электронами трех  $d_e$ - и двух  $d_v$ -орбиталей. Выигрыш в энергии за счет преимущественного заполнения нижележащих  $d$ -орбиталей называют *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП). В дальнейшем более подробно будет рассмотрена величина  $\Delta_o$ , а также факторы, влияющие на эту величину, и методы, с помощью которых она может быть определена.

#### *Распределение электронов по $d$ -орбиталям в октаэдрических комплексах*

Итак, нижние  $d$ -орбитали должны заполняться в первую очередь, поскольку это приводит к меньшей энергии системы. Однако в действительности картина не столь проста и нужно внимательно отнестись к факторам, определяющим распределение  $d$ -электронов между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталями. Рассматривая основное состояние, легко найти по крайней мере два важных и противоположно влияющих фактора, которые определяют заселенность  $d$ -орбиталей под действием чисто электростатического кристаллического поля. С одной стороны, это тенденция электронов занимать орбитали низшей энергии, с другой — стремление электронов находиться на различных орбиталях, обеспечивая параллельность спинов в соответствии с первым правилом Хунда, поскольку при этом снижается энергия кулоновского отталкивания электронов. Если имеется 1, 2, 3, 8, 9 и 10  $d$ -электронов, то нет неопределенности в том, как распределятся электроны вне зависимости от  $\Delta_o$  или общей энергии межэлектронного отталкивания (рис. 10-3).

Для каждой из систем  $d^{4-7}$  есть две возможности, зависящие от относительной энергии расщепления кристаллическим полем  $\Delta_o$  и средней энергии спаривания электронов. Таким образом, необходимо обсудить два предельных случая, известных как случай *сильного поля* лигандов и случай *слабого поля* лигандов (рис. 10-4).

*Среднюю энергию спаривания* электронов в единицах  $\Delta_o$  (или  $10 Dq$ ) обозначают через  $P$ . Эту величину следует считать составленной из двух частей. Кулоновская часть  $P_K$  не слишком раз-

---

\* Теорема о сохранении центра тяжести вырожденного терма. (Прим. ред.)

личается для разных  $d^n$ -систем при данном значении главного квантового числа, но все же уменьшается в ряду  $3d > 4d > 5d$ , так как большие  $d$ -орбитали предоставляют больше места электронной паре с меньшим межэлектронным отталкиванием между

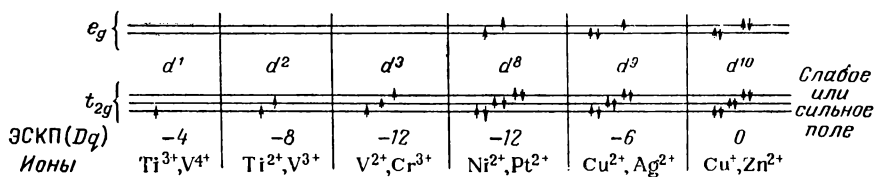


Рис. 10-3. Распределение 1, 2, 3, 8, 9, 10 электронов по  $d$ -орбиталям в октаэдрических комплексах.

электронами в паре. Другая часть  $P_{обм}$  обусловлена уменьшением квантовомеханической обменной энергии. Нужно отметить, что различие в ЭСКП для случаев сильного и слабого полей ли-

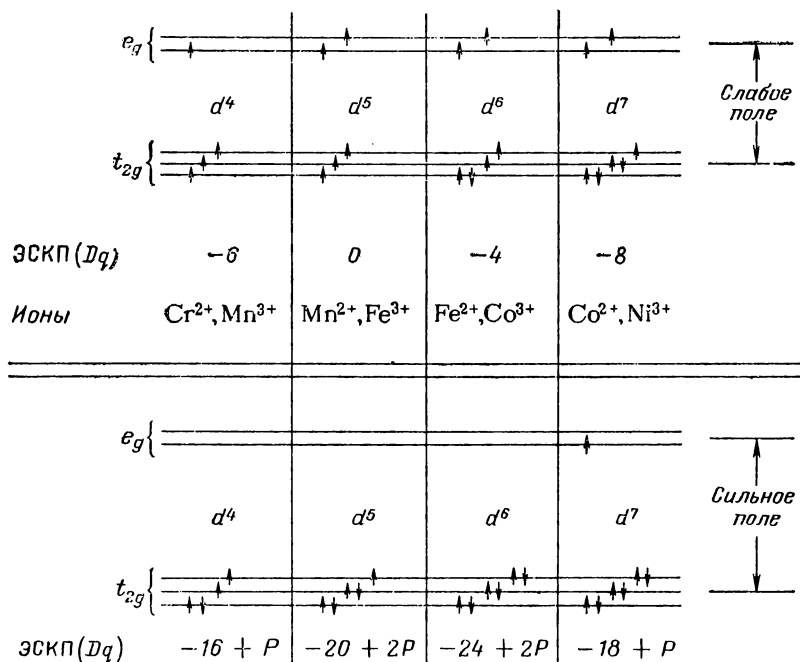


Рис. 10-4. Распределения 4—7 электронов по  $d$ -орбиталям в октаэдрических комплексах.

гандов, определяющее, какое из состояний (высокоспиновое или низкоспиновое) будет реализоваться, равно для  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$  систем соответственно  $(-10 + P)$ ,  $(-20 + 2P)$ ,  $(-20 + 2P)$  и  $(-10 + P)$ . Таким образом, чтобы осуществилось спин-спари-

Таблица 10-7. Расщепление октаэдрическим полем  $\Delta_o$  для некоторых гидратированных ионов и средняя энергия спаривания  $P$  для свободного иона металла \*

$d^n$	Ион	$\Delta_o$	$P$	Ион	$\Delta_o$	$P$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	13 900	23 500	$\text{Mn}^{3+}$	21 000	28 000
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	7 800	25 500	$\text{Fe}^{3+}$	13 700	30 000
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	10 400	17 600	$\text{Co}^{3+}$	13 000 ***	21 000
		33 000 **			23 000 ****	
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	9 300	22 500			

\* Значения  $P$  могут быть завышены на 10—30%, так как они вычислены по параметрам межэлектронного отталкивания для свободных газовых ионов.

\*\* Значение для  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

\*\*\* Значение для  $\text{CoF}_6^{3-}$ .

\*\*\*\* Значение для  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

вание, т. е. превалировало низкоспиновое состояние, значение  $(10Dq - P)$ , или  $(\Delta_o - P)$ , должно быть больше нуля.

Значение  $P$  может быть вычислено из параметра межэлектронного отталкивания, определяемого для газовых свободных ионов. Как будет видно из дальнейшего, вычисленное таким образом значение  $P$  для комплексов, по-видимому, завышено на 10—30%. В табл. 10-7 приведены ионы, для которых известны значения  $P$  и определены  $\Delta_o$ , так что появляется возможность непосредственного сравнения этих величин. Для случаев, когда  $P > \Delta_o$ , комплекс является спин-свободным, или высокоспиновым, и, наоборот, если  $\Delta_o > P$ , комплекс является спин-спаренным, или низкоспиновым, как это и было предсказано.

### Параметр расщепления кристаллическим полем

Как уже было замечено, величина  $\Delta_o$  для данного комплекса зависит от напряженности электростатического поля, обусловленного лигандами. Такими свойствами лигандов, которые влияют на величину  $\Delta_o$ , являются размер, заряд, постоянный дипольный момент  $\mu_o$  и поляризуемость  $\alpha$ . Последняя обуславливает возникновение индуцированного дипольного момента  $\mu_i$ , поскольку  $\mu_i = E\alpha$ , где  $E$  — напряженность поля, создаваемого центральным атомом. Полный дипольный момент равен  $\mu = \mu_o + \mu_i$ . Конечно, сила  $\sigma$ -связывания, а также возможная дополнительная сила  $\pi$ -связывания лигандов будут влиять на величину  $\Delta_o$ , но эти факторы нельзя принимать в расчет в рамках теории кристаллического поля. Влияние этих факторов на параметр расщепления будет учтено в теории молекулярных орбиталей.

Значение  $\Delta_o$  можно определить путем очень сложных вычислений, используя полный гамильтониан и решая соответствующее

вековое уравнение. Однако обычно ее рассматривают как полуэмпирический параметр и получают из экспериментальных данных, чаще всего из спектров, а также находят из результатов магнитных измерений и термодинамических расчетов. Рассмотрим, как получают  $\Delta_o$  по спектральным данным на простейшем примере оптического спектра  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (рис. 10-5). Энергию, соответствующую максимуму отчетливо

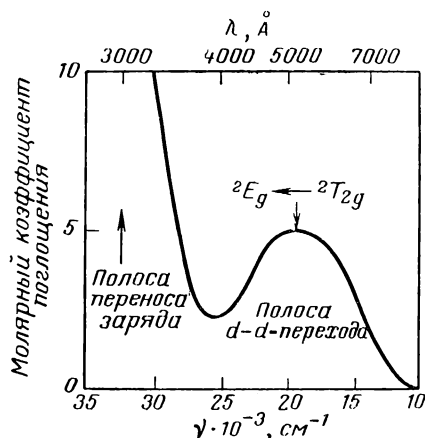


Рис. 10-5. Часть спектра поглощения иона  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

видимой абсорбционной полосы при  $20\,400\text{ см}^{-1}$ , рассматривают как энергию, необходимую для перевода неспаренного электрона с уровня  $t_{2g}$  на уровень  $e_g$ . Если это так, тогда  $\Delta_o = 20\,400\text{ см}^{-1}$  и  $Dq = 2040\text{ см}^{-1}$ . Поскольку  $-4Dq$  есть энергия стабилизации кристаллическим полем для  $d$ -системы, то ЭСКП равна  $-4 \cdot 2040 = -8160\text{ см}^{-1}$ , что приблизительно составляет  $-23\text{ ккал/моль}$ . Асимметрия абсорбционной полосы на рис. 10-5 обусловлена эффектом Яна—Теллера; он подробно будет рассмотрен ниже.

На основании большого числа экспериментальных данных можно сделать несколько обобщений относительно вели-

чины  $\Delta_o$ . Эти выводы особенно важны для высокоспиновых комплексов и, в частности, для тех, в которых ион металла находится в нормальном окислительном состоянии.

1. Величина  $\Delta_o$  при переходе от  $3d^n$ - к  $4d^n$ - и от  $4d^n$ - к  $5d^n$ -комплексам увеличивается в обоих случаях примерно на 30—50%. Например, для аммиакатов трехзарядных ионов элементов семейства VIII  $\Delta_o$  равна:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - 23\,000$ ,  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+} - 34\,000$  и  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+} - 41\,000\text{ см}^{-1}$ .

2. Для комплексов катионов со степенью окисления  $+III$   $\Delta_o$  примерно на 40—80% больше, чем со степенью окисления  $+II$ . Например, для гидратированных катионов ряда  $3d^n$  со степенью окисления  $+II$   $\Delta_o$  находится в пределах от  $7500$  до  $12\,500\text{ см}^{-1}$ , в то время как для катионов со степенью окисления  $+III$  она лежит в интервале от  $13\,500$  до  $21\,000\text{ см}^{-1}$ .

3. Для большинства катионов со степенью окисления  $+II$   $\Delta_o$  изменяется в интервале от  $8000$  до  $14\,000\text{ см}^{-1}$ .

4. Наиболее распространенные лиганды могут быть расположены в ряд, известный как спектрохимический ряд, по возрастанию  $\Delta_o$  для их комплексов с большинством ионов металлов в их обычном низшем окислительном состоянии. Например,  $I^- <$

$\langle \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{Py}^* < \text{NH}_3 < \text{ЭДА}^* < \text{ДП}^* < \text{ОФ}^* < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$ .

5. Параметр расщепления кристаллическим полем для тетраэдрических комплексов  $\Delta_t$  составляет примерно 40—50% от величины  $\Delta_o$  для аналогичных октаэдрических комплексов. Это значение неожиданно оказалось очень близким к теоретическому значению, полученному на основании чисто электростатической теории кристаллического поля  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ .

К этому можно добавить, что значения ЭСКП важны для объяснения и предсказания различий в энергии между разными ионами, но по существу они составляют только 2 ÷ 10% от общей энергии связывания в данном комплексе. Они существенны также для объяснения некоторых термодинамических и кинетических изменений, на чем мы остановимся ниже. Читатель безусловно уже мог увидеть, что теория кристаллического поля является значительным шагом вперед по сравнению с теорией валентных связей в

трактровке некоторых спектральных свойств комплексов, обусловленных  $d-d$ -переходами. Хотя подробное обсуждение магнитных свойств будет проведено ниже, здесь следует только указать, что предсказание, сделанное на основе теории кристаллического поля, о постепенном изменении магнитного поведения более согласуется с опытными фактами, нежели скачкообразное изменение, предсказанное теорией валентных связей.

На рис. 10-6 изображено влияние изменения напряженности электростатического поля на расщепление  $d$ -орбиталей в поле октаэдрической симметрии (интервал  $a-b$ ). Отсюда становится понятным, почему для некоторых комплексов, у которых величина  $\Delta_o$  очень близка к  $P$  для атома металла в комплексе, простое изменение температуры может повлиять на магнитные свойства. Такое влияние действительно наблюдается экспериментально.

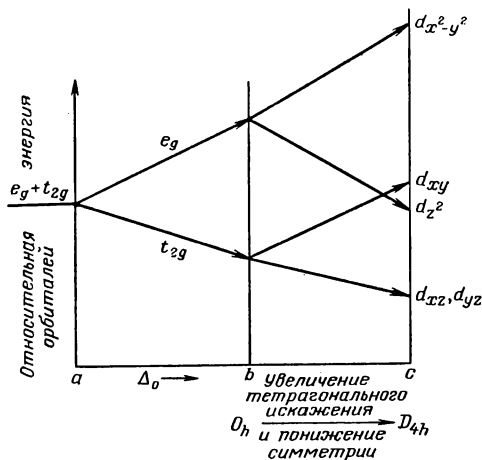


Рис. 10-6. Влияние увеличения напряженности  $\Delta_o$  электростатического поля симметрии  $O_h$  на величину  $t_{2g} - e_g$ -расщепления (интервал  $a-b$ ). Влияние искажения октаэдрического расположения лигандов на расщепление уровней (интервал  $b-c$ ).

\* Символы означают соответственно пиридин, этилендиамин, дипиридил и о-фенантролин. (Прим. ред.)

В интервале  $b \rightarrow e$  происходит дальнейшее расщепление  $d$ -орбиталей по мере того, как октаэдрическое расположение лигандов постепенно тетрагонально искажается. Этот случай имеет место, например, когда два лиганда, находящиеся в транс-положении, постепенно удаляются, а оставшиеся четыре экваториальных лиганда смещаются, приближаясь к центральному атому. Это приводит к тому, что поле лигандов уже имеет иную симметрию, нежели  $O_h$ .

### Неоктаэдрические поля

Расщепление  $d$ -орбиталей в неоктаэдрических комплексах имеет вид, показанный на рис. 10-7. В табл. 10-8 приведены расчетные значения энергии  $d$ -орбитали, содержащей один электрон, для наиболее важных кристаллических полей. При вычис-

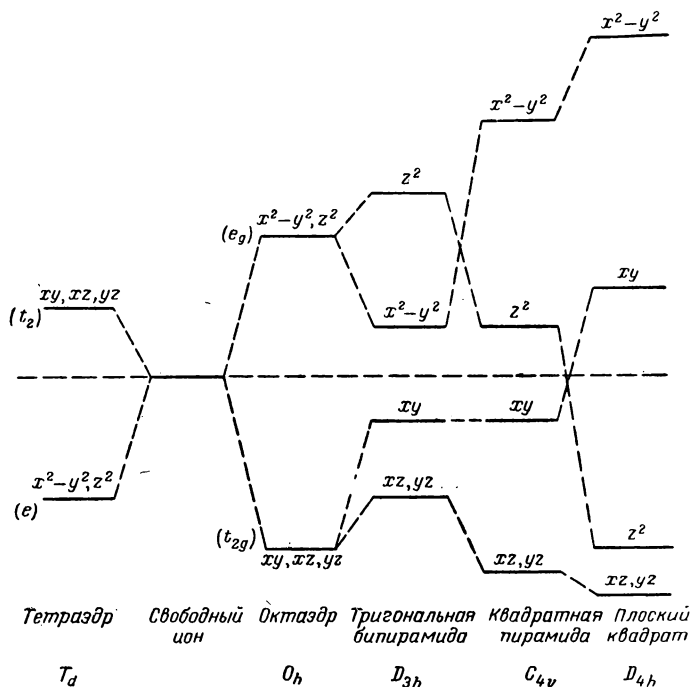


Рис. 10-7. Относительное расщепление одноэлектронной  $d$ -орбитали в кристаллических полях различной симметрии.

лении этих значений пренебрегали очень существенным влиянием межэлектронного отталкивания, поэтому они являются весьма приближенными и пригодны лишь для сопоставления. Это фактически грубая оценка относительного влияния стереохимии на расщепление  $d$ -орбиталей. Влияние строения (симметрии) ком-



Таблица 10-8. Энергия (в эВ)  $d$ -орбиталей в кристаллических полях различной симметрии

Координационное число	Структура	$d_{\gamma}$		$d_e$		
		$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
2	Линейная *	-6,28	10,28	-6,28	1,14	1,14
3	Тригональная **	5,46	-3,21	5,46	-3,86	-3,86
4	Тетраэдрическая	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
4	Плоский квадрат **	12,28	-4,28	2,28	-5,14	-5,14
5	Тригональная бипирамида ***	-0,82	7,07	-0,82	-2,72	-2,72
5	Квадратная пирамида ***	9,14	0,86	-0,86	-4,57	-4,57
6	Октаэдр	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00

\* Связь расположена вдоль оси  $z$ .

\*\* Связи лежат в плоскости  $xy$ .

\*\*\* Основные пирамиды лежат в плоскости  $xy$ .

плекса на расщепление  $d$ -орбиталей можно проиллюстрировать следующим примером. Известно, что в тетраэдрическом поле  $T_d$  две  $d_{\gamma}$ -орбитали (обозначающиеся просто  $e$ , а не  $e_g$ , поскольку у тетраэдра нет центра симметрии, как у октаэдра) имеют более низкую энергию, чем три  $d_e$ -орбитали, обозначенные через  $t_2$ . Таким образом, энергетические уровни обращены по сравнению с расположением в октаэдрическом поле и теоретическая разность уровней  $\Delta_t$ , равная  $-\frac{4}{9} \Delta_0$ , очень близка к экспериментальным данным. Из различия  $\Delta_t$  и  $\Delta_0$  становится понятным также, почему так немного тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими. На основании энергий  $d$ -орбиталей (табл. 10-8) можно предсказать координационные числа и стереохимическое строение разных  $d^n$ -систем.

### *Применение, преимущества и ограничения теории кристаллического поля*

Наибольшее значение теории кристаллического поля, несмотря на ее очевидную искусственность, по-видимому, состоит в том, что она полезна и относительно проста для теоретического обоснования количественных соотношений между эмпирическими и полуэмпирическими величинами. В этом ее основное преимущество перед теорией валентных связей. Теория кристаллического поля дает возможность понять и предсказать магнитные свойства комплексов и их изменение с изменением температуры, что не в силах сделать, за исключением установления числа неспаренных электронов, теория валентных связей, а также способствует (дает более детальное приближение) более ясному пониманию стереохимических свойств. Кроме того, как далее будет видно, с помощью

теории кристаллического поля можно рассмотреть некоторые термодинамические и кинетические проблемы, правда, пока только полуколичественно. Пожалуй, важнее всего то, что теория кристаллического поля помогает решить некоторые вопросы спектроскопии, например сделать отнесение полос к определенным переходам между  $d$ -уровнями, что невозможно сделать на основании теории валентных связей в ее обычном приложении к комплексам. Мы еще вернемся к упомянутым преимуществам теории кристаллического поля, когда будем сравнивать различные теории связи в комплексных соединениях.

Каковы же недостатки и ограничения теории кристаллического поля? По-видимому, наиболее существенным из недостатков является приближенность теории вследствие учета лишь орбиталей атома металла без рассмотрения электронной структуры лигандов. В связи с этим все свойства, зависящие от орбиталей атома лиганда, их изменения и взаимодействия с орбиталями атома металла нельзя рассматривать с позиций теории кристаллического поля. В частности, теория кристаллического поля не может объяснить полосы переноса заряда и интенсивность  $d-d$ -переходов, даже если учесть смешивание (в умеренной степени) орбиталей, происходящее, как известно, во многих комплексах (см. ниже).  $\pi$ -Связь также не может быть учтена и объяснена этой теорией, хотя эта связь встречается во многих комплексах, в частности в комплексах металлов с необычно низкими или высокими степенями окисления, а также в комплексах с алкенами, алкинами, циклопентадиенами, ароматическими углеводородами и т. д. Наконец, теория кристаллического поля не может дать удовлетворительного объяснения относительно силы лиганда, например с ее помощью нельзя объяснить, почему вода в спектрохимическом ряду является более сильным лигандом, чем  $\text{OH}^-$ .

#### *Доказательства ковалентного связывания в комплексах*

В теории валентных связей принято считать координационную связь полностью или по крайней мере преимущественно ковалентной, в то время как в теории кристаллического поля ее считают полностью электростатической. Две другие теории, которые еще надлежит обсудить, предполагают во всех комплексах наличие ковалентного связывания (в большей или меньшей степени). Обсудим экспериментальные данные, свидетельствующие о ковалентном связывании. Доказательства такого связывания можно почерпнуть из данных о различных свойствах комплексов: электронных спектров, магнитной восприимчивости и ЯМР- и ЭПР-спектров.

Электронные полосы поглощения, обусловленные  $d-d$ -переходами, формально запрещены правилами отбора, которые будут рассмотрены в гл. 11, т. е. должны иметь интенсивность, равную нулю. Однако есть по меньшей мере два механизма, с помощью

которых можно объяснить (без учета смешивания с орбиталями лиганда), почему этот переход проявляется в спектрах: 1) взаимодействием  $d$ -орбитали с нечетной колебательной волновой функцией (*вибронное* взаимодействие) в комплексном ионе; 2) взаимодействием  $d$ -орбитали с другой орбиталью атома металла ( $s$  или  $p$ ) в комплексах, у которых нет центра симметрии, например тетраэдрических. И все же известно много примеров комплексных ионов, для которых целесообразно принять иной механизм для объяснения наблюдаемых спектральных линий. Этот механизм предполагает ковалентное связывание, т. е. перекрывание, а следовательно, смешивание  $d$ -орбиталей атома металла с орбиталями лигандов.

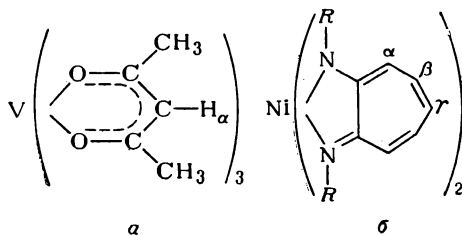
Для отнесения спектральных полос к определенным электронным переходам спектроскопические данные часто сопоставляют с диаграммой вычисленных уровней энергии. При подобных вычислениях, основанных на модели теории кристаллического поля, для закомплексованного иона металла используют параметры межэлектронного отталкивания, вычисленные для свободного газового иона, т. е. принимают их одинаковыми. Эти параметры, как будет видно из дальнейшего, определяют разность энергий термов по Расселу—Саундерсу. Однако экспериментальные данные и вычисленные значения обычно плохо согласуются друг с другом, к тому же они очень немногочисленные. Лучшего совпадения с опытом можно достигнуть, предположив, что разность энергий термов по Расселу—Саундерсу, т. е. межэлектронное отталкивание, действующее между  $d$ -электронами в закомплексованном ионе меньше, чем в свободном ионе. Если это так, то среднее расстояние между  $d$ -электронами в закомплексованном ионе должно увеличиваться, что логически приводит к признанию увеличения размеров некоторых  $d$ -орбиталей. В настоящее время объяснение о «распухании»  $d$ -электронного облака вследствие перекрывания  $d$ -орбиталей атома металла с орбиталями лиганда общепринято. Этот эффект называют «*нефелоксетическим*» (от греч. слова, означающего «расширение облака»). Вследствие этого эффекта уменьшается эффективный заряд ядра в атоме металла и от него частично удаляются  $d$ -электроны. По изменению этого эффекта можно составить ряд лигандов, более или менее не зависящий от атома металла. Этот ряд получил название *нефелоксетического ряда*. Например, таким рядом лигандов, расположенных в порядке возрастающей способности к расширению  $d$ -облака, является ряд:  $F^- < H_2O < NH_3 < C_2O_4^{2-} \sim CN^- < Br^- < I^-$ .

В некотором смысле этот ряд отражает тенденцию к возрастанию ковалентности связи металл—лиганд.

Другое доказательство ковалентного связывания можно установить из *антиферромагнитного* поведения некоторых «ионных» соединений, в большинстве случаев окислов  $VO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$  и  $NiO$ . Эти вещества подчиняются закону Кюри и Кюри—Вейса при высоких температурах, но ниже определенной температуры —

точки Нэеля—по мере дальнейшего уменьшения температуры у них наблюдается уменьшение, а не увеличение магнитной восприимчивости. Методом дифракции нейтронов было показано, что этот эффект не может быть вызван спариванием электронов внутри отдельного иона, а объясняется тенденцией половины ионов расположить свои магнитные моменты антипараллельно магнитным моментам другой половины ионов. Суть этого явления состоит в следующем. Рассмотрим систему  $M^{2+}-O^{2-}-M^{2+}$ . Если каждый ион металла имеет на  $d$ -орбитали один неспаренный электрон и эта орбиталь перекрывает заполненную  $\pi$ -орбиталь иона кислорода, то электрон атома кислорода сможет переместиться на частично заполненную  $d$ -орбиталь атома металла. Так как спин переместившегося электрона должен быть антипараллелен спину  $d$ -электрона, то другой  $\pi$ -электрон атома кислорода должен иметь спин, параллельный спину  $d$ -электрона. Теперь, если этот  $\pi$ -электрон атома кислорода таким же образом частично попадает на  $d$ -орбиталь второго иона металла, он должен заставить его неспаренный электрон иметь спин, антипараллельный спину  $d$ -электрона первого иона металла. Надо заметить, что даже в том случае, когда перекрывание  $\pi$ -орбитали невелико (оно всегда имеет место), оно приводит к состоянию с меньшей энергией. Тогда становится понятным, почему решетка окисла металла перейдет в антиферромагнитное состояние по мере понижения температуры.

Исследования комплексов методом ЯМР также внесли вклад в доказательства ковалентности связи металл—лиганд. Например, было показано, что резонансная частота протонов  $H_a$  в триацетилацетонатном комплексе  $V^{III}$  (а) существенно сдвинута



по сравнению с ее положением для аналогичного диамагнитного комплекса  $Al^{III}$ . Чтобы объяснить причину этого сдвига, следует предположить, что синиовая плотность неспаренного электрона, локализованная на  $t_{2g}$ -орбитали  $V^{III}$ , если пользоваться формальными представлениями теории кристаллического поля, на самом деле заметно перемещается на  $\pi$ -электронную систему лигандов, а следовательно, и на  $1s$ -орбитали атомов водорода. Недавно выполнено аналогичное, но значительно более обстоятельное исследование комплекса  $Ni^{II}$  (б), также показавшее перенос спиновой плотности неспаренных электронов атома никеля на  $\pi$ -систему лигандов. Большое различие в химических сдвигах для  $\alpha$ -,

$\beta$ -,  $\gamma$ -протонов позволило определить спиновую плотность на каждом атоме углерода. Например, для аналогичного комплекса (где  $R - C_2H_5$ ) были выполнены расчеты спиновой плотности на  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -атомах углерода при допущении, что переносится 0,10 электрона от атома  $Ni^{II}$  на лиганд. Расчетные значения равны +0,038, -0,023 и +0,057 соответственно; экспериментально найденные значения спиновой плотности равны +0,041, -0,021 и +0,057. Надо отметить, что даже для комплексов  $MF_6^{3-}$  (где  $M - Mn, Fe, Co$ ), в которых можно действительно ожидать высокую степень ионной связи, спектры ЯМР на ядрах фтора можно объяснить лишь при допущении делокализации  $d$ -электронной спиновой плотности не меньше чем на 2—5%.

Но, пожалуй, наиболее прямое доказательство ковалентности связи металл—лиганд из-за перекрывания орбиталей дает метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В 1953 г. Оуэн и Стивенс нашли, что спектр ЭПР  $IrCl_6^{2-}$  (0,5%  $IrCl_6^{2-}$  в твердом  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) имеет сложную сверхтонкую структуру, которую можно было объяснить только как результат перекрывания  $d$ -орбиталей атома  $Ir$  с некоторыми орбиталями ионов хлора, т. е. единственный неспаренный  $d$ -электрон атома иридия не локализован на нем полностью. Сверхтонкая структура возникает от взаимодействия спина неспаренного электрона центрального атома с ядерными спинами атомов хлора, и константа сверхтонкого взаимодействия пропорциональна степени делокализации неспаренного электрона по орбиталям ионов хлора. Это составляет примерно 5% для каждого иона хлора, и на атоме иридия остается, таким образом, 70% заряда электрона.

Многочисленные другие данные, полученные методом ЭПР в период с 1953 г., подтверждают важность учета перекрывания орбиталей для связи металл—лиганд. К ним относятся исследования систем от  $d^1$ , например  $VO (AcAc)_2$  и  $Mo (CN)_6^-$ , до  $d^9$ -систем, например комплекс  $Cu^{2+}$  с салицилальдимином и некоторые другие комплексы  $Cu^{II}$  и  $Ag^{II}$ .

Современные экспериментальные методы исследования, такие, как ядерный квадрупольный резонанс и эффект Мессбауэра, также внесли вклад в доказательства орбитального перекрывания в комплексах. Эти методы исследования описаны в книге Драго [34] и статье Гринвуда [35], посвященной применению эффекта Мессбауэра в химии.

## Теория молекулярных орбиталей

Теперь следует рассмотреть качественный аспект применения к комплексам теории молекулярных орбиталей, частным случаем которой является теория поля лигандов. Последняя более наглядна и сочетает удобство и простоту теории кристаллического поля со строгостью и общностью теории молекулярных орбиталей, что

оказывается в ряде случаев необходимым как для рассмотрения отдельных комплексных молекул, так и проблемы в целом. Иногда под теорией поля лигандов понимают модификацию теории кристаллического поля, предполагающую использование некоторых полумпирических параметров. Меняя их в соответствии с эмпирическими данными, принимают в расчет ковалентность связей без явного учета перекрывания орбиталей. Это приближение было названо Коттоном и Уилкинсоном [10] *модифицированной теорией кристаллического поля*; она обстоятельно будет рассмотрена ниже.

В гл. 5 было показано, что с помощью теории молекулярных орбиталей можно рассматривать в качестве двух крайних ситуаций чисто электростатическое взаимодействие, исключаящее перекрывание орбиталей, и случай максимального перекрывания орбиталей, а также и различные промежуточные случаи, соответствующие частичному перекрыванию. Из всех теоретических представлений о связи эта теория является наиболее общей, а следовательно, и наиболее трудной, так как для ее количественного применения к многоэлектронным системам необходимо сделать много приближений. Все же в последние годы полезность теории молекулярных орбиталей стала очевидной и ее использование все возрастает вследствие прогресса счетно-вычислительной техники и возможности лучшего подбора волновых функций.

В методе молекулярных орбиталей используют те же орбитали центрального атома, что и в теории валентных связей, но дополнительно рассматривают и орбитали координированного лиганда. Если вначале не учитывать связывающие  $\pi$ -орбитали лигандов, то для случая центрального атома переходного металла, окруженного шестью лигандами, необходимо построить систему из 15 молекулярных орбиталей, полученную комбинацией девяти орбиталей атома металла и шести орбиталей лигандов. Для каждого отдельного комплекса в первую очередь необходимо установить, какие орбитали могут перекрываться. Решить этот вопрос на основании только собственной симметрии орбиталей нельзя. Для этой цели необходимо математическое комбинирование, например методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). В табл. 10-9 приведены классы симметрии лигандов для случая правильного октаэдра. Обозначения индивидуальных орбиталей лиганда сделаны в декартовой системе координат, изображенной ниже:

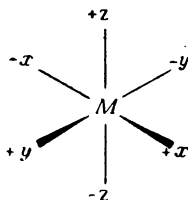


Таблица 10-9. Классификация орбиталей правильных октаэдрических комплексов по симметрии

Класс симметрии	Атомные орбитали металла	Групповые $\sigma$ -орбитали лигандов	Групповые $\pi$ -орбитали лигандов
$A_{1g}$	$\Phi_{4s}$	$\Sigma_a = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$	
$E_g$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{3d_{z^2}} \\ \Phi_{3d_{x^2-y^2}} \end{array} \right.$	$\Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$ $\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$	
	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{4p_x} \\ \Phi_{4p_y} \\ \Phi_{4p_z} \end{array} \right.$	$\Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x})$ $\Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y})$ $\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z})$	$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{x,y} + \pi_{x,-y} + \pi_{x,z} + \pi_{x,-z})$ $\pi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{y,x} + \pi_{y,-x} + \pi_{y,z} + \pi_{y,-z})$ $\pi_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{z,x} + \pi_{z,-x} + \pi_{z,y} + \pi_{z,-y})$
$T_{1u}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{3d_{xy}} \\ \Phi_{3d_{xz}} \\ \Phi_{3d_{yz}} \end{array} \right.$		$\pi_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{y,x} - \pi_{y,-x} + \pi_{x,y} + \pi_{x,-y})$ $\pi_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{z,x} - \pi_{z,-x} + \pi_{x,z} - \pi_{x,-z})$ $\pi_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{z,y} - \pi_{z,-y} + \pi_{y,z} - \pi_{y,-z})$
$T_{2g}$			

Девять орбиталей атома металла обозначены через  $\Phi_{3d_{xy}}, \Phi_{3d_{xz}}, \dots, \Phi_{4s}, \dots, \Phi_{4p_z}$ . Каждая из этих девяти орбиталей попадает в один из четырех классов симметрии, обозначенных по теории групп: 1) невырожденный полно симметричный  $A_{1g}$ , ему отвечает единственная орбиталь, обладающая полной симметрией в отношении всех операций симметрии над молекулой; 2) дважды вырожденный  $E_g$ , к нему относятся две эквивалентные орбитали, по-разному ориентированные в пространстве; 3) трижды вырожденный  $T_{1u}$ ; ему соответствует три эквивалентные, но различным образом ориентированные орбитали; 4) трижды выро-

жденный  $T_{2g}$ ; ему отвечают три орбитали, которые за исключением их пространственной ориентации, эквивалентны. Три  $T_{2g}$ -орбитали пространственно ориентированы так, что подходят только для образования  $\pi$ -связи в октаэдрической системе, т. е.  $\sigma$ -орбитали лиганда не образуют связь с орбиталями этой симметрии; остальные шесть орбиталей атома металла способны к образованию  $\sigma$ -связей. Индексы «g» (от немецкого слова «gerade» — «четный») и «u» (от немецкого слова «ungerade» — «нечетный») использованы, чтобы указать, имеет ли орбиталь соответственно центр симметрии или нет.

Шесть  $\sigma$ -орбиталей лигандов комбинируют таким образом, чтобы сформировать шесть «составных», каждая из которых построена с целью наиболее эффективного перекрывания с одной из шести орбиталей атома металла, способных к образованию  $\sigma$ -связей. Эти орбитали лигандов называют *групповыми орбиталями*, с методами их построения можно ознакомиться по статьям Кеттля [36]. Групповые  $\sigma$ -орбитали лигандов обозначают  $\Sigma_a$ ,  $\Sigma_z^2$ , ...,  $\Sigma_z$ , ...; они попадают в классы симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1u}$  (см. рис. 10-8). Каждую орбиталь атома металла можно объединить с соответствующей по симметрии орбиталью лиганда по методу ЛКАО с образованием связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей (табл. 10-10 и рис. 10-9). Очевидно, что орбитали  $T_{2g}$  центрального атома остаются несвязывающими, так как они не подходят по симметрии ни к одной из групповых  $\sigma$ -орбиталей лиганда. В дальнейшем будет показано, что именно эти орбитали атома металла могут стать  $\pi$ -связывающими, если

Таблица 10-10. Молекулярные орбитали правильного октаэдрического комплекса без учета  $\pi$ -связывания

Класс симметрии	Связывающие орбитали	Несвязывающие орбитали	Разрыхляющие орбитали
$A_{1g}$	$N_a (\Phi_{4s} + \lambda \Sigma_a)$	—	$N'_a (\Sigma_a - \lambda' \Phi_{4s})$
	$N_x (\Phi_{4p_x} + \mu \Sigma_x)$	—	$N'_x (\Sigma_x - \mu' \Phi_{4p_x})$
$T_{1u}$	$N_y (\Phi_{4p_y} + \mu \Sigma_y)$	—	$N'_y (\Sigma_y - \mu' \Phi_{4p_y})$
	$N_z (\Phi_{4p_z} + \mu \Sigma_z)$	—	$N'_z (\Sigma_z - \mu' \Phi_{4p_z})$
$E_g$	$N_{x^2-y^2} (\Phi_{3d_{x^2-y^2}} + \nu \Sigma_{x^2-y^2})$	—	$N'_{x^2-y^2} (\Sigma_{x^2-y^2} - \nu' \Phi_{3d_{x^2-y^2}})$
	$N_{z^2} (\Phi_{3d_{z^2}} + \nu \Sigma_{z^2})$	—	$N'_{z^2} (\Sigma_{z^2} - \nu' \Phi_{3d_{z^2}})$
$T_{2g}$	—	$\Phi_{3d_{xy}}$	—
	—	$\Phi_{3d_{xz}}$	—
	—	$\Phi_{3d_{yz}}$	—



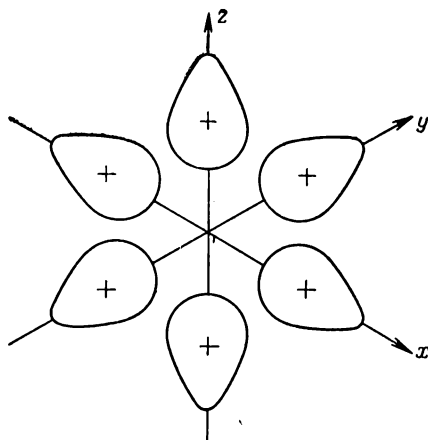
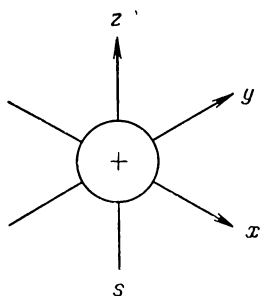
лиганды имеют подходящие по симметрии орбитали, способные к образованию  $\pi$ -связи.

Диаграмма уровней энергий молекулярных орбиталей (МО), полученных путем математической обработки, качественно описанной выше, для гипотетического правильного октаэдрического комплекса без учета  $\pi$ -связывания показана на рис. 10-10. Точное местонахождение связывающей  $\sigma$ -орбитали, характеризующейся наинизшей энергией, является неизвестным из-за неопределенности значений, необходимых для расчета обменных интегралов. Вообще можно принять, что в первом приближении уровни энергии связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей лежат на равном расстоянии ниже и соответственно выше среднего значения энергий исходных орбиталей. Далее, можно принять, что если энергия молекулярной орбитали мало отличается от энергии одной из атомных орбиталей (или групповой орбитали лиганда) и сильно отличается от энергии другой, то она будет иметь в большей мере «характер» ближайшей к ней орбитали. Так, шесть молекулярных  $\sigma$ -орбиталей по своему характеру ближе к орбиталям лигандов, т. е. электроны, занимающие эти орбитали, являются в основном электронами лигандов. Подобным же образом электроны, занимающие разрыхляющие орбитали, нужно рассматривать преимущественно как электроны атома металла, а электроны на несвязывающих  $T_{2g}$ -орбиталях должны принадлежать только атому металла, при условии, что у лигандов нет  $\pi$ -орбиталей, способных к перекрыванию с  $T_{2g}$ -орбиталями.

Следовательно, из диаграммы молекулярных орбиталей видно, что уровни  $T_{2g}$  и  $E_g^*$  отвечают главным образом орбиталям атома металла и расщепляются (качественно) так, как это должно происходить от чисто электростатического воздействия в теории кристаллического поля. Отличие заключается лишь в том, что в теории молекулярных орбиталей  $E_g^*$ -орбиталь не является чистой  $d$ -орбиталью атома металла. Кроме того, в теории кристаллического поля расщепление возникает только от электростатического воздействия и требований симметрии, в то время как в теории молекулярных орбиталей расщепление происходит от ковалентного связывания и требований симметрии.

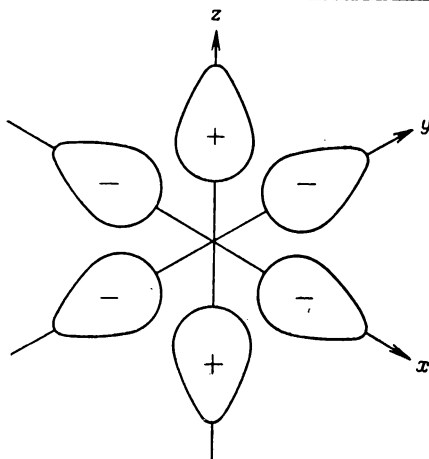
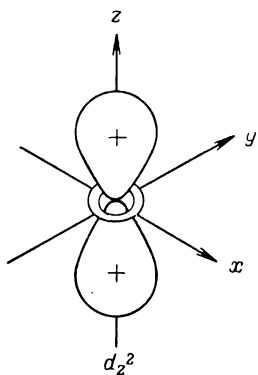
Очень важно, что диаграмма энергетических уровней, построенная на основании теории молекулярных орбиталей, содержит значительно больше информации, чем это имеет место по теории кристаллического поля. Например, разрыхляющие орбитали, расположенные выше  $E_g^*$ , могут быть использованы для перехода электронов с уровня  $T_{2g}$  (или более низкого) или же электроны со связывающих орбиталей могут под действием возбуждения быть переведены на более высокие. В результате возникают так называемые *полосы переноса заряда*. Их появление в спектре нельзя объяснить на основании теории кристаллического поля. Кроме того, по теории кристаллического поля нельзя учесть образование  $\pi$ -связи и вытекающие отсюда следствия.

$A_{1g}$

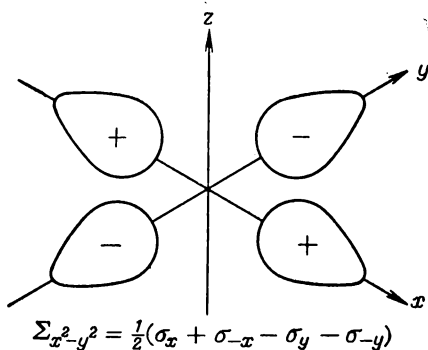
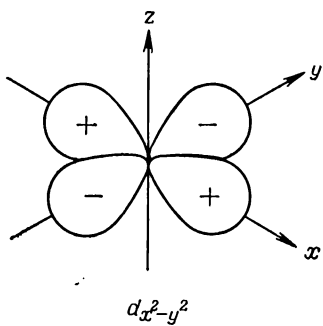


$$\Sigma_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

$E_g$



$$\Sigma_z = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$



$$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

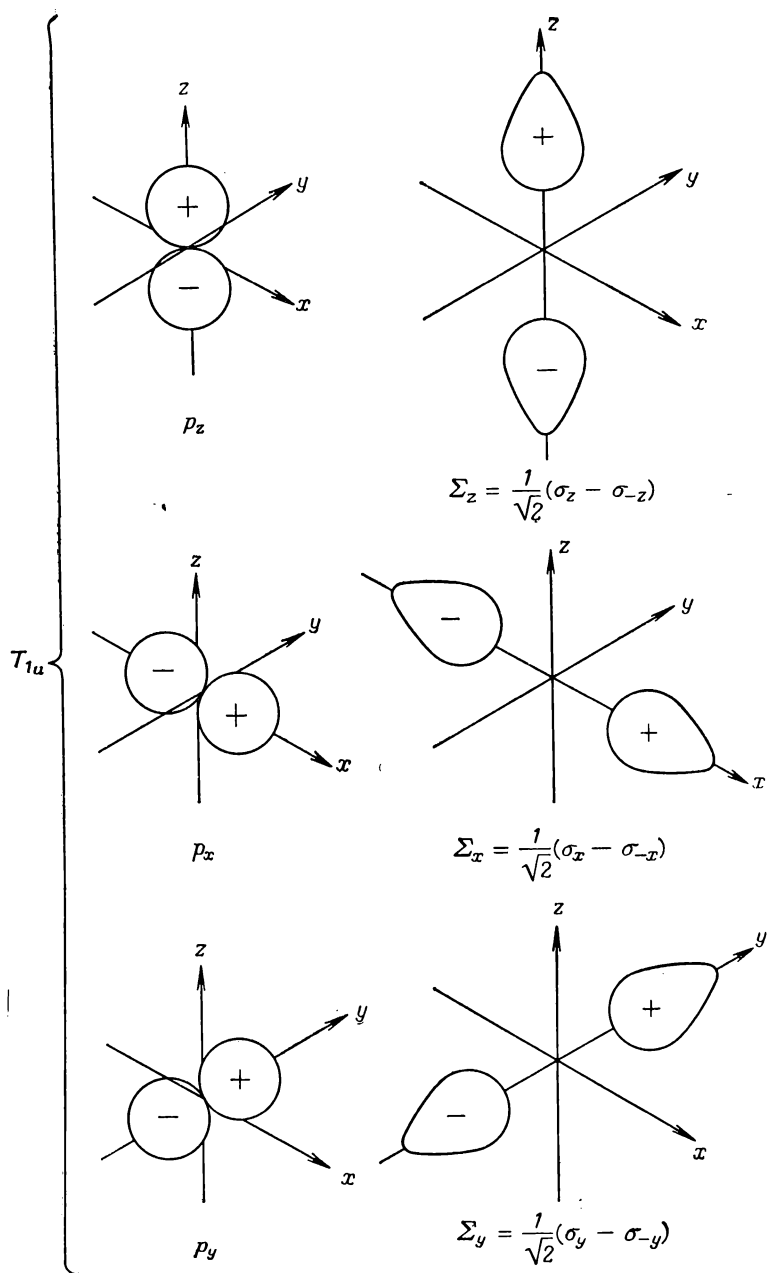
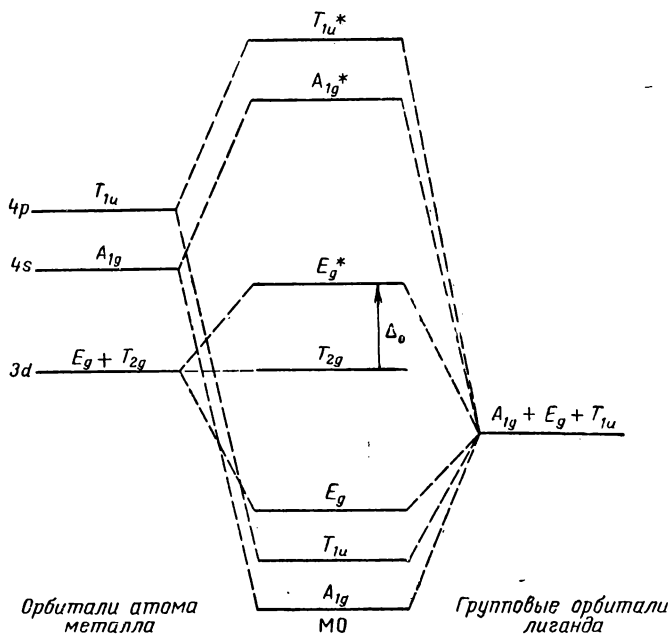
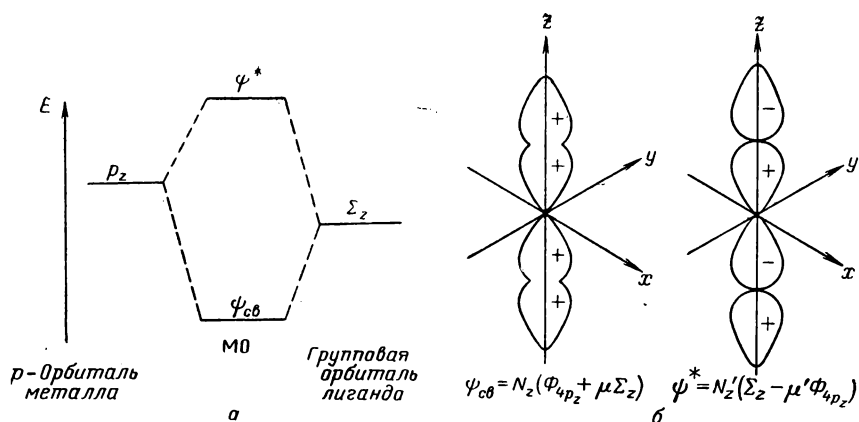


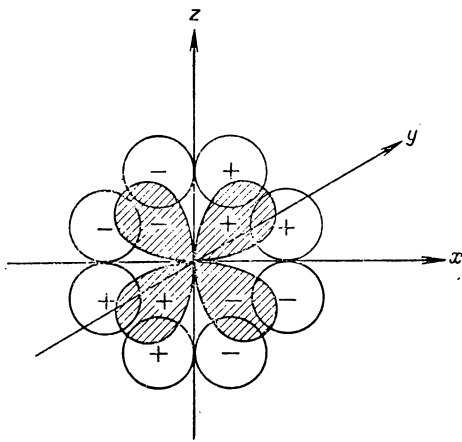
Рис. 10-8. Шесть  $\sigma$ -орбиталей атома металла (слева) и соответствующие им по симметрии групповые орбитали лиганда (справа).



Многие лиганды имеют  $\pi$ -орбитали, которые могут быть как заполнены, так и не заполнены и которые могут взаимодействовать с  $d$ -орбиталями атома металла симметрии  $T_{2g}$ , т. е. с  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталями. Для октаэдрического окружения у каждого лиганда может быть по две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -орбитали, что дает в целом 12 $\pi$ -орбиталей. С помощью теории групп было установлено, что эти 12 орбиталей могут быть разделены на четыре трижды вырожденные серии, принадлежащие к классам симметрии:  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ . Орбитали классов  $T_{1g}$  и  $T_{2u}$  всегда являются несвязывающими, по крайней мере для связи металл—лиганд, из-за отсутствия у атома металла орбиталей соответствующей симметрии, с которыми они могли бы взаимодействовать.  $T_{1u}$ -Орбитали лиганда могут взаимодействовать с орбиталями  $T_{1u}$  атома металла, т. е. с его  $p$ -орбиталями. Но это взаимодействие не может быть очень существенным, так как эти орбитали атома металла уже участвуют в образовании  $\sigma$ -связей с лигандами. Групповые  $T_{2g}$ -орбитали лигандов могут перекрываться с атомными  $T_{2g}$ -орбиталями центрального атома, в результате чего образуется  $\pi$ -связь.

Классифицировать типы  $\pi$ -связей удобно по природе  $\pi$ -орбиталей лиганда: 1) атомные  $p_\pi$ -орбитали, всегда заполненные, например в  $O^{2-}$ ,  $RO^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $RS^-$  и т. д.; 2) атомные  $d_\pi$ -орбитали, всегда заполненные, например в фосфинах, арсинах, сульфидах и т. д.; 3) молекулярные  $\pi$ -орбитали в некоторых многоатомных лигандах, таких, как  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ , пиридин, *o*-фенантролин, дипиридил, ацетилацетонат-ион и ненасыщенные органические молекулы.

Относительно просто иллюстрировать перекрывание  $\pi$ -орбиталей атома металла с  $p_\pi$ - или  $d_\pi$ -орбиталями лигандов:



Здесь показано перекрывание  $d_{xz}$ -орбитали симметрии  $T_{2g}$  атома металла с групповой орбиталью лиганда симметрии  $T_{2g}$   $\pi_{xz} = 1/\sqrt{2} (\pi_{z,x} - \pi_{z,-x} + \pi_{x,z} - \pi_{x,-z})$ . Орбитали  $d_{xy}$  и  $d_{yz}$  атома металла перекрываются с групповыми орбиталями  $\pi_{xy}$  и  $\pi_{yz}$  лиганда.

Однако не так легко наглядно показать комбинирование молекулярной  $\pi$ -орбитали с орбиталью атома металла. Следует отметить два важных случая, зависящие, с одной стороны, от соотношения энергии  $\pi$ -орбитали лиганда и энергии  $T_{2g}$ -орбиталей

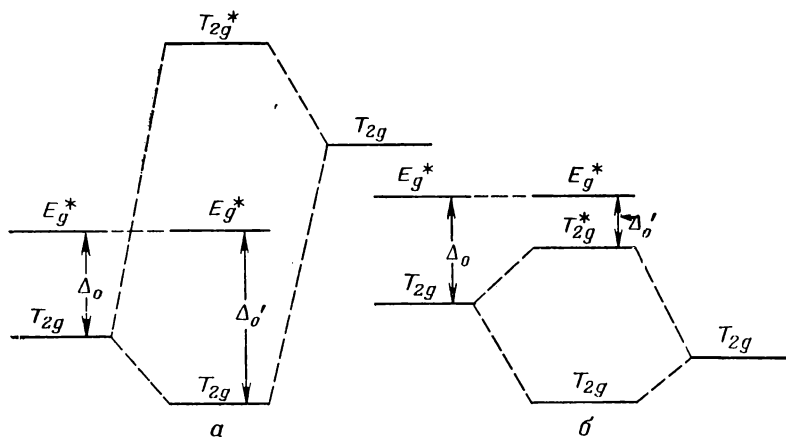


Рис. 10-11. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая влияние  $\pi$ -связывания на величину  $\Delta_o$ :

а —  $\pi$ -орбитали лиганда, вакантные и более высокие по энергии, чем заполненные или частично заполненные  $\pi$ -орбитали атома металла; б —  $\pi$ -орбитали лиганда, заполненные и более низкие по энергии, чем  $\pi$ -орбитали атома металла ( $\Delta_o$  уменьшается до значения  $\Delta_o'$ ).

атома металла, а с другой — от того, являются ли орбитали лиганда заполненными или вакантными. Эти случаи реализуются и для  $p_\pi$ - и  $d_\pi$ -орбиталей лигандов.

1. Энергия вакантной  $\pi$ -орбитали лиганда выше, чем у  $\pi$ -орбиталей атома металла. В этом случае в результате взаимодействия  $T_{2g}$ -орбиталь атома металла стабилизируется относительно  $E_g^*$ -орбиталей и значение  $\Delta_o$  увеличивается (рис. 10-11 а). К этой группе относятся комплексы с фосфином, арсином и с другими лигандами, имеющими как вакантные  $\pi$ -орбитали высокой энергии, так и заполненные низкой энергии, например, с  $Cl^-$ ,  $Bg^-$ ,  $I^-$ ,  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $Pu$  и т. д.

2. У лиганда есть только заполненные  $\pi$ -орбитали, характеризующиеся более низкой энергией, чем  $T_{2g}$ -орбитали атома металла.  $\pi$ -Взаимодействие дестабилизирует  $T_{2g}$ -орбитали по сравнению с  $E_g^*$ -орбиталями, вследствие чего  $\Delta_o$  уменьшается

(рис. 10-11 б). В эту категорию лигандов попадают оксид- и фторид-ионы, а также ряд других, например  $\beta$ -дикетоны.

Как отмечалось, известно много лигандов, у которых есть заполненные и вакантные  $\pi$ -орбитали, но не всегда легко предсказать, какие из них внесут больший вклад в общее связывание и в какой степени. Например, ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  имеют заполненные  $p_\pi$ - и вакантные  $d_\pi$ -орбитали. По-видимому, для  $3d^n$ -атомов металлов в их нормальном окислительном состоянии более важным оказывается взаимодействие заполненных  $p_\pi$ -орбиталей. Этот случай реализуется для лигандов слабого поля. Однако есть доказательства того, что для ионов последних элементов рядов  $4d^n$  и  $5d^n$ , в особенности для  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Hg}^{II}$  и  $\text{Au}^{III}$ , стабилизирующий эффект, возникающий вследствие использования незаполненных  $d_\pi$ -орбиталей, играет доминирующую роль. У таких лигандов, как  $\text{CN}^-$ , CO, пиридин, *o*-фенантролин, ацетилацетонат-ион и др., вакантные  $\pi$ -орбитали являются разрыхляющими  $\pi$ -молекулярными орбиталями, а заполненные  $\pi$ -орбитали — связывающими  $\pi$ -молекулярными орбиталями. Хотя принято считать, что такие лиганды, как CO и  $\text{CN}^-$ , в комплексах используют для образования  $\pi$ -связи главным образом вакантные разрыхляющие  $\pi$ -орбитали, постулировать это нельзя.

В этом разделе не сделаны попытки дать количественные аспекты применения теории молекулярных орбиталей к комплексам. Достаточно сказать, что к настоящему времени в этой области много сделано, но количественные расчеты все же до сих пор находятся на весьма низком уровне, поэтому здесь будут даны ссылки только на последние и наиболее успешные достижения в этой области, а также на работы, содержащие критические замечания [19—21, 38—40].

### **Модифицированная теория кристаллического поля, или теория поля лигандов**

Для объяснения экспериментальных данных большого числа разнообразных комплексов металлов в их обычном окислительном состоянии нет необходимости обращаться к строгой теории молекулярных орбиталей. Теория же кристаллического поля, как уже было отмечено, приближена из-за пренебрежения влиянием ковалентности. Эту теорию нужно несколько усовершенствовать, не переходя, однако, к модели, полностью учитывающей ковалентное связывание. В ряде случаев достаточно учесть некоторое перекрывание орбиталей и принять в расчет параметры межэлектронного взаимодействия, которые следует рассматривать как переменные величины, а не постоянные, равные параметрам свободных ионов металла. Такой подход положен в основу модифицированной теории кристаллического поля. В ней считают, что если имеет место перекрывание орбиталей, электроны центрального атома подвергаются воздействию не только электро-

статического поля заряженных или полярных лигандов, но и могут, например, испытывать воздействие ядер атомов лигандов. Это вызывает оттягивание электронов от центрального атома, вследствие чего ослабевает их взаимодействие.

Наиболее важными параметрами межэлектронного взаимодействия являются параметр спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$  и параметры межэлектронного отталкивания в виде слейтеровских интегралов  $F_n$ . Последние удобно использовать в виде линейных комбинаций, известных под названием параметров Рака  $B$  и  $C$ . Параметр  $F_2$  описывает разность энергии между термами  $p^n$ -системы, два параметра  $F_2$  и  $F_4$  необходимы для описания  $d^n$ -системы и, соответственно, три параметра нужны для  $f^n$ -системы. Эти величины являются интегралами, получающимися из кулоновского  $I$  и обменного  $K$  интегралов; их в общем случае считают полуэмпирическими параметрами. Попытки их вычисления до сих пор не были предприняты. Параметры Рака являются суммами и разностями интегралов Слейтера, выбранных таким образом, чтобы сделать разность энергий состояний с одинаковым спином зависимой только от одного параметра. Они являются мерой различия энергий термов по Расселу—Саундерсу для электронной системы. Разность энергий термов с одинаковой спиновой мультиплетностью пропорциональна только параметру  $B$ ; разность энергий термов с разной спиновой мультиплетностью равна сумме величин, кратных  $B$  и  $C$ , например, разность энергий термов  ${}^3F$  и  ${}^3P$  для системы  $d^2$  или  $d^8$  и энергий термов  ${}^4F$  и  ${}^4P$  для систем  $d^3$  или  $d^7$  равна  $15B$ . Разность же энергий термов  ${}^3F$  и  ${}^1D$  для систем  $d^2$  или  $d^8$  равна  $5B + 2C$ , а термов  ${}^4F$  и  ${}^2S$  в  $d^3$ -или  $d^7$ -системах равна  $4B + 3C$ . Во всех этих случаях  $C \sim 4B$ .

Константа спин-орбитального взаимодействия очень важна при детальном рассмотрении магнитных свойств многих комплексов металлов, например, если истинный магнитный момент отклоняется от чисто спинового (без учета спин-орбитального взаимодействия) значения, а также для понимания температурной зависимости некоторых магнитных моментов. Хорошее согласие расчетных (по теории кристаллического поля) и экспериментальных данных по магнитным моментам получают, если для закомплексованного атома металла пользуются параметром, равным 70 или 85% от значения для свободного иона. Аналогично из данных электронных спектров было найдено, что значения, рассчитанные по теории кристаллического поля, можно привести в прекрасное соответствие с данными эксперимента, если уменьшить параметры Рака для закомплексованного иона (по сравнению с параметрами для свободного иона) в таком же отношении. Таким образом, по-видимому, общей закономерностью является соотношение  $B'/B \approx C'/C \approx 0,7 \div 0,8$ .

Значения  $B'/B = \beta$  для ряда комплексов с различными лигандами, но с одним и тем же атомом металла изменяются в согласии с нефелоксетическим рядом лигандов. Соответственно, можно



сопоставить значения  $\beta$  для ряда комплексов с данным лигандом, но различными атомами металлов и получить *нефелоксетический ряд металлов*.

В заключение еще раз следует отметить, что обширная область металлорганической химии — координационная химия — пока является главным образом эмпирической. Приведенный выше краткий качественный обзор современных теорий координационной связи показывает, что применение некоторых теорий, в частности полуэмпирической теории молекулярных орбиталей, является многообещающим для объяснения и предсказания свойств комплексных соединений.

Литература для более широкого и глубокого изучения теорий координационной связи и их применений дана в конце этой и следующей глав.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлар Дж. Химия координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. И. И. Черняева. М., Издательский, 1960. 695 с.
2. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Ермакова. М., «Мир», 1971. 592 с.
3. Льюис Дж., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издательский, 1963. 445 с.
4. Dwyer F. P., Mellor D. P., Eds. Chelating Agents and Metal Chelates. Academic Press, Inc., New York, 1964.
5. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 2-е. М.—Л., Госхимиздат, 1951. 464 с.; изд. 4-е, испр., Л., «Химия», 1971, 632 с.
6. Jones M. M. Elementary Coordination Chemistry. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New York, 1964.
7. Jorgensen C. K. Inorganic Complexes. Academic Press, Inc., New York, 1963.
8. Chaberek S., Martell A. E. Organic Sequestering Agents. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959.
9. Nyholm R. S., Tobe M. L. In: Essays in Coordination Chemistry. Birkhauser Verlag, Basel, 1964, p. 112—127.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В III частях. Пер. с англ. Под ред. К. В. Астахова, М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1969, ч. I 223 с.; ч. II 494 с., ч. III 592 с.
11. Seibin J. J. Chem. Ed., 1964, v. 41, p. 86; Angew. Chem., Internat. Ed. Engl., 1966, v. 5, p. 712.
12. Lewis J., Nyholm R. S. Sci. Prog., 1964, v. 52 (208), p. 557.
13. Ahrland S., Chatt J., Davies N. Quart. Revs., 1958, v. 12, p. 265.
14. Sidgwick N. V. J. Chem. Soc., 1923, v. 123, p. 275; Trans. Faraday Soc., 1923, v. 19, p. 469; Chem. Ind., 1923, v. 42, p. 901, 1203; The Electronic Theory of Valence. Clarendon Press, Oxford, 1927.
15. Lowry T. Chem. Ind., 1923, v. 42, p. 316.
16. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
17. Huggins M. J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 527.
18. Craig D. e. a. J. Chem. Soc., 1954, p. 332.
19. Basch H., Viste A., Gray H. B. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 10.
20. Fenske R. F. e. a. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 951, 960.
21. Cotton F. A., Harris C. B. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 369, 376.
22. Van Arkel A., De Boer J. Rec. trav. chim., 1928, v. 47, p. 593.

23. Garrick F. Phil. Mag., 1930, v. 9, p. 131; 1930, v. 10, p. 71, 76; 1931, v. 11, p. 741; 1932, v. 14, p. 914.
24. Bethe H. Ann. Phys., 1929, v. 3, № 5, S. 133.
25. Penney W., Schlapp R. Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 194; 1932, v. 42, p. 666.
26. Van Vleck J. H. Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 208.
27. Van Vleck J. H. J. Chem. Phys. 1935, v. 3, p. 803, 807.
28. Ilse F., Hartmann H. Z. physik. Chem., 1957, Bd. 197, S. 239.
29. Орел Л. Введение в химию переходных металлов. (Теория поля лигандов.) Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1964. 210 с.
30. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1964. 360 с.
31. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1966.
32. Griffith J. S. The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge University Press. New York, 1961.
33. Cotton F. A. Chemical Applications of Group Theory. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1963.
34. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 464 с.
35. Greenwood N. N. Chem. in Britain, 1967, v. 3, p. 56, 81 refs.
36. Kettle S. F. A. J. Chem. Ed., 1966, v. 43, № 21, p. 652.
37. Ballhausen C. J., Gray H. B. Molecular Orbital Theory. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
38. Basch H., Gray H. B. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 365.
39. Fenske R. F., Sweeteney C. C. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1105.
40. Fenske R. F. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 33.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. К. В. Астахова. М., «Мир», 1966, 196 с.
- Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Пер. с англ. Под ред. И. В. Тананаева. М., Издательство, 1961. 308 с.
- Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений. М., «Высшая школа», 1966. 388 с.
- Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л., «Химия», 1971. 312 с.
- Берсукер И. Б., Аблоу А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, Изд-во АН Молд. ССР, 1962. 208 с.
- Янсон Э. Ю. Комплексные соединения. М., «Высшая школа», 1968. 174 с.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. Под ред. Р. П. Ластовского. М., «Химия», 1970. 417 с.

#### ЗАДАЧИ

1. Объяснить, почему образование карбонильных комплексов свидетельствует в пользу ковалентного характера связи в координационных соединениях. Какие другие распространенные лиганды подтверждают ковалентность связи в комплексах?

2. Критически сопоставить теории валентных связей, кристаллического поля и молекулярных орбиталей в их трактовке магнитных и стереохимических свойств комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ . То же самое сделать для комплексов  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

3. Назвать и проиллюстрировать все виды изомерии, возможные в октаэдрическом комплексе, в состав которого входят,

ион  $\text{Co}^{\text{III}}$ , две молекулы этилендиамина, два иона хлора и один ион  $\text{NO}_2^-$ .

4. Для парамагнитного комплексного аниона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  расположить в порядке возрастания важности три энергетических фактора: расщепление кристаллическим полем, спин-орбитальное взаимодействие и межэлектронное отталкивание.

5. В рамках теории молекулярных орбиталей объяснить значения  $\Delta$  для двух лигандов: ацетат-иона и дитиоацетат-иона ( $\text{CH}_3\text{CS}_2^-$ ).

6. Что ответственно за величину  $\Delta$  для комплекса  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с позиций теории молекулярных орбиталей?

7. Перечислить наиболее важные факторы, обуславливающие широкую распространенность координационного числа 6 для переходных элементов. Сделать то же самое для координационного числа 4, причем отметить, почему оно не столь часто встречается, как координационное число 6.

8. Назвать следующие соединения [см. W. C. Fernelins, J. Chem. Soc., 1965, v. 5, p. 200]:  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$ ;  $\text{Rb}[\text{AgF}_4]$ ;  $[\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ ;  $[\text{Co}(\text{NCSe})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ir}(\text{NCO})\text{Co}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ ;  $[\text{CrBr}(\text{ONO})(\text{ЭДА})_2]_2$   $[(\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2)]$ , где ЭДА—этилендиамин.

9. Объяснить, почему окисел  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру обратной шпинели, а  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  структуру нормальной шпинели. Учесть энергию стабилизации кристаллическим полем.

10. Обсудить различные вклады в координационную связь для каждого из следующих шести случаев:

а)  $\text{Ti}^{3+}$  с  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;

б)  $\text{Cu}^{2+}$  с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$ -дикетоном, например ацетилацетонат-ионом  $\text{CH}_3\text{—CCN}=\text{C—CH}_3$  и  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ .



---

**ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ II**

---

В предыдущей главе было дано некоторое представление о теориях, используемых для объяснения координационной связи. В этой главе будут рассмотрены современные области применения этих теорий. Свойствами комплексов, которые наиболее интересуют химика в настоящее время и которые хотелось бы объяснить и заранее предсказать, являются: 1) стереохимические, 2) термодинамические, 3) кинетические, 4) магнитные и 5) спектральные.

**СТЕРЕОХИМИЯ**

Одним из главных достоинств теории валентных связей была возможность предсказать или, по крайней мере, описать стереохимические свойства большинства комплексных ионов, известных примерно до 1950 г. Если можно установить каким-либо способом, например измерением магнитной восприимчивости, набор свободных орбиталей, то обычно на основании этого можно определить и стереохимию комплекса. Однако с помощью теории валентных связей точно предсказать, когда следует ожидать ту или иную геометрическую конфигурацию, можно далеко не всегда. Это, в частности, относится к тем случаям, когда центральный ион не имеет необходимого числа эквивалентных в энергетическом отношении орбиталей для гибридизации, на которых можно разместить электроны лиганда. В таких случаях вынуждены считать, что связь в комплексах в большей степени ионная, чем ковалентная.

Теория кристаллического поля, хотя она и пренебрегает орбиталями и электронами лигандов, и теория молекулярных орбиталей, по-видимому, более пригодны для стереохимических предсказаний. Если сравнивать теорию кристаллического поля и теорию валентных связей, то первая более надежна для описания и предсказания стереохимии молекул. Кроме того, она приводит к более глубокому пониманию важнейших факторов, обуславливающих стереохимические свойства комплексов переходных металлов.

## Правильные структуры

В гл. 6 и 7 были рассмотрены факторы, определяющие форму неорганических молекул переходных элементов. Это — размер и заряд центрального атома, наличие неподеленной пары электронов, возможность расширения валентного уровня сверх октета для элементов первого восьмиземельного периода, способность к образованию  $\pi$ -связей, пространственная конфигурация лигандов и, наконец, принцип запрета Паули. Если рассматривать центральный атом со сферической симметрией, характерной для комплексов металлов главных подгрупп, не имеющих в атомах неподеленных пар электронов, то можно предсказать для их молекул правильную структуру. Так, молекулы с координационными числами 2—9 имеют обычно следующие структуры: линейную, плоский треугольник, правильный тетраэдр, тригональную бипирамиду, правильный октаэдр, пентагональную бипирамиду, квадратную (или архимедову) антипризму и трипирамиду. Электронные конфигурации центрального атома, которые приводят к правильным симметричным комплексам для наиболее распространенных координационных чисел 4 и 6, следующие:

	Спин-свободные комплексы (слабое поле)	Спин-спаренные комплексы (сильное поле)
Правильный октаэдр	$d^0; d^3; d^5 d_{\gamma}^2;$ $d^6 d_{\gamma}^2; d^{10}$	$d^0; d^3; d^6; d^{10}$
Правильный тетраэдр	$d^0; d^2; d_{\gamma}^2 d_{\epsilon}^3;$ $d^4 d_{\gamma}^3; d^{10}$	$d^0; d^4; d^{10}$

Все другие конфигурации обязательно приведут к искажению геометрической формы или в некоторых случаях к плоскому квадрату. Последнюю конфигурацию можно рассматривать как сильно тетрагонально искаженный октаэдр, в котором аксиальные группы, например по оси  $z$ , удалены от центрального атома на расстояние, на котором они не могут ни вносить вклад в эффективное поле лигандов, ни принимать участие в образовании связывающих молекулярных орбиталей, т. е. их фактически нельзя считать связанными с центральным атомом. Все неправильные конфигурации можно рассматривать как искаженные (в малой или большой степени) правильные структуры. Главный вопрос, который возникает, это определить, за счет каких эффектов возникают такие искажения.

## Искажения правильных структур

Если  $d_{\epsilon}$ -орбитали, направленные *между* лигандами в октаэдрическом поле, содержат 1, 2, 4 или 5 электронов, можно ожидать лишь небольшого искажения правильного октаэдра. В за-

висимости от силы поля лигандов незначительное искажение октаэдра будет наблюдаться для следующих конфигураций:

Слабое поле	Сильное поле
$d_e^1; d_e^2; d_e^4 d_\gamma^2; d_e^5 d_\gamma^2$	$d_e^1; d_e^2; d_e^4; d_e^5$

Если  $d_\gamma$ -орбитали, направленные *прямо* на лиганды, неравномерно заселены в слабом поле или все заселены (но не полностью) в сильном поле, следует ожидать сильного искажения, приводящего к образованию тетрагональных или даже квадратных комплексов. Такими конфигурациями являются:

Слабое поле	Сильное поле
$d_e^3 d_\gamma^1; d_e^6 d_\gamma^3$	$d_e^6 d_\gamma^1; d_e^6 d_\gamma^2; d_e^6 d_\gamma^3$

Чтобы понять причины искажений правильных структур, необходимо рассмотреть эффект Яна—Теллера.

### Эффект Яна—Теллера

В 1937 г. Ян и Теллер сформулировали важную для стереохимии теорему, которая гласит: *если орбитальное состояние какого-либо иона вырождено по симметрии, лиганды в комплексе будут действовать на него до тех пор, пока ион не примет конфигурацию, соответствующую более низкой симметрии и меньшей энергии и снимающую тем самым вырождение*. Более общую теорему, выдвинутую Яном, можно сформулировать следующим образом. *Вырожденное электронное состояние (как орбитальное, так и спиновое) нелинейной молекулярной системы неустойчиво; для стабилизации такая система должна подвергнуться искажению, снимающему вырождение*.

Общую теорию можно проиллюстрировать примером. Для этой цели целесообразно рассмотреть ион  $\text{Cu}^{2+}$  поскольку для него этот эффект особенно заметен. Ион  $\text{Cu}^{2+}$  представляет собой  $d^9$ -систему и имеет конфигурацию  $d_e^6 d_\gamma^3$ . В октаэдрическом окружении основное состояние ( $E_g$ ) дважды вырождено, так как имеются две возможности распределения  $d_\gamma$ -электронов:  $d_z^2 d_{x^2-y^2}^2$  и  $d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}$ .

Ион  $\text{Cu}^{2+}$  или любую другую  $d^9$ -систему можно рассматривать как позитронную  $d^1$ -систему в соответствии с представлениями о «дырках». В этом случае картина расщепления  $d$ -уровней полностью обращена по сравнению со схемой расщепления для электрона, и вырожденные  $d_\gamma$ -орбитали будут орбиталями с более низкой энергией. Таким образом, в ионе  $\text{Cu}^{2+}$  позитрон, или «дырка», будет находиться на одной из  $d_\gamma$ -орбиталей. Поэтому вопрос, на какой из двух  $d_\gamma$ -орбиталей находится электрон, аналогичен вопросу о нахождении позитрона или «дырки».

Предположим, что  $d_\gamma$ -электроны распределены в соответствии с первой из указанных возможностей, а именно  $d_z^2 d_{x^2-y^2}^2$ . Пусть теперь ион  $\text{Cu}^{2+}$  помещен в правильное октаэдрическое поле ли-

гандов.  $d_{z^2}$ -Орбиталь заполнена и направлена к лигандам по оси  $z$ . Она производит большее экранирование ядра иона  $[\text{Cu}^{2+}]$ , нежели наполовину заполненная  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, которая направлена к лигандам, расположенным в плоскости  $xy$ . Эти лиганды испытывают большее электростатическое притяжение и поэтому смещаются ближе к ядру  $\text{Cu}^{2+}$ , в то время как лиганды, расположенные по оси  $z$ , удаляются, так как они испытывают меньшее электростатическое притяжение к ядру. В конечном счете следует ожидать четыре короткие и две длинные связи. Другими словами, если один электрон удален из  $d^{10}$ -системы, сферическая симметрия последней нарушается и происходит большее экранирование ядра вдоль оси  $z$ , чем в направлении осей  $x$  и  $y$ .

Если конфигурация иона  $\text{Cu}^{2+}$  будет  $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$ , следует ожидать противоположную картину. Лиганды в плоскости  $xy$  будут удаляться, а лиганды, расположенные на оси  $z$ , приближаться к ядру от их положения равновесия в гипотетическом правильном октаэдре, т. е. нужно ожидать две короткие и четыре длинные связи.

Согласно теоретическим представлениям, если неискаженная молекулярная структура имеет центр симметрии, он должен быть и у искаженной структуры. Однако элементарная теория не указывает, какое из возможных искажений, снимающее вырождение, ведет к большей стабилизации комплекса.

Для нахождения соотношения в энергиях уровней, расщепляющихся вследствие искажения в соответствии с эффектом Яна—Теллера, рассмотрим, каким образом изменяются энергетические уровни  $d$ -орбиталей в  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ -системе) при искажении правильной октаэдрической конфигурации. Разберем случай, когда на  $d_{z^2}$ -орбитали находятся два электрона, а на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  — только один.

Схема расщепления, вызванного искажением октаэдра, показана на рис. 11-1. На этом рисунке представлены как расщепление  $d_{\gamma}$ -уровней  $\delta_1$ , так и расщепление  $d_e$ -уровней  $\delta_2$ . Оба расщепления удовлетворяют правилу о сохранении центра тяжести. Видно, что величина  $\delta_1$  значительно больше величины  $\delta_2$ , но обе они очень малы по сравнению с  $\Delta_o$ . Нетрудно заметить, что в системе  $\text{Cu}^{2+}$  нет общего выигрыша в энергии в результате расщепления  $d_e$ -уровней, так как благоприятствующее уменьшение энергии на  $4 [ -1/3 \delta_2 ] = -4/3 \delta_2$  уравновешивается равным по величине увеличением энергии  $2 [ 2/3 \delta_2 ] = +4/3 \delta_2$ . Для  $d_{\gamma}$ -электронов энергетический эффект их расщепления равен  $2 [ -1/2 \delta_1 ] + 1 [ 1/2 \delta_1 ] = -1/2 \delta_1$ .

Таким образом, окончательный выигрыш в энергии в результате расщепления равен  $-1/2 \delta_1$ . Его можно назвать *энергией стабилизации, вызванной эффектом Яна—Теллера*, она является причиной наблюдаемых искажений. В табл. 11-1 приведены межатомные расстояния некоторых соединений  $\text{Cu}^{2+}$ , экспериментально подтверждающие эффект Яна—Теллера.

Внесенное в табл. 11-1 соединение  $\text{Cr}^{2+}$  имеет аналогичное искажение. Из предыдущих рассуждений ясно, что всякий раз, когда  $d_{\gamma}$ -уровни заселены нечетным числом электронов, следует ожидать в соответствии с эффектом Яна—Теллера сильное искажение, например у комплексов, центральный атом которых имеет следующие конфигурации:

$d^4 : d_e^3 d_{\gamma}^1$  высокоспиновые комплексы  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$

$d^7 : d_e^6 d_{\gamma}^1$  низкоспиновые комплексы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$

$d^9 : d_e^6 d_{\gamma}^3$  комплексы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$

Структурные данные известны в настоящее время для всех приведенных примеров, за исключением низкоспиновых комплексов

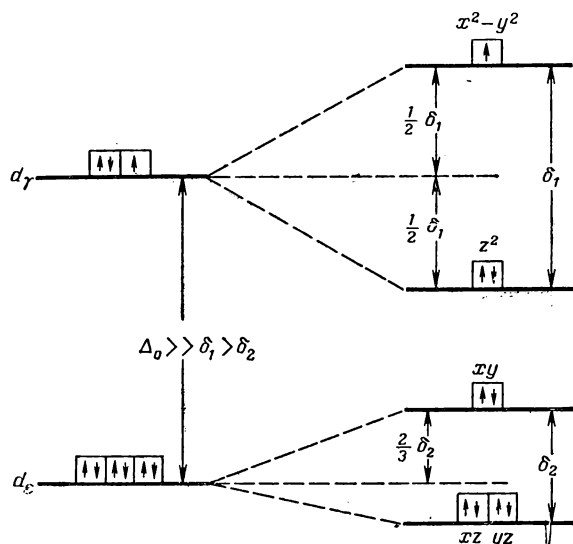


Рис. 11-1. Схема расщепления уровней  $d^9$ -системы, вызванного удлинением октаэдра вдоль оси  $C_4$  под действием эффекта Яна — Теллера. (Масштаб изменен, в действительности  $\Delta_0 \gg \delta_1 > \delta_2$ .)

сов  $\text{Co}^{2+}$ , причем почти во всех случаях наблюдаются четыре короткие и две длинные связи. Для многих соединений  $\text{Cu}^{2+}$  (см. табл. 11-1) искажение октаэдра так велико, что для практических целей структуру таких комплексов разумнее считать просто квадратной.

Расщепления, обусловленные эффектом Яна—Теллера, имеют место также и для 6-координационных комплексов, за исключением  $d^0$ ,  $d^3$  и низкоспиновой  $d^6$ -конфигураций, т. е. искажены будут структуры с 1, 2, 4 или  $5d_e$ -электронами. Однако эти расщепления очень малы, так как электроны на  $d_e$ -орбиталях кон-



Таблица 11-1. Межатомные расстояния в некоторых соединениях, структуры которых искажены из-за эффекта Яна—Теллера

Соединение	Межатомные расстояния, Å
CuO	4 O, 1,95
CuF <sub>2</sub>	4 F, 1,93, 2F, 2,27
CuCl <sub>2</sub>	4 Cl, 2,30, 2Cl, 2,95
CuBr <sub>2</sub>	4 Br, 2,40, 2Br, 3,18
CsCuCl <sub>3</sub>	4 Cl, 2,30, 2Cl, 2,64
CuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2 O, 2,01, 2Cl, 2,31, 2Cl, 2,98
CuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	2 N, 2,02, 2Cl, 2,28, 2Cl, 3,05
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 N, 1,95, 4Cl, 2,76
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2 N, 2,03, 4Br, 2,88
CrF <sub>2</sub>	4 F, 1,98—2,01, 2F, 2,43

центрируются в области между лигандами и не принимают участия в образовании связи. К сожалению, экспериментальных подтверждений этому очень мало.

Теорема Яна—Теллера применима не только к основным, но и к возбужденным электронным состояниям. Однако в последнем случае картина усложняется из-за малой продолжительности жизни возбужденного состояния и невозможности достижения устойчивой равновесной конфигурации ядер в комплексе. Тем не менее этот эффект все же отчетливо обнаруживается при спектральном изучении таких ионов, как  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  и  $CoF_6^{3-}$ . Последние два иона имеют в основном состоянии электронную конфигурацию  $d_e^4 d_\gamma^2$  и в возбужденном состоянии  $d_e^3 d_\gamma^3$ . Как будет видно из дальнейшего, при наличии другого механизма снятия вырождения основного состояния эффект Яна—Теллера может не наблюдаться.

### Сопоставление октаэдрической с квадратно-плоскостной и тетраэдрической конфигурациями

Теория кристаллического поля позволяет получить некоторое представление о дополнительных факторах, обуславливающих стереохимические свойства различных  $d^n$ -комплексных ионов. Рассмотрим, например, данные табл. 11-2, в которой представлена разность в энергиях стабилизации кристаллическим полем,  $\delta Dq$ , при увеличении числа  $d$ -электронов на единицу между октаэдром и плоским квадратом и между октаэдром и тетраэдром для случаев слабого и сильного полей. Нетрудно увидеть, что разность в значениях  $\delta Dq$  для квадратно-плоскостной и октаэдрической конфигураций велика для комплексов  $d^4$  и  $d^9$  в слабом поле и для комплексов  $d^7$ ,  $d^8$  и  $d^9$  в сильном поле. Однако прежде чем использовать эти данные для стереохимических предсказаний, надо принять во внимание следующие дополнительные факторы: 1) пара-

**Таблица 11-2. Разность в энергии стабилизации кристаллическим полем в слабом и сильном полях лигандов для плоских квадратных и октаэдрических, октаэдрических и тетраэдрических структур**

$d^n$	$\Delta E$ в слабом поле		$\Delta E$ в сильном поле	
	плоский квадрат — октаэдр	октаэдр — тетраэдр	плоский квадрат — октаэдр	октаэдр — тетраэдр
$d^0$	0	0	0	0
$d^1$	1,14	1,33	1,14	1,33
$d^2$	2,28	2,66	2,28	2,66
$d^3$	2,56	8,44	2,56	3,99
$d^4$	6,28	4,22	3,70	5,32 **
$d^5$	0	0	4,48	11,10
$d^6$	1,14	1,33	5,12	16,88
$d^7$	2,28	2,66	8,84	12,66
$d^8$	2,56	8,44	12,56 *	8,44
$d^9$	6,28	4,22	6,28	4,22
$d^{10}$	0	0	0	0

\* Для плоского квадрата, но не для октаэдра, один электрон должен быть спаренным.

\*\* Для тетраэдра два электрона должны быть спаренными, а для октаэдра — только один.

метр  $Dq$  сам зависит от геометрической формы и, как правило, несколько больше для квадратно-плоскостной конфигурации; 2) взаимное отталкивание лигандов друг от друга для четырех групп по всей вероятности меньше, чем аналогичное отталкивание для шести групп, даже в том случае, если четыре группы значительно ближе подойдут к центральному атому; 3) общая энергия связи для шести лигандов значительно больше, чем для четырех лигандов. Первый и второй факторы благоприятствуют реализации конфигурации плоского квадрата, в то время как значительно более существенный третий фактор благоприятствует октаэдрическому расположению лигандов. Поэтому чтобы конфигурация плоского квадрата реализовалась, величина  $\delta Dq$  должна быть весьма значительной.

Из данных табл. 11-2 также видно, если вопрос рассматривать с позиций энергии стабилизации кристаллическим полем, что тетраэдрическая конфигурация всегда менее благоприятна по сравнению с октаэдрической и в первом приближении это находится в полном согласии с имеющимися данными о комплексах переходных металлов. В настоящее время резко возросло число полученных тетраэдрических и искаженных тетраэдрических комплексов переходных элементов. Однако это не меняет соотношение в числе и легкости приготовления октаэдрических комплексов. Тетраэдрические комплексы могут образоваться только при очень специфических условиях, часто недостаточно еще понятных.

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что за исключением  $d^0$ -,  $d^{10}$ - и в слабом поле  $d^5$ -систем октаэдрическая

структура всегда более благоприятна по сравнению с тетраэдрической, в особенности в сильном поле лигандов. Для  $d^5$ -конфигурации в слабом поле присоединение четырех лигандов более выгодно, чем шести. Это подтверждается образованием тетраэдрических комплексов  $[\text{FeCl}_4]^-$  и  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  (Cl — лиганд слабого поля). Однако в сильном поле CN-иона Fe и Mn образуют уже октаэдрические комплексы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Можно привести еще несколько примеров комплексов переходных металлов с тетраэдрической конфигурацией:  $\text{CoX}_4^{2+}$  (X—Cl, Br, I, NCS), устойчивых даже в водных растворах:  $\text{VX}_4^-$ ,  $\text{MnX}_4^{2-}$ ,  $\text{NiX}_4^{2-}$  и  $\text{CuX}_4^{2-}$  (X—Cl, Br, I), устойчивых в твердом состоянии с большими катионами типа  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R}_4\text{P}^+$ ,  $\text{R}_4\text{As}^+$  и в растворах некоординирующих растворителей; но не устойчивых в растворах координирующих растворителей;  $\text{MX}_3\text{L}^-$  или  $\text{MX}_2\text{L}_2$ , где (M— $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , X — галоген, L — нейтральный лиганд:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_3\text{PO}$  или  $\text{R}_3\text{AsO}$ ) и незначительное число катионов  $\text{ML}_3\text{X}^+$  и  $\text{ML}_4^{2+}$ , главным образом с M— $\text{Co}^{\text{II}}$ .

Таблица 11-3. Константы устойчивости для некоторых аммиакатов и полиаминных комплексов

Комплекс *	Число хелатных циклов	lg K						
		Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
M(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0	—	~3,7	5,31	7,79	12,59	9,06	6,92
M(ЭДА) <sub>2</sub>	2	4,9	7,7	10,9	14,5	20,2	11,2	10,3
M(ТЭТА)	3	4,9	7,8	11,0	14,1	20,5	12,1	10,0
M(ТАЭ)	3	5,8	8,8	12,8	14,0	18,8	14,6	12,3
M(ДЭТА)	4	7,0	10,4	14,1	18,9	21,3	14,4	13,8
M(ТАЭДА)	5	9,4	11,2	15,8	19,3	22,4	16,2	16,8

\* ЭДА — этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; ТЭТА — триэтилентетрамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; ТАЭ — три (аминэтил)амин  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ; ДЭТА — диэтилентриамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; ТАЭДА — тетра (аминоэтил)этилендиамин  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ .

Тетрагональные искажения тетраэдрических комплексов хотя и более распространены, чем это можно было ожидать, все же изучены только очень незначительно и здесь рассматриваться не будут. Достаточно только отметить, что эти искажения были обнаружены в системах уже после того, как были предсказаны теорией кристаллического поля. Например, в некоторых  $d^8$ -комплексах  $\text{Ni}^{2+}$  искажения были обнаружены в виде удлинения тетраэдра, а в  $d^9$ -комплексах  $\text{Cu}^{2+}$  в виде сплющивания с образованием плоского квадрата. Такое искажение нужно для сохранения тетрагональной симметрии, когда  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали заполнены, а  $d_{xy}$ -орбиталь имеет один электрон, обеспечивая связь с лигандом.

## Линейная координация у ионов с конфигурацией $d^{10}$

Такие ионы, как  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , на основании выводов электростатической теории должны образовывать комплексные ионы с большим координационным числом. Однако многие соединения, в частности, образованные ионами  $\text{Au}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , являются линейными. Если это объяснять, как это часто делают, большей склонностью к образованию ковалентной  $sp$ -связи, нежели ионной, то все же трудно понять, почему  $\text{Hg}^{2+}$  предпочтительно образует  $sp$ -связи, а  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$  нет. Энергии перехода  $s$ -электрона в  $p$ -состояние существенно не различаются у  $d^{10}$ -ионов, образующих линейные структуры и необразующих. Чтобы объяснить указанные выше факты, Оргел предложил интересное объяснение, которое основывается на допущении  $ds$ -гибридизации. Другими словами, он предположил, что два электрона, заселяющие в  $d^{10}$ -ионе, как правило,  $d_{z^2}$ -орбиталь, в комплексах  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  находятся на  $\sqrt{1/2}$   $d_{z^2}s$ -гибридных орбиталях. В результате заряд с оси  $z$  переносится на плоскость  $xy$  и вдоль оси  $z$  образуются более прочные связи. Чтобы осуществилась  $ds$ -гибридизация, электрон должен быть промотирован с  $(n-1)$   $d$ -подуровня на  $ns$ -подуровень, и в целом процесс будет энергетически благоприятен, если энергия промотирования невелика. Разность в энергии низшего возбужденного состояния  $d^9s$  и энергии основного состояния  $d^{10}$  для рассматриваемых ионов существенно ниже, чем для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$ :

Ион . . . . .	$\text{Cu}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Au}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Tl}^{3+}$
$\Delta E_{d^9s-d^{10}}$ , эВ	2,7	4,8	1,9	9,7	10,0	5,3	9,3

Это подтверждает правильность объяснения Оргела для наблюдаемых стереохимических фактов.

## Ионные радиусы переходных металлов

Хотя стереохимические свойства комплексных соединений главным образом определяются углами между связями, интерес исследователей вызывают также длины связей и большое число других факторов, взаимно влияющих друг на друга. В этом разделе будет рассмотрено влияние на длины связей или, более определенно, на радиус центрального иона несферического распределения  $d$ -электронов, вызванного расщеплением  $d$ -орбиталей в поле лигандов. Ради простоты и вследствие значительно большей важности, здесь будут рассмотрены комплексные ионы только в октаэдрическом поле лигандов.

Октаэдрические радиусы двухзарядных ионов элементов  $3d$ -семейства приведены на рис. 11-2. Если бы не было влияния кристаллического поля, т. е. не было расщепления  $d$ -орбиталей, радиусы ионов должны были бы монотонно уменьшаться, подобно уменьшению радиусов трехзарядных ионов элементов  $4f$ -семейства

от La до Lu (см. гл. 4). Такое изменение показано на рис. 11-2а штриховой линией. Эта кривая проходит через точки, соответствующие сферически симметричным ионам  $\text{Ca}^{2+}-d^0$ ;  $\text{Mn}^{2+}-d^5$  и  $\text{Zn}^{2+}-d^{10}$ . Причиной монотонного уменьшения радиусов ионов

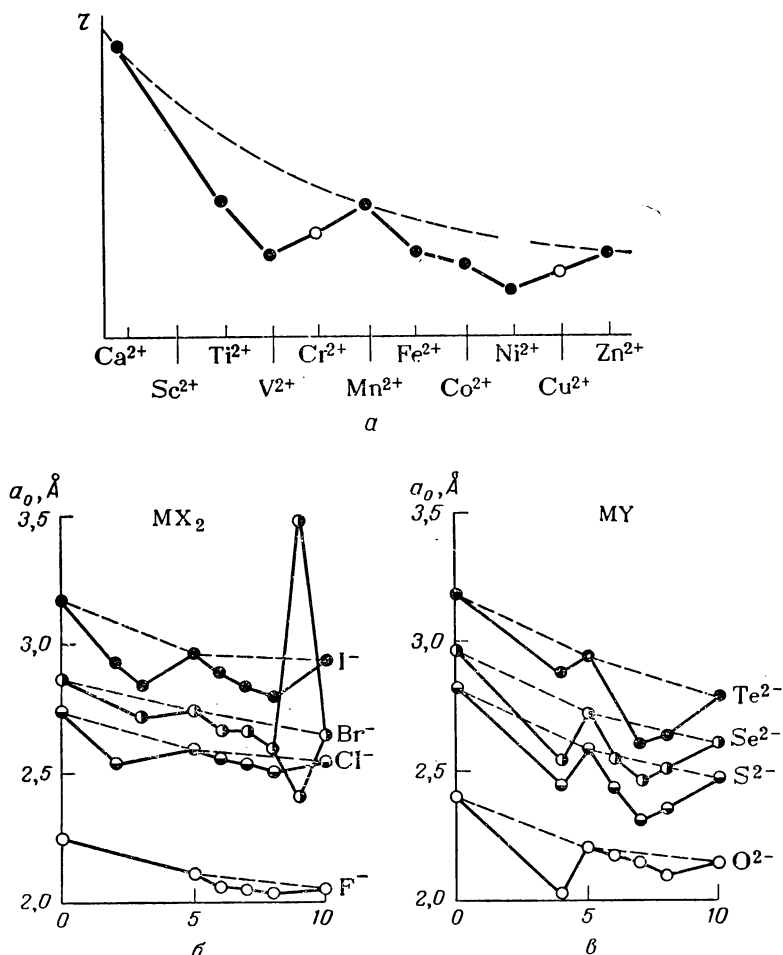


Рис. 11-2. Относительные октаэдрические радиусы двухзарядных ионов  $3d$ -элементов (а) и кривые зависимости межатомных расстояний от числа  $nd$ -электронов в двухвалентных  $3d^n$ -галогенидах (б) и халькогенидах (в). (Пунктирные линии проходят через точки для сферически симметричных  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ -ионов.)

для элементов этого семейства является тот факт, что взаимное экранирование  $d$ -электронов недостаточно, чтобы уравновесить возрастающий ядерный заряд с увеличением атомного номера. Как будет видно, действительные значения радиусов всегда лежат ниже

штриховой линии<sup>1</sup> и объяснение этому может быть дано с помощью теории кристаллического поля.

Электроны, находящиеся на  $t_{2g}$ -орбиталях, концентрируют свой отрицательный заряд в области между лигандами, а электроны, находящиеся на  $e_g$ -орбиталях, — непосредственно на связи металл—лиганд. Поэтому добавление электрона на  $t_{2g}$ -орбиталь при переходе от одного иона в семействе к другому слева направо вызывает меньшее экранирование ядра при возрастании ядерного заряда, чем это имеет место для сферически симметричного  $d$ -электронного облака или при добавлении  $e_g$ -электрона. Вследствие этого отрицательно заряженные лиганды притягиваются к иону металла сильнее и эффективный радиус иона уменьшается. Это объясняет большое уменьшение радиуса при добавлении первых трех  $t_{2g}$ -электронов. Четвертый добавленный электрон в слабом поле занимает  $e_g$ -орбиталь, что вызывает относительное увеличение радиуса иона, так как он экранирует возросший заряд ядра более эффективно, чем в случае сферического распределения  $d$ -электронов. [Радиусы ионов для  $d^4$  ( $\text{Cr}^{2+}$ )- и  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ )-систем, изображенные незачерненными кружками на рис. 11-2а, нельзя прямо сравнивать с радиусами других ионов, так как ранее было указано, что эти ионы не могут находиться в октаэдрическом окружении, а только в сильно тетрагонально искаженном, обусловленном действием эффекта Яна—Теллера.] Добавление второго  $e_g$ -электрона приводит к образованию сферически симметричного  $d$ -подуровня ( $\text{Mn}^{2+}$ ); точка для соответствующего радиуса ложится на теоретическую кривую. Аналогичная зависимость найдена и для второй части семейства при добавлении следующих пяти электронов. Подобную картину можно ожидать для ионов элементов  $4d$ - и  $5d$ -семейств, для трехзарядных ионов в октаэдрическом окружении, а также для всех ионов в тетраэдрическом окружении. При переходе для одного и того же иона от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам радиус иона должен уменьшаться, поскольку электрон с  $e_g$ -орбитали должен перейти на  $t_{2g}$ -орбиталь, на которой он в меньшей степени будет отталкиваться лигандами.

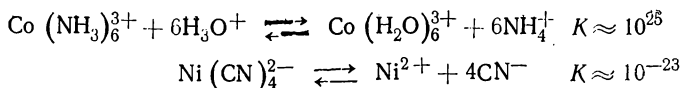
Теория молекулярных орбиталей может также ясно объяснить изменение радиусов ионов. Помещение электронов на несвязывающую  $t_{2g}$ -орбиталь не будет сильно влиять на прочность связи металл—лиганд, и увеличение заряда ядра будет вызывать уменьшение радиуса. Помещение электронов на разрыхляющие  $e_g$ -орбитали должно понизить прочность связи и привести к удлинению связи металл—лиганд, которое может быть, а может и не быть равным среднему уменьшению ионного радиуса для последовательно расположенных членов  $3d$ -семейства. Аналогичным образом спаривание спинов, т. е. переход от спин-свободных к спин-спаренным комплексам, происходит путем перемещения разрыхляющего электрона на несвязывающую орбиталь, что приводит к уменьшению кажущегося радиуса иона.

Существует и другая область стереохимии, которой мы не станем касаться, но которая тем не менее вызывает в настоящее время большой интерес. Эта область связана со стереохимическими изменениями, испытываемыми комплексами в реакциях замещения, изомеризации и рацемизации. В этой книге мы не будем пытаться ее обсудить в широком плане, упомянем только, что теория кристаллического поля в этой области применялась с переменным успехом, особенно при интерпретации кинетических данных, а также для понимания механизмов неорганических реакций [1, 2].

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вопросы устойчивости комплексов металлов сложны и разнообразны [3—8]. Влияние большого числа факторов, обусловленных видом и характером центрального атома  $M$  и лиганда  $L$ , а также непостоянство температуры и других условий создает трудности при изучении устойчивости комплексов. Единственный приемлемый метод исследования устойчивости состоит в фиксировании наибольшего числа переменных с последующим изучением устойчивости в узкой области. С самого начала надо указать, что есть два разных вида устойчивости — термодинамическая устойчивость и кинетическая устойчивость. Поэтому вначале нужно установить, с какой точки зрения нам интересно рассматривать вопросы устойчивости: с термодинамической или кинетической. В первом случае придется иметь дело с энергиями связи металл—лиганд, с константами устойчивости или с окислительно-восстановительными потенциалами, которые характеризуют стабилизацию валентного состояния (см. гл. 8); во втором — для комплексных ионов в растворе — со скоростями и механизмами химических реакций (замещения, изомеризации, рацемизации и реакций с переносом электрона), а также с термодинамическими характеристиками, описывающими образование промежуточных частиц или активных комплексов.

Вообще с позиций кинетики более правильно говорить об *инертных* и *лабильных* комплексах, а не об устойчивых и неустойчивых. Эти термины часто применяют неправильно. Так, термодинамически устойчивые комплексы могут быть и инертными, и лабильными, а неустойчивые — обычно лабильные, но могут быть и инертными. Например,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  имеют почти одинаковые энергии связи (116 и 122 ккал/моль соответственно), т. е. обладают одинаковой устойчивостью, но первый комплекс лабильный и обменивает лиганды быстро, а второй — инертный и обменивает лиганды медленно ( $t_{1/2} \sim 3,5 \cdot 10^5$  с). Подобных примеров можно привести очень много. Эффективно иллюстрируют различия между кинетической и термодинамической устойчивостями следующие два комплекса, для которых приведены константы равновесия



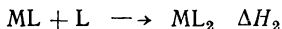
Термодинамически неустойчивый аммиачный комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  вследствие своей кинетической инертности может сутками существовать без изменений в кислом растворе, в то время как цианидный комплекс  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , несмотря на большую термодинамическую устойчивость, проявляет большую кинетическую лабильность, неизмеримо быстро обменивая свои ионы  $\text{CN}^-$  на добавленные меченые ионы  $\text{CN}^-$ .

### Термодинамика образования координационной связи

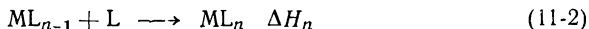
В идеальном случае, если нужно знать абсолютную энергию координационной связи, необходимо иметь термодинамические данные о реакциях в газовой фазе



Зная, что реакция протекает ступенчато, можно написать



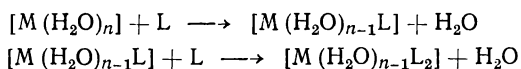
или в общем виде



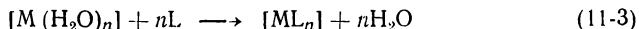
где L — монодентатный лиганд;  $n$  — координационное число металла;  $\Delta H_i$  — энтальпия реакции;  $\Delta H_1 \neq \Delta H_2 \neq \dots \neq \Delta H_n$ .

В действительности располагают очень небольшим числом прямых данных такого типа, а во многих случаях они не могут быть получены.

Поэтому обычно при изучении термодинамики комплексообразования используют другой путь, а именно: определяют константы устойчивости (образования) комплексов в водных растворах согласно следующей схеме:



или в общем виде



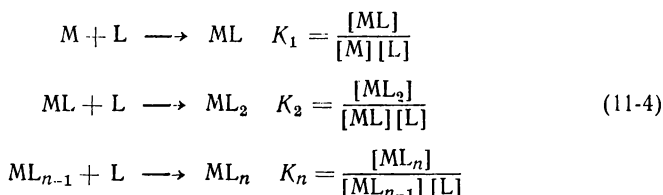
В этих реакциях наряду с изменением энтальпии, наблюдающимся для реакции в газовой фазе, необходимо учитывать также теплоты гидратации обоих комплексов и лигандов и теплоту ассоциации воды.

При измерении теплот этих реакций мы определяем лишь разность в энергиях связи у комплексов с координированными молекулами воды и у комплексов с координированными лигандами L. Поэтому для оценки энергии связи металл—лиганд необходимо знать теплоты гидратации газообразных ионов металла и других



частиц, участвующих в реакции. Обычно эти величины известны или могут быть в большинстве случаев определены, и можно получить энергию связи металл—лиганд с достаточно хорошим приближением.

Для каждого из приведенных выше случаев можно охарактеризовать равновесие по закону действия масс. Если не учитывать воду как растворитель, активность которого не изменяется (при малых концентрациях участвующих в реакции частиц), то получают выражения



где  $K_1, K_2, \dots, K_n$  — ступенчатые константы устойчивости или образования; величины в квадратных скобках — активности частиц.

Общая константа образования  $K$  равна произведению последовательных констант образования.

$$\begin{aligned} M + nL &\rightleftharpoons ML_n & K &= \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \\ K &= K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i \end{aligned} \quad (11-5)$$

Эту величину обычно используют для расчета термодинамических функций.

Изменение изобарно-изотермического потенциала связано с константой образования (равновесия) следующим соотношением:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \lg K \quad (11-6)$$

Поскольку

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (11-7)$$

видно, что измеряя  $K$  при разных температурах, можно получить  $\Delta H^\circ$  графическим решением уравнения

$$2,303R \lg K = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (11-8)$$

Если  $\Delta H^\circ$  заметно изменяется с температурой, в эту формулу необходимо ввести поправку, но в первом приближении этими усложнениями можно пренебречь. Величину  $\Delta S^\circ$  затем получают из уравнения (11-7) \*.

---

\* Полный обзор термодинамики комплексообразования в растворах приведен Россоти в гл. 1 его монографии «Современная химия координационных соединений», М., Издательство, 1963. Из этой монографии читатель почерпнет дополнительную информацию относительно экспериментальных методов и детальное рассмотрение термодинамических функций.

На основании уравнения (11-8) можно заключить, что комплексообразованию благоприятствуют отрицательные изменения энтальпии и положительные изменения энтропии, но имеется много примеров, где предпочтительной является только одна из этих величин. Найдено, что относительный вклад каждого из этих факторов зависит как от лигандов, так и от того, каков центральный ион металла. Из ступенчатых констант образования можно определить ступенчатые изменения энтальпии. В одних растворах для ассоциации с ионными лигандами эти величины лежат обычно в пределах от  $+5$  до  $-5$  ккал/моль, а для нейтральных монодентатных лигандов — в пределах от  $0$  до  $-5$  ккал/моль, но эти величины для полидентатных лигандов могут быть больше  $-20$  ккал/моль. На общую теплоту образования комплекса оказывают заметное влияние различные свойства как лиганда, так и иона металла. Рассмотрим кратко эти свойства.

Изменение энтропии для монодентатных лигандов еще усложняется некоторыми факторами, кроме тех, которые оказывают влияние на изменение энтальпии. Можно было бы думать, что процесс упорядочивания, связанный с образованием в растворе одной ионной частицы за счет двух или более других, будет приводить к уменьшению энтропии. В действительности же происходит общее увеличение энтропии, что обусловлено полной или частичной нейтрализацией заряда и освобождением молекул растворителя из сферы сольватации каждого из реагентов. По этой же причине изменение энтропии при комплексообразовании с нейтральными лигандами не будет столь благоприятным. Если координируются полидентатные лиганды, появляются дополнительные факторы. Уменьшение колебательной, вращательной и поступательной энтропии будет большим, но оно будет компенсироваться увеличением энтропии при вытеснении лигандами большего числа молекул растворителя из сольватационной сферы. В связи с этим общее изменение энтропии колеблется от небольших отрицательных значений, например около  $-2$  э. е., до больших положительных значений вплоть до  $60$  э. е. для полидентатных лигандов. Вообще чем больше заряд и число донорных атомов в хелатообразующем лиганде, тем больше увеличение энтропии.

### **Факторы, определяющие устойчивость комплексных соединений**

Для рассмотрения влияния свойств иона металла на устойчивость комплекса удобно разделить все ионы на категории, описанные выше (см. стр. 393—396). Целесообразность такого деления заключается в том, что число основных факторов, влияющих на устойчивость комплексов, образованных ионами металлов I—III категорий, меньше, чем для ионов металлов IV категории. В первых трех категориях ионы металла (или атомы) имеют сферическую симметрию и полностью заполненные несвязывающие орби-

тали; устойчивость образованных ими комплексов зависит главным образом от их эффективного ионного радиуса и эффективного заряда ядра. Ковалентное связывание и, в особенности  $\pi$ -связывание, должно быть различным для этих трех категорий.

Если определить *ионный потенциал*  $\phi$  как отношение эффективного заряда катиона к его эффективному радиусу в кристалле, то можно утверждать, что устойчивость комплексов с небольшими высокочarged ионными лигандами, а также с большинством полидентатных лигандов увеличивается по мере возрастания ионного потенциала. Наблюдаемая последовательность подтверждает это предположение:  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ ;  $\text{Be} \gg \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ ;  $\text{B} > \text{Al} > \text{Sc} > \text{Y} > \text{La}$ ;  $\text{Lu} > \dots \text{Gd} > \dots \text{La}$  для ионов с одним и тем же зарядом и  $\text{Th}^{4+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ,  $\text{La}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+$  для ионов с различными зарядами, но примерно одинакового размера.

Очевидные аномалии возникают при сравнении устойчивости комплексов с ионами, одинаковыми по размеру и заряду, но принадлежащими к разным категориям. Особенно отчетливо это заметно для ионов категории I в сравнении с ионами категории II или III, например  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  (или  $\text{Sn}^{2+}$ ),  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  (или  $\text{Sb}^{3+}$ ). Ионы категорий II и III всегда образуют более устойчивые комплексы с данным лигандом. Причина этого заключается в отличии их электронного строения. Для ионов категории I в комплексе характерна электронная конфигурация инертного газа  $s^2p^6$ , а для категории II и III — конфигурации псевдоблагородного газа  $s^2p^6d^{10}$  или конфигурации псевдоблагородного газа плюс два  $s^2p^6d^{10}s^2$ . Последние две конфигурации в меньшей степени экранируют избыточный положительный заряд, локализованный на атомном ядре положительного иона. Например, эффективный заряд ядра у  $\text{Cu}^+$  значительно больше, чем у  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ . Он превышает и эффективный заряд ядра иона  $\text{Ga}^+$ , относящегося к категории III, который имеет два дополнительных  $s$ -электрона, экранирующих заряд ядра. Таким образом, в общем случае можно предсказать, что среди комплексов с одинаковыми по размеру и по заряду центральными ионами категории II и категории III первые должны быть более устойчивы.

Меру эффективного заряда ядра можно найти по энергии ионизации. Так, хотя  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^+$  почти одинаковые по размеру (0,95 и 0,93 Å), энергия ионизации для Na равна 118,5 ккал/моль, а для Cu равна 178 ккал/моль. Это различие можно объяснить наличием у иона  $\text{Cu}^+$  большего сродства к электрону, чем у иона  $\text{Na}^+$ , что приводит к большему притяжению электронов или диполей лиганда ионами  $\text{Cu}^+$ . Кроме того, большее проникновение к ядру и поляризация диффузного 18-электронного облака, несомненно, обуславливают большую степень ковалентности связи у соединений элементов категории II. До сих пор мы рассматривали металлы, для ионов которых образование комплексных соедине-

ний не является характерным. Безусловно, наибольшее число комплексов образуют ионы металлов IV категории.

Главный вклад в устойчивость комплексов с металлами категории IV вносят: заряд, размер и поляризуемость; влияние незаполненного *d*-подуровня значительно слабее. Однако прежде чем подробно останавливаться на этих факторах, следует обратиться к более существенному влиянию, вызываемому свойствами лигандов.

### Свойства лигандов, влияющие на устойчивость

Ранее уже неоднократно подчеркивались общие свойства донорных атомов лиганда, влияющие на устойчивость комплексов. Например, устойчивость комплексного иона увеличивается с усилением основности по Льюису и способности лиганда к  $\pi$ -связыванию. Для монодентатного лиганда, представляющего собой отрицательный ион, важны размер, заряд и наличие неподеленной  $\sigma$ -связывающей пары электронов. Для нейтральной молекулы лиганда имеют значение размер, дипольный момент, поляризуемость и нуклеофильность пары  $\sigma$ -электронов. Стерические факторы для монодентатных лигандов, вообще говоря, не играют существенной роли, но если они есть, то сродство лиганда к протону не будет отражать его донорную способность по отношению к иону металла. В случае полидентатных лигандов картина значительно усложняется. Здесь нужно рассматривать такие дополнительные факторы, как размер цикла, его напряженность, число циклов, наличие заместителей в кольце или в сопряженной с кольцом системе. Как правило, в ряду лигандов, если они имеют одинаковый донорный атом, образование хелатных циклов увеличивает устойчивость комплексов (*хелатный эффект*). Это иллюстрируют данные табл. 11-3, в которой приведены константы устойчивости некоторых аммиакатов и аминных комплексов. Как видно из этой таблицы, для одного и того же центрального иона — комплексообразователя с ростом числа хелатных циклов в комплексе увеличивается его устойчивость. Это подтверждается опытными данными для огромного числа соединений. Изучение этих данных [3, 9] показывает, что четырехчленные циклы, включающие атом металла, чрезвычайно редки и, по-видимому, неустойчивы.

Самыми распространенными и устойчивыми являются пятичленные циклы, за исключением систем, у которых в цикле возможно сопряжение или делокализация  $\pi$ -связи; менее устойчивы шестичленные циклы. Большой размер кольца приводит к уменьшению устойчивости и вследствие этого к меньшей распространенности соединений, образованных такими лигандами. Чем больше кольцо, которое должно образоваться, т. е. чем длиннее цепь полидентатного лиганда, тем больше будет стремление молекулы взаимодействовать со вторым положительным центром, т. е. возрастает вероятность образования полиядерных комплек-

сов. Некоторые лиганды, являющиеся слабыми основаниями Льюиса, способны к образованию комплексных соединений только благодаря возможности образования  $\pi$ -связи. Так, лиганды CO, NO,  $R_3P$ ,  $R_3As$ ,  $R_2S$ , алкены, алкины, ароматические соединения и другие не могут образовать устойчивых комплексов с ионами металлов, имеющих заполненные электронные уровни, поскольку последние не способны принимать участие в  $\pi$ -связывании. Экспериментальные факты подтверждают это.

### **Устойчивость комплексов с ионами металлов категорий IV и объяснение ее по теории кристаллического поля**

Устойчивость комплексов, образованных ионами этой наибольшей и наиболее разнообразной категории, зависит не только от ионного потенциала, но и от таких факторов, как энергия стабилизации кристаллическим полем, энергия спаривания электронов, обменная энергия, относительная энергия пустых  $d_{\pi}$ -орбиталей, предоставляемых ионом металла для образования  $(L \rightarrow M)_{\pi}$ -связи, и доступность заполненных  $d_{\pi}$ -орбиталей металла для образования обратной  $(M \rightarrow L)_{\pi}$ -связи. Можно объединить все эти дополнительные факторы, сказав, что кроме ионного потенциала устойчивость комплексного иона в значительной мере зависит от числа  $d$ -электронов рассматриваемого центрального атома. Теория кристаллического поля полностью игнорирует ковалентное связывание, но, как уже было отмечено в предыдущей главе, с ее помощью в ряде случаев можно найти ряд энергетических соотношений. И хотя энергия стабилизации кристаллическим полем дает малый вклад в общую энергию связи  $d^n$ -комплексов, его можно считать и во многих случаях он определяет свойства и поведение  $d^n$ -комплексов.

При изучении и интерпретации термодинамических свойств комплексов центральный атом рассматривают главным образом в основном состоянии. Поэтому целесообразно остановиться более подробно на низших энергетических состояниях различных  $d^n$ -систем, на их расщеплении в кристаллическом поле, показать, что представляет собой энергия стабилизации кристаллическим полем, как она возникает и каков ее вклад в общую термодинамическую устойчивость комплексов.

Прежде всего рассмотрим каким образом возникает энергия стабилизации кристаллическим полем, если поместить свободный ион в слабое октаэдрическое поле. Набор атомных термов (энергетических уровней Рассела—Саундерса) для различных  $d^n$ -конфигураций, обусловленных межэлектронным отталкиванием, приведен в табл. 11-4. Основные термы для различных  $d^n$ -конфигураций, определенные в соответствии с правилом Хунда, перечислены первыми, и видно, что основной терм для конфигурации  $d^n$  тот же, что и для конфигурации  $d^{10-n}$ . Расщепление каждого из этих тер-

Таблица 11-4. Термы  $d^n$ -конфигураций \*

Конфигурация	Основной терм	Более высокоэнергетические термы
$d^1, d^9$	${}^2D$	
$d^2, d^8$	${}^3F$	${}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3, d^7$	${}^4F$	${}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2.{}^2D, {}^2P$
$d^4, d^6$	${}^5D$	${}^3H, {}^3G, 2.{}^3F, {}^3D, 2.{}^3P, {}^1I, 2.{}^1G, {}^1F, 2.{}^1D, 2.{}^1S$
	${}^6S$	${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2.{}^2G, 2.{}^2F, 3.{}^2D, {}^2P, {}^2S$

\*  $2.2S+1L$  означает, что терм  $2S+1L$  встречается дважды.

мов в слабом октаэдрическом поле показано на рис. 11-3 (напомним, что это поле значительно слабее поля, обусловленного межэлектронным отталкиванием).

Числа на рисунке под каждым вырождением означают общее его вырождение. Для орбитального вырождения каждого уровня использованы обозначения по теории групп:  $A$ ,  $E$ ,  $T$ , означающие соответственно однократное, двукратное и трехкратное вырождение. Расщепление для случая тетраэдрического поля можно получить путем обращения каждого ряда, опуская индекс  $g$  и учитывая, что теоретическая величина  $\Delta_t$  равна  $4/9\Delta_o$ .

Энергия стабилизации кристаллическим полем равна разности между энергией низшего терма, расщепленного кристаллическим полем, и «центром тяжести» термов, соответствующим энергии исходных нерасщепленных термов. Это и другие энергетические соотношения, важные для комплексного иона, показаны в виде диаграммы на рис. 11-4 на примере  $d^2$ -системы в слабом кубическом поле. На рисунке  $E_1$  представляет собой энергию притяжения между центральным ионом и лигандами,  $E_2$  — энергию межэлектронного отталкивания центрального иона и лигандов;  $E_{св}$  — общую энергию связи и  $E_{эскп}$  — энергию стабилизации кристаллическим полем. Аналогичным образом можно построить диаграмму для любой другой  $d^n$ -системы, приведенной на рис. 11-3. Как видно из этого рисунка, для каждой  $d^n$ -системы, за исключением  $d^2$ ,  $d^7$  и  $d^6$ , низший уровень лежит на  $10Dq$  ниже ближайшего уровня с той же спиновой мультиплетностью. Для  $d^2$ - и  $d^7$ -систем это значение равно  $8Dq$ , а для  $d^5$ -системы — нулю, поскольку нет более высоких уровней с той же спиновой мультиплетностью.

В сильном октаэдрическом поле, когда параметр расщепления  $Dq$  очень велик, энергии  $d$ -электронов определяются в первую очередь направленностью и симметрией поля, а не межэлектронным взаимодействием. В этом предельном случае энергия терма вычисляется простым суммированием энергий электронов на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталях с соответствующей энергией расщепления  $-4Dq$  и  $+6Dq$ . Однако следует помнить, что для некоторых  $d$ -конфигураций необходимо учитывать затраты энергии на промотирование электрона (спаривание электронов). Значения ЭСКП с учетом про-

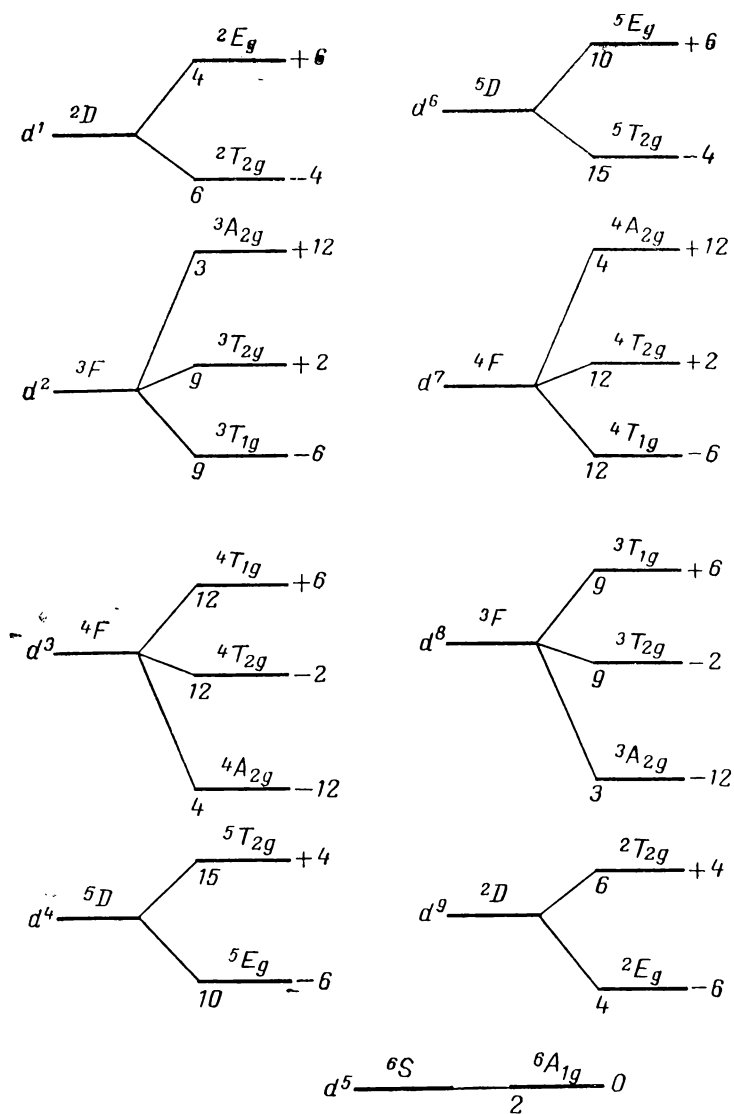


Рис. 11-3. Расщепления основного терма и относительные энергии, выраженные в  $Dq$ , для  $d^n$ -конфигураций в слабом октаэдрическом поле.

мотирования приведены в табл. 11-5. Поправочный терм для  $d^2$ -и частично для  $d^7$ -систем возникает вследствие конфигурационных взаимодействий, на которых мы не будем подробно останавливаться. Поправки для  $d^4$ - и  $d^7$ -систем возникают как следствие дополнительного межэлектронного взаимодействия, имеющего место в этих системах. Математические выражения для энергетических уровней в слабых, сильных и в промежуточных кристаллических полях приведены в книге Бальхаузена [10] и здесь будут опущены.

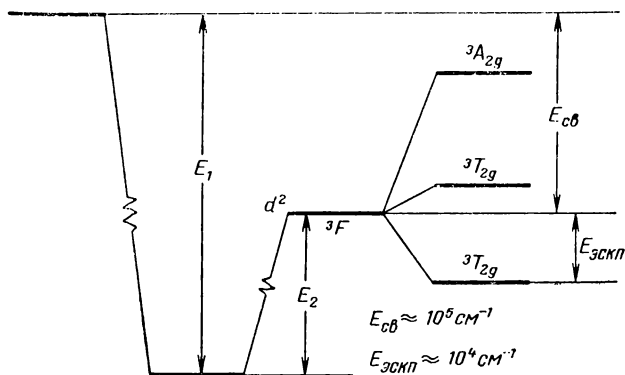


Рис. 11-4. Диаграмма, иллюстрирующая некоторые энергетические соотношения при образовании комплекса на примере  $d^2$ -системы в слабом октаэдрическом поле.

Одной из достоинств теории кристаллического поля является возможность описания с ее помощью некоторых термодинамических свойств комплексов. Рассмотрим, например, теплоту гидра-

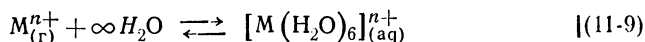
Таблица 11-5. Состояния, основные термы и относительные энергии в сильном октаэдрическом поле

Атомная конфигурация	Конфигурация комплекса		Основной терм	ЭСКП
	$t_{2g}$	$e_g$		
$d^1$	1	—	${}^2T_{2g}$	$4Dq$
$d^2$	2	—	${}^3T_{1g}$	$8Dq - (3F_2 - 15F_4) *$
$d^3$	3	—	${}^4A_{2g}$	$12Dq$
$d^4$	4	—	${}^3T_{1g}$	$16Dq - (6F_2 + 145F_4)$
$d^5$	5	—	${}^2T_{2g}$	$20Dq - (15F_2 + 275F_4)$
$d^6$	6	—	${}^1A_{2g}$	$24Dq - (5F_2 + 255F_4)$
$d^7$	6	1	${}^2E_g$	$18Dq - (7F_2 + 105F_4)$
$d^8$	6	2	${}^3A_{2g}$	$12Dq$
$d^9$	6	3	${}^2E_g$	$6Dq$

\*  $F$  — энергия межэлектронного отталкивания для свободных ионов, или стейтеровский интеграл.



тации двухзарядного и трёхзарядного катионов переходного металла, т. е. энтальпию следующего процесса:



Если бы все ионы с данным зарядом имели сферическую симметрию, как, например  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , то следовало ожидать плавное возрастание энтальпии гидратации с увеличением атом-

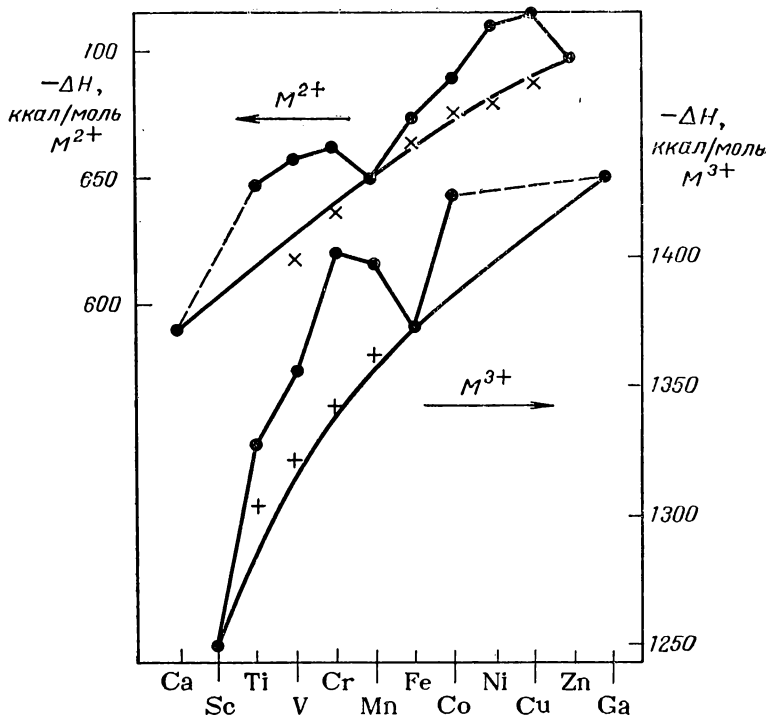


Рис. 11-5. Теплоты гидратации двухзарядных (верхние кривые) и трехзарядных (нижние кривые) катионов переходных металлов. (Кружки — экспериментальные значения теплот гидратации; крестики — значения, полученные вычитанием ЭСКП из экспериментально найденных значений  $\Delta H$ .)

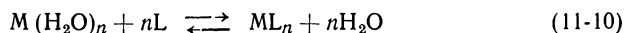
ного номера, вследствие постепенного уменьшения размера катиона. Однако мы должны помнить, что размеры ионов для  $d^n$ -переходных элементов изменяются неплавно, о чем мы уже говорили в этой главе, в отличие от трех- и четырехзарядных ионов  $4f$ - и  $5f$ -элементов (см. гл. 4). Поэтому если мы отложим по оси ординат экспериментальные значения теплот гидратации, а по оси абсцисс — атомный номер, то на плавную кривую лягут только значения для  $d^0$ -,  $d^5$ - и  $d^{10}$ -систем, так как они характеризуются сферически симметричным распределением электронного облака и ЭСКП для них равна нулю (рис. 11-5). Экспериментальные значения энергии

гидратации для всех остальных ионов лежат выше этой кривой. Если из них вычесть энергии стабилизации, определенные из электронных спектров, то полученные значения, показанные на рис. 11-5 крестиками, попадают на плавную кривую. Характерные кривые с двумя горбами, показанные на рис. 11-5 для гидратации, получаются также и в случае комплексообразования с другими лигандами, а также для зависимости энергий кристаллической решетки от атомного номера. В качестве примера на рис. 11-6 приведена такая зависимость для галогенидов и халькогенидов 3*d*-элементов в степени окисления +II. Отметим, что теория кристаллического поля, несмотря на свою искусственность, доказывает справедливость утверждения о расщеплении *d*-орбиталей и дает возможность оценки ЭСКП на основании спектральных и термохимических данных. Теория молекулярных орбиталей приводит к тем же выводам, но далеко не так просто.

Особый интерес вызывает тот факт, что ЭСКП, составляющая не более 5—10% от общей энергии связи металл—лиганд, может быть вычислена и с ее помощью можно объяснить тонкие энергетические различия. При этом другие термодинамические свойства либо остаются постоянными, как, например, изменение энтропии, либо меняются в одинаковой степени, как радиусы сферически симметричных ионов.

Наконец, встает вопрос, на который до сих пор не обращали внимания при рассмотрении значений ЭСКП: почему на верхней кривой рис. 11-5 пики двух горбов приходятся не на конфигурации *d*<sup>3</sup> и *d*<sup>8</sup>, а на *d*<sup>4</sup> и *d*<sup>9</sup>. Это объясняется тем, что правильная октаэдрическая структура невозможна для *d*<sup>4</sup>- и *d*<sup>9</sup>-конфигураций, например для Cr<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. Эти ионы имеют сильно тетрагонально искаженную октаэдрическую структуру в результате действия эффекта Яна—Теллера, что приводит к большему значению ЭСКП по сравнению с предсказанным электростатической теорией. Увеличение энергии стабилизации за счет эффекта Яна—Теллера для гидратированного иона Cu<sup>2+</sup> оценивают в 8 ккал/моль.

Теперь можно обобщить все то, что было сказано выше о влиянии числа *d*-электронов на устойчивость комплексов. Значения констант устойчивости *K* и отрицательных энтальпий  $\Delta H_n$  комплексообразования с двух- и трехзарядными ионами согласно уравнению



увеличиваются в следующей последовательности:

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 \cong d^4 < d^5 < d^6 < d^7 < d^8 \cong d^9 < d^{10}$$

Если стабилизация, обусловленная эффектом Яна—Теллера, мала, а координационное число равно 6, то следует ожидать, что *d*<sup>3</sup> > *d*<sup>4</sup> и *d*<sup>8</sup> > *d*<sup>9</sup>. В том случае, если стабилизация, обусловленная эффектом Яна—Теллера, велика и координационное число равно 4, нужно ждать, что *d*<sup>11</sup> < *d*<sup>4</sup> и *d*<sup>8</sup> < *d*<sup>9</sup>.

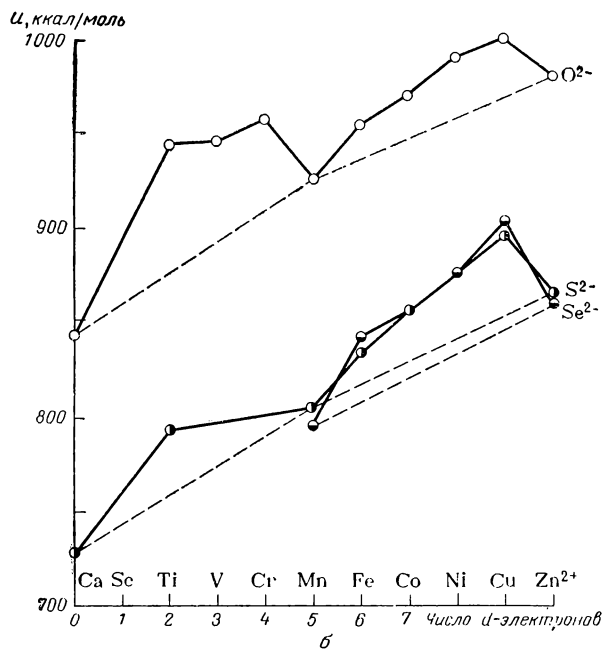
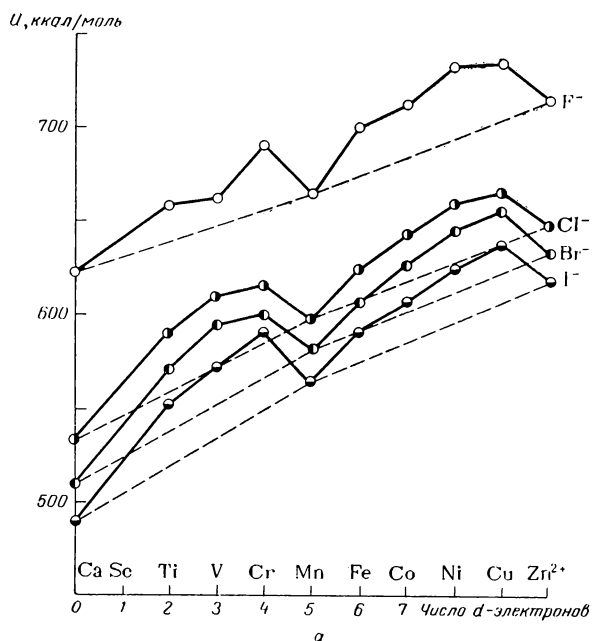


Рис. 11-6. Зависимость энергии решетки  $U$  галогенидов (а) и халькогенидов (б) двухвалентных  $3d$ -элементов от числа  $d$ -электронов.

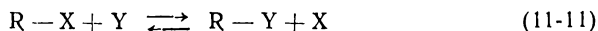
## КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### Реакция замещения

Реакции замещения в неорганических комплексах интенсивно изучаются в настоящее время. В 1952 г. Таубе опубликовал обзор [11], в котором он рассмотрел относительную реакционную способность различных комплексов металлов на основе теории валентных связей. С этого момента появились сотни научно-исследовательских работ и большое число обзорных статей [12—16], посвященных кинетическим свойствам комплексов. Кроме того, по этому вопросу появились две очень значительные работы. В первой из них, Басоло и Пирсона [1], появившейся в 1958 г. и переизданной в 1967 г., для интерпретации и объяснения результатов кинетических исследований была использована теория кристаллического поля; во второй, Лэнгфорда и Грея [2], появившейся в 1966 г., сделана попытка применить для этой же цели теорию молекулярных орбиталей.

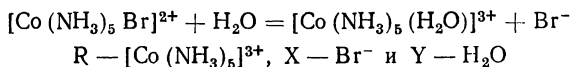
Окислительно-восстановительные реакции, часто называемые реакциями с переносом электронов, очень близки к реакциям замещения в комплексах и, как правило, рассматриваются вместе. В этой области химии экспериментальные исследования [17, 18] идут значительно впереди теоретических представлений, о последних здесь будет сказано очень немного. В этом разделе кратко будут рассмотрены экспериментальные достижения в области реакций замещения, а также будет уделено внимание некоторым аспектам кинетики реакций и показано, в каком отношении современная теория отстает от эксперимента.

Общее уравнение реакции замещения лиганда можно упрощено представить следующим образом:



где  $R$  — центральный атом металла вместе с лигандами, не подвергающимися замещению;  $X$  и  $Y$  — любые два обменивающиеся лиганда.

Например, для реакции



Можно сделать следующие обобщения относительно уравнения (11-11).

1. Центральный атом может быть атомом переходных и непереходных металлов, хотя большинство исследований было выполнено с первыми из них. Детальное изучение было проведено лишь в очень редких случаях.

2. Скорость реакции может принимать значения от очень больших  $t_{1/2}$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$  с (при комнатной температуре) до очень малых  $t_{1/2}$  порядка дней или недель (при комнатной температуре).

3. Большинство реакций замещения было систематически и детально изучено на примерах 6-координированных комплексов

$\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и 4-координированных плоских комплексов  $\text{Pt}^{\text{I}}$  и  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Аналогичные исследования проводились и с комплексами других ионов металлов, но большинство данных получено все же для комплексов указанных выше четырех ионов. Это обусловлено чрезвычайной *инертностью* и *нелабильностью* по отношению к замещению большинства комплексов этих металлов. Нелабильные комплексы выбирают для исследования потому, что реакции с ними протекают достаточно медленно и их можно исследовать обычными методами классической кинетики.

4. Реакция типа (11-11) может сопровождаться, а может и не сопровождаться изменением стереохимии соединений. Об этом важно знать прежде, чем предлагать разумный механизм реакции, включающий не только определение числа последовательных стадий, но и выяснение возможности изменения стереохимии в процессе замещения. В частном случае кинетического изучения рацемизации оптически активных октаэдрических комплексов  $\text{RX}$ ,  $\text{Y}$  обычно является растворителем и может участвовать или не участвовать в реакции. Установление этого факта является необходимым для выяснения механизма рацемизации.

5. В том случае, когда  $\text{Y}$  является молекулами воды, реакцию называют *аквотацией*, или *кислотным гидролизом*. Если  $\text{Y}$  —  $\text{OH}^-$ -ионы, то реакция носит название *основного гидролиза*. Среди всех типов реакций замещения в октаэдрических комплексах эти два типа реакций изучены наиболее обстоятельно. Если  $\text{Y}$ -анион, реакцию называют *реакцией атаки*. Если  $\text{X}$  также является отрицательно заряженной частицей, то реакция атаки в кислом водном растворе, по-видимому, всегда протекает по крайней мере в две стадии. Никто не наблюдал прямого замещения одного аниона на другой в одну стадию. Как правило, исходный анион замещается сначала молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (первая стадия), а затем  $\text{H}_2\text{O}$  замещается другим анионом (вторая стадия).

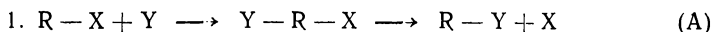
6. Если  $\text{X} = \text{Y}$ , реакция называется *реакцией обмена*; для изучения скоростей таких реакций «метят» либо  $\text{X}$ , либо  $\text{Y}$ . Например,  $\text{X}$  является  $\text{CN}^-$ , а  $\text{Y}$  —  $^{14}\text{CN}^-$ , или  $\text{X} = \text{Cl}^-$ , а  $\text{Y} = ^{36}\text{Cl}^-$ , или  $\text{X} = \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , а  $\text{Y} = ^{35}\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ . Может быть, разумеется, и обратная картина, когда  $\text{X}$  — меченый, а  $\text{Y}$  — обычный атом.

7. Помимо обычных факторов, таких, как температура, катализатор и другие, на скорость реакции, в которой участвуют комплексы, влияют следующие факторы:

- а) природа центрального иона металла;
  - б) природа вытесняемого лиганда;
  - в) природа внедряющегося лиганда;
  - г) природа других лигандов, связанных с центральным атомом;
  - д) заряд комплекса;
  - е) природа растворителя;
  - ж) наличие других лигандов или ионов металла в растворе.
- Обстоятельное кинетическое исследование должно включать изуче-

ние большинства этих факторов, которые тесно связаны с предполагаемым механизмом реакции.

8. Для реакций замещения в октаэдрических комплексах можно предположить два механизма замещения, которые можно представить следующим образом:



Этот тип может быть отнесен к *ассоциативным реакциям*, или  $S_N2(lim)$ , или *A-механизму*, где  $S_N2(lim)$  обозначает замещение (S), нуклеофильность (N), бимолекулярность (2), а *lim* свидетельствует о экспериментальном подтверждении интермедиата (промежуточного комплекса) с координационным числом 7.

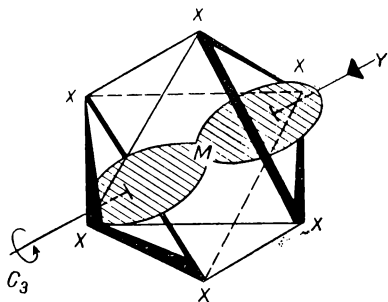
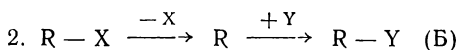


Рис. 11-7. Схема расположения лигандов в октаэдрическом комплексе при подходе лиганда Y к треугольной грани октаэдра вдоль оси  $C_3$ .



Этот тип реакций следует отнести к *диссоциативному*, или  $S_N1(lim)$ , или *B-механизму* (*lim* указывает на наличие промежуточной 5-координированной частицы).

Конечно, можно представить себе целый ряд механизмов, которые являются промежуточными между (A) и (B). Отнесение той или иной реакции к определенному механизму является сложным вопросом кинетического исследования. Подход к этой проблеме, найденный Лэнгфордом и Греем [2], представляется в настоящее время наиболее разумным и перспективным, однако здесь он не будет рассмотрен. Мы остановимся лишь на применении теории кристаллического поля к проблеме выбора того или иного предельного механизма и для объяснения наблюдаемой инертности или лабильности комплексов. Объяснение основано на предположении о предпочтительном заполнении низших энергетических уровней в схеме расщепления *d*-орбиталей. Получающаяся в результате такого заполнения потеря (или выигрыш) в ЭСКП является решающим фактором при определении конфигурации переходного состояния.

Разберем сначала механизм (A), по которому Y атакует октаэдрический комплекс  $MX_6$  ( $RX$ ). Пусть Y приближается к центральному атому металла вдоль одной из четырех осей  $C_3$  октаэдра, как это показано на рис. 11-7. Это предположение вполне разумно, поскольку эта ось проходит через центр «пустой» треугольной грани правильного октаэдра. Три  $t_{2g}$ -орбитали имеют максимумы вдоль четырех осей  $C_3$  и попадают в область между лигандами, в то время как две  $e_g$ -орбитали лежат вдоль трех осей  $C_4$ ,

на которых расположены шесть лигандов. Если  $t_{2g}$ -орбиталь не заселена, то она будет способствовать притяжению  $Y$  положительно заряженным центром  $M$ . Если же она заселена, то будет отталкивать вступающую группу. Чтобы имело место образование интермедиата с координационным числом 7, в исходном комплексе должны быть вакантные орбитали для присоединения вступающего лиганда  $Y$ . Если  $t_{2g}$ -орбитали содержат три или шесть электронов, как в комплексах  $Cr^{III}$  и  $Co^{III}$  соответственно, то энергия, необходимая для освобождения одной из этих орбиталей путем, например, промотирования электрона с  $t_{2g}$  на  $e_g$ -орбиталь (энергия активации), будет большой. Хотя такое представление и является упрощенным, все же становится понятным, почему из всех комплексов  $3d$ -элементов комплексы с  $Cr^{III}$  и в особенности с  $Co^{III}$  являются наиболее инертными. Комплексы же остальных  $3d$ -элементов являются в той или иной степени лабильными.

Это рассмотрение, к сожалению, только качественное. В идеале нужно рассчитать для различных комплексов энергии активации реакций замещения по различным механизмам. В настоящее время это еще невозможно, но все же для одноэлектронного случая Басоло и Пирсон [1] вычислили ЭСКП при различном числе  $d$ -электронов для исходного октаэдра, пентагональной бипирамиды (интермедиат при  $S_N2$ -механизме) и квадратной пирамиды (интермедиат при  $S_N1$ -механизме). Разность в ЭСКП первоначальной структуры и интермедиатов рассматривается как вклад в энергию активации  $E_{акт}$  реакции, и ее называют *энергией активации кристаллическим полем* (ЭАКП). Результаты расчета для слабых и сильных полей представлены в табл. 11-6 и 11-7. Легко увидеть по значениям ЭАКП, что в реакциях, протекающих по  $S_N2$ -механизму (табл. 11-6), наибольшее противодействие изменению элек-

Таблица 11-6. Энергия активации кристаллическим полем (ЭАКП) для механизма  $S_N2$  (Октаэдр  $\rightarrow$  Пентагональная бипирамида)

Система	$E, Dq$					
	сильное поле			слабое поле		
	октаэдр	пентагональная бипирамида	ЭАКП	октаэдр	пентагональная бипирамида	ЭАКП
$d^0$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	4	5,28	-1,28	4	5,28	-1,28
$d^2$	8	10,56	-2,56	8	10,56	-2,56
$d^3$	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
$d^4$	16	13,02	2,98	6	4,93	1,07
$d^5$	20	18,30	1,70	0	0	0
$d^6$	24	15,48	8,52	4	5,28	-1,28
$d^7$	18	12,66	5,34	8	10,56	-2,56
$d^8$	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
$d^9$	6	4,93	1,07	6	4,93	1,07
$d^{10}$	0	0	0	0	0	0

**Таблица 11-7. Энергия активации кристаллическим полем для  $S_N1$ -механизма (Октаэдр  $\rightarrow$  Квадратная пирамида)**

$d^n$ -Система	$E, Dq$					
	сильное поле			слабое поле		
	октаэдр	квадратная пирамида	ЭАКП	октаэдр	квадратная пирамида	ЭАКП
$d^0$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	4	4,57	-0,57	4	4,57	-0,57
$d^2$	8	9,14	-1,14	8	9,14	-1,14
$d^3$	12	10,00	2,00	12	10,00	2,00
$d^4$	16	14,57	1,43	6	9,14	-3,14
$d^5$	20	19,14	0,86	0	0	0
$d^6$	24	20,00	4,00	4	4,57	-0,57
$d^7$	18	19,14	-1,14	8	9,14	-1,14
$d^8$	12	10,00	2,00	12	10,00	2,00
$d^9$	6	9,14	-3,14	6	9,14	-3,14
$d^{10}$	0	0	0	0	0	0

тронной конфигурации оказывают в сильном поле  $d^3$ -,  $d^6$ -системы (для которых наблюдается наибольшая ЭАКП) и  $d^7$ - и  $d^8$ -системы, а также  $d^3$ - и  $d^8$ -системы в слабом поле. Для  $S_N1$ -механизма (табл. 11-7) наибольшие изменения энергии необходимы в сильном поле  $d^3$ -,  $d^6$ -системам (максимум ЭАКП) и  $d^8$ -системе, а в слабом поле  $d^3$ - и  $d^8$ -системам. Допуская тот или другой предельный механизм применимым для большинства октаэдрических комплексов, можно заключить: в сильном поле  $d^6$ -,  $d^3$ - и  $d^8$ -системы должны быть наиболее нелабильными, причем их способность к реакциям замещения должна увеличиваться в том же порядке. Это в первом приближении подтверждается фактами, хотя некоторые октаэдрические  $d^8$ -системы, например комплексы  $Ni^{2+}$ , весьма лабильны. Большая легкость удаления лиганда связана, по-видимому, с тем, что в этой системе электроны металла находятся на  $e_g$ -орбиталях. Независимо от того, рассматриваются ли эти электроны с позиций теории кристаллического поля (т. е. принадлежащими только иону металла, причем  $e_g$ -орбиталях, на которых они находятся, направлены прямо к лигандам) или с позиций теории молекулярных орбиталей (т. е. считают их находящимися на разрыхляющих орбиталях и принадлежащими иону металла только частично) результат одинаков, а именно происходит ослабление связи металл—лиганд, и реакция должна протекать по более энергетически выгодному механизму  $S_N1$ .

Лэнгфорд и Грей следующим образом обобщили сведения о реакциях замещения для комплексов  $Co^{III}$ . Основным механизмом в кислом растворе является  $S_N1$ , по которому комплекс  $Co^{III}$  должен обладать наибольшей энергией активации и не образовывать достаточно прочной связи с входящей группой. Основные доказательства следующие: а) доступность для кинетического ис-



следования только двух реакций — кислотного гидролиза и ему обратной — реакции анации; б) систематическая неудача всех попыток найти селективный реагент для идентификации центрального атома  $\text{Co}^{\text{III}}$  даже в неводных растворах; в) в пользу механизма диссоциативной активации свидетельствуют накопленные экспериментальные данные о влиянии заряда, стерических эффектов, хелатного эффекта и влиянии инертных лигандов.

Главный механизм быстрого основного гидролиза включает образование сопряженного основания (СО) комплекса в реакции, аналогичной кислотному гидролизу, механизм которой обозначают  $S_N1\text{CO}$ . Основные доказательства следующие: а) обязательное наличие кислотного протона для быстрого протекания реакции кислотного гидролиза; б) возможность отделения стадии, зависящей от наличия гидроксила, от стадии, определяющей продукт реакции.

Помимо обширной информации, имеющейся по октаэдрическим комплексам  $\text{Co}^{\text{III}}$ , известно большое число экспериментальных данных для  $d^8$ -систем; инертных плоских квадратных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Качественно легко показать, почему такие системы инертны. Для реакций замещения комплексов с координационным числом 4 наиболее предпочтительным оказывается механизм  $S_N2$ . В таких комплексах орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  является вакантной, а три  $d_e$ -орбитали и  $d_{z^2}$ -орбиталь, расположенная вдоль оси  $C_4$ , заселены и должны отталкивать атакующий лиганд. Прежде чем сделать обобщения относительно реакций замещения в комплексах  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , следует заметить, что большинство реакций замещения в плоских квадратных комплексах в растворах подчиняется кинетическому закону, описываемому уравнением, состоящим из двух слагаемых:

$$k = \frac{-d[\text{RX}]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{RX}] \quad (11-12)$$

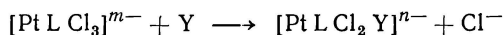
где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакции соответственно первого и второго порядков,  $[\text{RX}]$  и  $[\text{Y}]$  — концентрации комплекса и вступающего лиганда.

Предполагают, что главный активационный процесс реакций замещения в комплексах, имеющих конфигурацию плоского квадрата, является  $S_N2$ -процессом. Этот механизм включает образование тригонально-бипирамидального промежуточного комплекса (интермедиата) по стадии, характеризующейся константой скорости  $k_2$ . Основные доказательства установлены Лэнгфордом и Греем [2]: а) однозначная интерпретация влияния заместителей, основанная на модели  $S_N2$ -процесса; б) большое уменьшение скорости, наблюдаемое при блокировании места атаки (цис-блокирование более эффективно нежели транс-блокирование); в) большое влияние вступающих групп, практически симбатное порядку транс-влияния лигандов (см. ниже); г) невозможность обнаружения  $[\text{Pt}(\text{ДЭДА})\text{OH}]^+$  при реакции  $[\text{Pt}(\text{ДЭДА})\text{Br}]^+ + \text{Y}^-$  при наличии  $\text{OH}^-$ . Это указывает на отсутствие включения раствори-

теля в стадии с константой скорости  $k_2$ . В то же время тригонально-бипирамидальный механизм  $S_N2$  предполагает, что растворитель входит как реагент в стадию, характеризующуюся константой скорости  $k_1$ . Доказательствами служат: а) большое уменьшение константы скорости при блокировании места атаки в некоторых комплексах  $Pt^{II}$ ; б) нечувствительность константы скорости  $k_1$  к изменению заряда комплекса; в) эксперименты по влиянию растворителя, показывающие, что растворители с хорошей координационной способностью увеличивают  $k_1$ , например  $k_1(\text{DMSO}) > k_1(\text{H}_2\text{O})$  в реакциях с комплексами  $[PtL_2Cl_2]$ .

## Транс-влияние

Явление транс-влияния, впервые открытое Вернером (1893), изученное Черняевым (1926) и затем рядом других исследователей [2], играет исключительно важную роль в понимании кинетического поведения плоских квадратных комплексов. Оно заключается в том, что наличие нелабильного лиганда оказывает существенное влияние на подвижность лиганда, находящегося по отношению к нему в транс-положении. Например, в реакции замещения



некоторый лиганд  $L$  вызывает замещение  $Cl^-$  в транс-положении быстрее, чем в цис-положении. Лэнгфорд и Грей [2] привели следующий ряд лигандов, расположенных по увеличению транс-влияния:

### Относительное увеличение скорости

$k \dots \dots$	$\sim 10^{-1}$	1	$10^2$	$\sim 10^5$
	малая	средняя	большая	очень большая
	$Pu, NH_3$	$Cl^-, Br^-$	$I^-, NCS^-$	$CO, CN^-$
	$OH^-, H_2O$		$NO_2^-, SO_3H^-$	$C_2H_4, NO, P(CH_3)_3$
			$SC(NH_2)_2, CH_3^-, C_6H_5^-$	$P(C_2H_5)_3, H^-$

Наиболее важными теориями, объясняющими транс-влияние, являются электростатическая теория Гринберга (1927), теория  $\pi$ -связи Чатта (1955) и Оргела (1956). Последняя предполагает, что увеличение транс-влияния симбатно возрастанию способности лиганда к образованию  $(M \rightarrow L)_\pi$ -связи. Основным положением этой теории является допущение, что для облегчения приближения входящего лиганда необходимо смещение заряда от центрального атома металла в промежуточном комплексе. В результате образования двойных связей типа  $(M \rightarrow L)_\pi$  происходит смещение заряда, причем более эффективно из области вблизи транс-лиганда, нежели из области вблизи цис-лиганда. Известны экспериментальные доказательства, указывающие на ослабление транс-связи. Однако изложенная теория  $\pi$ -связи не может объяснить недавно открытое сильное транс-влияние  $H^-$ . Поэтому Лэнгфорд и Грей [2]

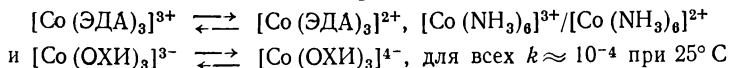
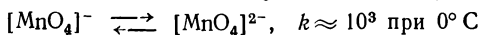
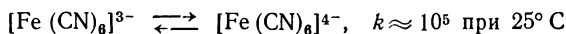
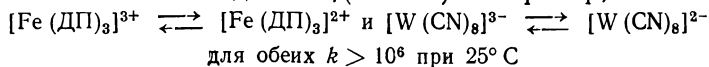
предположили, что в механизме транс-влияния важны как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -электронные эффекты. Они предложили разумное приближение, опирающееся на теорию молекулярных орбиталей, которое рассматривает транс-влияние как результат действия двух эффектов, названных  $\sigma$ -транс-эффект и  $\pi$ -транс-эффект.

### Реакции с переносом электрона

Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексов различных ионов металлов протекают с различными скоростями и, несомненно, по разным механизмам [1, 17, 18]. Экспериментальных данных о скоростях таких реакций очень много, однако мало что известно об их механизмах. Тем не менее все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на два класса: а) реакции, в которых осуществляется *перенос электрона* без изменения состава, так называемые процессы *обмена электронов*, например  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OФ})_3]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OФ})_3]^{2+}$  и т. д.; б) реакции, в которых перенос электрона сопровождается химическими изменениями, например  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{X}]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

Реакции окисления—восстановления могут осуществляться и путем *переноса атома*; при этом свободный радикал перемещается от одной координационной сферы к другой. Однако большинство окислительно-восстановительных реакций, как полагают, осуществляется с переносом электрона и протекает по одному из двух хорошо изученных механизмов. В первом из них, называемом *туннельным механизмом или механизмом внешнесферного активированного комплекса*, каждая реагирующая комплексная молекула сохраняет в активированном комплексе свою внутреннюю координационную оболочку, так что нет лиганда, который связывал бы два центральных атома. Предполагается, что электрон или, более точно, эквивалентный электрону заряд просачивается сквозь обе координационные оболочки. Несколько обобщений относительно этого механизма появилось в результате экспериментального изучения реакций с обменом электронов.

1. Интервал констант скоростей реакций второго порядка очень велик: от  $\sim 10^{-4}$  до  $10^9$  л/(моль·с). Например,

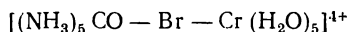


2. Быстрый перенос электрона имеет место в том случае, если наблюдаются незначительные изменения молекулярных размеров в результате реакции.

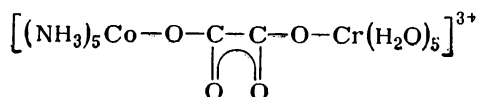
3. Перенос электрона облегчается, если электрон центрального атома может достигнуть поверхности реагирующей молекулы через сопряженные (делокализованные) электронные связи.

4. Внешнесферный механизм справедлив во всех случаях, когда обе реагирующие молекулы обмениваются своими лигандами значительно медленнее, чем происходит перенос электрона.

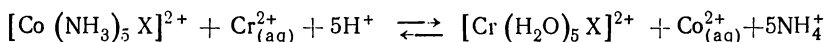
Другой механизм переноса электрона называют внутрисферным или механизмом с участием мостиковых лигандов. Образование мостика может осуществляться через один одноатомный лиганд, например



или через многоатомный лиганд, как в случае



В приведенной формуле показана делокализация в оксалатном лиганде. В таких системах с сопряженными связями электронный обмен между  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{II}}$  происходит в 100 раз быстрее, чем в случае мостикового лиганда без сопряженных связей. Таубе с сотр. [19, 20] изучил большое число окислительно-восстановительных реакций типа



где  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ; кротонат, сукцинат, оксалат, малеат, фумарат, *o*-фталат, *n*-фталат и др.

В этих реакциях исходный комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  нелабилен, а  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -ион лабилен, в то время как в продуктах реакции нелабилен комплекс  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , а лабилен  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Было показано, что лиганд X количественно переносится от  $\text{Co}^{\text{III}}$  к  $\text{Cr}^{\text{II}}$  при окислительно-восстановительной реакции, которая переводит  $\text{Co}^{\text{III}}$  в  $\text{Co}^{\text{II}}$  и соответственно  $\text{Cr}^{\text{II}}$  в  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Этот факт со всей определенностью свидетельствует в пользу мостикового механизма при образовании активированного комплекса. Экспериментальные данные о реакциях, протекающих по внутрисферному механизму, подтверждают следующие предположения: а) перенос электрона осуществляется с большой скоростью по многоатомным молекулам только в том случае, если имеется система сопряженных связей; б) реакции протекают медленно, если происходят большие изменения размеров молекулы.

Таким образом, для обоих типов механизма переноса электрона, описанных выше, можно сделать вывод, что реакция будет протекать быстро, если в ходе реакции равновесная конфигурация реагирующих молекул не будет существенно изменяться. В противном случае реакция будет медленной. Так как  $e_g$ -электроны

оказывают большее влияние на межъядерные расстояния, чем  $t_{2g}$ -электроны, медленная окислительно-восстановительная реакция между октаэдрическими комплексами сама должна включать перенос  $e_g$ -электронов. Это убедительно доказывают экспериментальные данные.

Окисление и восстановление лигандов, происходящие в процессе их взаимодействия с центральным атомом, также заслуживают внимания. Интересующиеся этим вопросом читатели могут обратиться к недавно появившемуся обзору [21].

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Определению магнитных свойств комплексов переходных элементов уделено большое внимание [6, 22, 23]. Их изучение дало ценную информацию о стереохимии, типах связи в комплексах и о степени окисления центрального иона металла. Прежде чем выяснять, каким образом эту информацию удалось получить, нужно рассмотреть типы магнетизма комплексов.

### Природа магнетизма

Магнитные свойства веществ определяются наличием в атомах электронов и нуклонов. Однако магнитные эффекты, обусловленные электронами, в  $10^3$  раз значительней эффектов, возникающих за счет ядра, т. е. последние практически не сказываются на магнитных свойствах, интересных с химической точки зрения. Исключение составляют взаимодействия, регистрируемые с помощью методов ядерного магнитного и квадрупольного резонансов, и сверхтонкое взаимодействие ядерного спина со спином электрона, которое обнаруживается с помощью электронного парамагнитного резонанса. В настоящей главе будут обсуждаться магнитные явления, обусловленные только электронами.

Любой электрон можно рассматривать как элементарный магнит. Природу его магнетизма легче всего описать с помощью классической физики, рассматривая электрон как твердую отрицательно заряженную сферу, вращающуюся вокруг своей оси и по замкнутой траектории вокруг ядра.

В результате вращения электрона вокруг своей оси возникает спиновый магнитный момент, а движение электрона вокруг ядра обуславливает орбитальный магнитный момент. Комбинация этих двух магнитных моментов приводит к наличию парамагнитного момента, обнаруживаемого у некоторых атомов, ионов и молекул. Магнитные моменты обычно выражают в магнетонах Бора  $\beta$ :

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс} \quad (11-13)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $h$  — постоянная Планка;  $m$  — масса покоя электрона;  $c$  — скорость света в вакууме.

Магнитный момент свободного электрона  $\mu_s$ , являющийся только спиновым моментом, согласно квантовой механике равен (в ед.  $\beta$ )

$$\mu_s = g \sqrt{s(s+1)} \quad (11-14)$$

где  $s$  — спиновое квантовое число;  $g$  — фактор спектроскопического расщепления Ланде или просто  $g$ -фактор.

$g$ -Фактор — есть отношение полного магнитного момента электрона к полному механическому моменту. Для свободного электрона  $g$  имеет значение 2,0023 (с учетом релятивистской поправки), которое обычно принимают просто равным 2,00. Значение  $g$  для неспаренного электрона газового атома или иона, для которого применима схема Рассела—Саундерса, определяется соотношением

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (11-15)$$

где  $S$ ,  $L$  и  $J$  — имеют обычный смысл (см. гл. 2).

Надо отметить, что для свободного электрона, у которого нет орбитального момента (т. е.  $L = 0$ ,  $J = S$ ),  $g = 2,00$ . Используя для  $g$  значение 2,00, можно вычислить по уравнению (11—14) спиновый магнитный момент свободного электрона ( $S = 1/2$ ), он равен  $1,73\beta$ . Если электрон является частью химической системы, на его магнитный момент может оказывать влияние орбитальное движение. Кроме того, может быть вклад от так называемого температурно-независимого парамагнетизма (ТНП). При рассмотрении типов магнетизма химических соединений эти вопросы будут обсуждены более подробно.

### Магнитная восприимчивость и виды магнетизма

Известно несколько видов магнитного поведения веществ, но не все из них характерны для комплексов металлов. Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм относительно редкие явления в комплексах и имеют значение только в особых случаях. Поэтому они здесь рассматриваться не будут.

Гораздо большее значение для комплексных соединений имеют парамагнетизм и диамагнетизм, на которых мы и остановимся более подробно. Прежде всего следует определить понятие *магнитной восприимчивости*. Если вещество помещено в магнитное поле напряженностью  $H$ , то поток магнитной индукции  $B$  равен

$$B = H + 4\pi I \quad (11-16)$$

где  $I$  — намагниченность.

После деления обеих частей уравнения (11—16) на  $H$  получается равенство

$$B/H = 1 + 4\pi I/H = 1 + 4\pi k \quad (11-17)$$

где  $B/H$  — магнитная проницаемость вещества;  $k$  — магнитная восприимчивость на единицу объема (объемная восприимчивость), являющаяся мерой восприимчивости вещества к магнитной поляризации.

Если образец какого-либо соединения помещен в неоднородное магнитное поле, на него действует сила  $F$ , которая пропорциональна напряженности поля  $H$ , градиенту поля  $\partial H/\partial y$  и объему образца  $V$ .

Математически это можно выразить следующим образом:

$$F = kVN\partial H/\partial y \quad (11-18)$$

Чаще имеют дело не с объемом твердого вещества, а с его массой, поэтому полезно ввести определения удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  и молярной магнитной восприимчивости  $\chi_m$ , выражаемые соотношениями

$$\chi = k/\rho \quad \chi_m = kM/\rho \quad (11-19)$$

где  $\rho$  — плотность;  $M$  — масса грамм-молекулы.

### Диамагнетизм

Диамагнетизм — это свойство, которым обладают все атомы независимо от того, какой тип магнитного поведения им присущ.

Вещества, которые в силу электронного строения атома не могут быть пара-, ферро-, антиферро- или ферримангнетиками, являются диамагнетиками. Диамагнетизм проявляется в том случае, если все электроны системы спарены и приложено внешнее магнитное поле. Таким образом, диамагнетизм является результатом взаимодействия приложенного магнитного поля с индуцированным полем атома. Это индуцированное поле обязательно должно быть противоположно направлено приложенному полю. В результате взаимодействия полей диамагнитный образец выталкивается из приложенного поля, и взаимодействие полей уменьшается. Следовательно, диамагнитная восприимчивость — отрицательная величина. С позиций классического и квантовомеханического рассмотрения *диамагнитная восприимчивость многоэлектронного атома* является функцией среднего квадрата радиусов орбиталей его электронов:

$$\chi_A = -\frac{N_A e^2}{6m_e c^2} \sum_i \overline{r_i^2} = -2,83 \cdot 10^{10} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (11-20)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $e$  — единичный электрический заряд;  $m_e$  — масса электрона;  $c$  — скорость света,  $\sum_i \overline{r_i^2}$  — сумма средних квадратов радиусов.

Из уравнения (11-20) вытекает, что диамагнетизм в большой степени зависит от изменения величины  $\overline{r^2}$ . Увеличение размера атома или иона, как и числа электронов, увеличивает значение диамагнитной восприимчивости. На диамагнетизм не влияют температура, ни величина приложенного поля. Диамагнитную восприимчивость молекул принимают равной сумме атомных восприимчивостей. Любые отклонения от аддитивности приписывают образованию связи между атомами. Существуют таблицы

числовых значений диамагнитных восприимчивостей атомов и связей для органических молекул (*константы Паскаля*), а также для неорганических ионов и радикалов.

Диамагнитный эффект обычно в десятки и сотни раз меньше парамагнитного эффекта, который обусловлен наличием неспаренных электронов. По этой причине для парамагнитных систем диамагнитный эффект учитывается главным образом в качестве поправок при точной работе.

### Парамагнетизм

Атомы, молекулы, свободные радикалы, содержащие один или более неспаренных электронов, обладают постоянным магнитным моментом, обусловленным спиновым и орбитальным моментами неспаренного электрона. Это могут быть *s*-электроны, например, в атомах металлов групп IA и IB в парообразном состоянии; *p*-электроны, например, в  $O_2$ , NO,  $ClO_2$ ,  $I^+$ , органических свободных радикалах и т. д.; *d*-электроны атомов 3*d*-, 4*d*- и 5*d*-семейств; *f*-электроны атомов лантаноидов и актиноидов. Вещества с постоянным магнитным моментом проявляют нормальный парамагнетизм. Так, если парамагнитное вещество помещено во внешнее магнитное поле, отдельные атомы и молекулярные постоянные магнетики будут ориентироваться в направлении поля и притягиваться к нему, что обуславливает положительное значение восприимчивости. Магнитная восприимчивость парамагнетика должна зависеть от температуры, так как тепловое движение способствует нарушению ориентации магнитных диполей. Следовательно, эффективность магнитного поля будет уменьшаться при повышении температуры. Математически эта зависимость выражается законом Кюри

$$\chi = C/T \quad (11-21)$$

или, более точно, законом Кюри—Вейсса:

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (11-22)$$

где *C* — константа Кюри;  $\theta$  — константа Вейсса.

Эти константы являются характеристиками вещества и могут быть определены путем изучения температурной зависимости парамагнитных свойств. При особо точных экспериментах с парамагнитными веществами в величину  $\chi_m$  необходимо внести диамагнитную поправку и поправку на *температурно-независимый парамагнетизм*, иногда называемый *высокочастотным парамагнетизмом Ван-Флека*. Последний проявляется в том случае, если наложенное магнитное поле может вызвать изменение основного состояния молекулы или иона, т. е. он обусловлен смешиванием под влиянием магнитного поля основного и более высоких энергетических возбужденных состояний. Этот эффект может наблюдаться даже у систем, в которых нет неспаренных электронов. Введя соответствующие поправки на диамагнетизм и на темпера-



турно-независимый парамагнетизм, получим «исправленное» значение магнитной восприимчивости  $\chi'_M$ .

Квантовомеханическое рассмотрение взаимодействия между наложенным магнитным полем и элементарным постоянным моментом приводит к следующему выражению для общей мольной магнитной восприимчивости:

$$\chi'_M = \frac{N_A \mu^2}{3kT} \quad (11-23)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $k$  — константа Больцмана,  $\mu$  — постоянный магнитный момент в магнетонах Бора ( $\beta$ ).

Используя числовые значения констант, можно с помощью соотношения (11-23) выразить магнитный момент (в ед.  $\beta$ )

$$\mu_{\text{эфф}} = 2,84 \sqrt{\chi_M T} \quad (11-24)$$

### *Виды парамагнетизма*

В комплексах переходных элементов прежде всего интересно определить число неспаренных электронов в системе. Для этого необходимо найти выражение, которое бы связывало экспериментально определяемый магнитный момент [уравнение (11-24)] с числом неспаренных электронов. Ранее было упомянуто, что парамагнетизм обусловлен наличием спиновых и орбитальных моментов неспаренных электронов. Согласно общепринятой символике  $S$  есть полный спиновый момент  $[S = \sum_i m_{s_i}]$ , где  $m_{s_i}$  — спиновый момент отдельного электрона (спиновое квантовое число) может быть  $+1/2$  или  $-1/2$  ] и  $L$  — полный орбитальный момент ( $L = \sum_i l_i$ , где  $l_i$  — квантовое число, характеризующее орбитальный момент отдельного электрона). Эти величины должны складываться по квантовому закону сложения векторов. Нормальный парамагнетизм комплексного иона зависит от трех факторов: числа неспаренных электронов; спектроскопического основного состояния \* и высших состояний, если расстояние между уровнями порядка  $kT$ ; симметрии и силы электростатического поля, создаваемого лигандами, находящимися в ближней координационной сфере. Чтобы увидеть, как зависит парамагнетизм комплексов переходных элементов от этих факторов, удобно подразделить парамагнетизм вещества на следующие четыре основных типа [24].

*Большое мультиплетное расщепление.* Этот тип парамагнетизма имеет место, если неспаренные электроны хорошо экранированы от внешнего поля лигандов и если разность в энергиях ( $h\nu$ ) основного состояния атома и ближайшего более высокого

---

\* Под основным состоянием понимают те энергетические уровни, которые заметно заселены при нормальной температуре и отстоят в пределах  $kT$  от низшего энергетического уровня.

возбужденного состояния велика по сравнению с  $kT$  ( $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  при обычной температуре). При этих условиях спин-орбитальное взаимодействие существенно и для данных  $L$  и  $S$ ,  $J$  может принимать все значения от  $L + S$  до  $L - S$ , так что всего должно быть  $2L + 1$  или  $2S + 1$  значений  $J$ , в зависимости от того, какая из величин  $L$  и  $S$  меньше (рис. 11-8). Значение  $J$  для основного

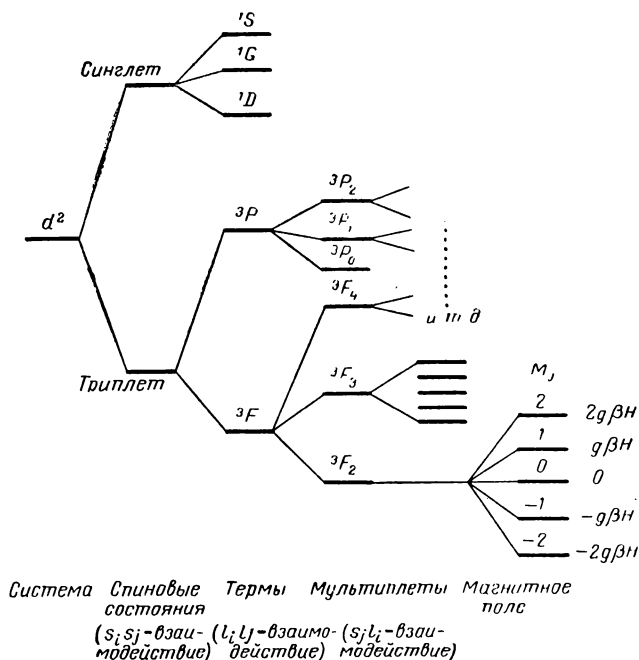


Рис. 11-8. Схема расщепления уровней газового  $d^2$ -иона; (справа показано расщепление основного терма в магнитном поле. Принято, что невозмущенное состояние  $M_J = 0$  имеет нулевую энергию).

состояния равно либо  $L + S$ , либо  $L - S$  в зависимости от того, заполнен электронный подуровень больше или меньше чем наполовину.

Магнитный момент (в ед.  $\beta$ ) в этом случае можно выразить уравнением

$$\mu_{\text{эфф}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (11-25)$$

В магнитном поле напряженностью  $H$  каждый уровень с данным  $J$  расщепляется на  $2J + 1$  компонент, причем расстояние между двумя уровнями равно  $g\beta H$ . Для этого типа магнетизма  $\mu$  не зависит от стереохимического окружения и степени магнитного

разбавления\*. Этот тип магнетизма впервые был обнаружен у ионов лантаноидов, у которых незаполненный энергетический уровень хорошо экранирован от внешнего  $5s$ -подуровня иона и энергия спин-орбитальной связи велика ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ).

Большинство ионов лантаноидов имеет основное состояние, характеризующееся единственным значением  $J$ ; следующий  $J$ -уровень лежит выше основного состояния на величину, в несколько раз превышающую  $kT$ ; он практически не заселен при

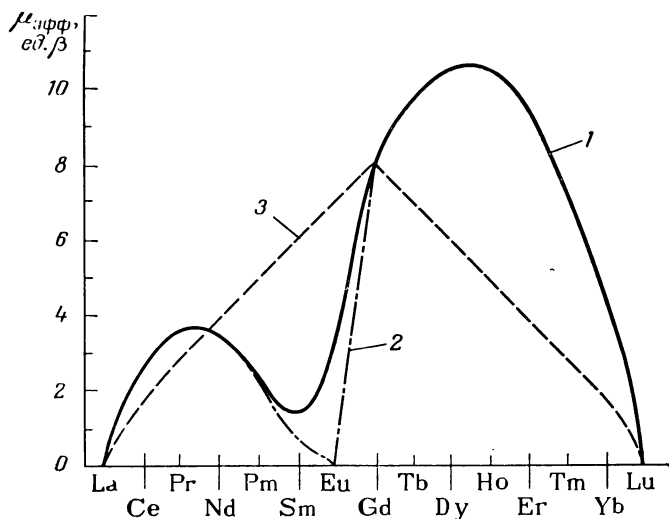


Рис. 11-9. Эффективные магнитные моменты трехзарядных ионов лантаноидов при 300 К:

1 — вычисленные с учетом осложнений для  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  значения  $\mu_{\text{эфф}}$ ; 2 — вычисленные без учета указанного в п. 1; 3 — вычисленные по (11-27).

обычной температуре. Значения  $\mu_{\text{эфф}}$ , вычисленные по уравнению (11-25), хорошо согласуются с экспериментально полученными данными для всех ионов лантаноидов за исключением  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 11-9). Для этих ионов первые возбужденные  $J$ -состояния (для  $\text{Eu}^{3+}$  первые три состояния) находятся примерно на расстоянии  $kT$  от основного состояния, и потому в некоторой степени заселены. Для них экспериментально найденный магнитный момент несколько выше вычисленного в предположении заселения только основного состояния.

В  $5f$ -семействе аналогичное поведение наблюдается у  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$ . Вообще для актиноидов значительно труднее интерпре-

\* Магнитно разбавленными веществами называют такие, в которых парамагнитные атомы или ионы отделены друг от друга большим числом диамагнитных атомов, молекул или ионов. (Прим. ред.)

тировать магнитные свойства. Это, вероятно, обусловлено неприменимостью схемы Рассела—Саундерса для 5f-ионов, большим влиянием поля лигандов и участием 5f-орбиталей в образовании связи в комплексных соединениях в большей мере, чем это характерно для 4f-орбиталей лантаноидов.

*Малое мультиплетное расщепление.* Такой тип магнетизма возникает, если разность в энергиях между последовательными  $J$ -уровнями много меньше  $kT$ . Спин-орбитальное взаимодействие незначительно, и им можно пренебречь. В этом случае  $L$  и  $S$  будут взаимодействовать с внешним магнитным полем независимо друг от друга, и согласно квантовой механике  $\mu_{\text{эфф}}$  (в ед.  $\beta$ ) будет равен

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (11-26)$$

Выражение (11-26) дает предельное значение  $\mu$  по мере приближения к нулю разности энергии  $h\nu_{J_i-J_j}$ . Этот тип магнетизма является предельным случаем и характерен для элементов первого переходного ряда, у которых орбитальный вклад в магнитный момент не равен нулю. Как будет видно из дальнейшего, орбитальным вкладом можно полностью пренебречь для таких ионов, как  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , у которых основным является  $S$ -состояние ( $L = 0$ ), и для них применима чисто спиновая формула (11-27). Однако ионы, у которых основные состояния  $D$  и  $F$ , обладают орбитальным моментом. Ниже будут рассмотрены происхождение, ограничение и погашение орбитальных моментов.

*Чисто спиновое взаимодействие.* Наблюдается у большинства ионов элементов первого ряда переходных элементов, в частности у находящихся в первой половине ряда; их магнитный момент полностью определяется спиновым моментом (в ед.  $\beta$ ):

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \quad (11-27)$$

Эту формулу называют «чисто спиновой формулой». После подстановки в нее  $S = n/2$  (где  $n$  — число неспаренных электронов) получим (в ед.  $\beta$ )

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \quad (11-28)$$

Это соотношение непосредственно связывает магнитный момент с числом неспаренных электронов. Насколько хорошо согласуется чисто спиновый момент с экспериментально найденным моментом для некоторых 3d-элементов в слабом и в сильном полях лигандов можно увидеть из данных табл. 11-8.

Следует отметить, что разброс экспериментальных значений, приведенных в таблице, для некоторых ионов обусловлен большим числом проанализированных комплексов данного иона металла, часто имеющих различные стереохимические формы. В частности, это справедливо для комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , которые, как и комплексы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , привлекают в настоящее время самое большое внимание исследователей. Из табл. 11-8 также видно,

Таблица 11-8. Теоретические и экспериментальные значения магнитных моментов некоторых ионов первого переходного ряда элементов

Ион	Конфигурация	Терм. основного состояния	$\mu$ для спин-свободных комплексов			$\mu$ для спин-спаренных комплексов	
			$\mu_S$	$\mu_{S+L}$	$\mu_{\text{эксп}}^{\text{эфф}}$	$\mu_S$	$\mu_{\text{эксп}}^{\text{эфф}}$
Ti <sup>3+</sup> V <sup>4+</sup>	$d^1$	$^2D$	1,73	3,00	1,7—1,85 1,7—1,8	—	—
V <sup>3+</sup>	$d^2$	$^3F$	2,83	4,47	2,6—2,9	—	—
V <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup>	$d^3$	$^4F$	3,88	5,20	3,8—3,9 3,7—3,9 3,8—4,0	—	—
Cr <sup>2+</sup> Mn <sup>3+</sup>	$d^4$	$^5D$	4,90	5,48	4,7—4,9 4,9—5,0	2,83	3,2—3,3 3,2
Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	$d^5$	$^6S$	5,92	5,92	5,6—6,1 5,7—6,0	1,73	1,8—2,1 2,0—2,5
Fe <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	$d^6$	$^5D$	4,90	5,48	5,1—5,7 ~ 5,4	0	~0
Co <sup>2+</sup> Ni <sup>3+</sup>	$d^7$	$^4F$	3,88	5,20	4,3—5,2 —	1,73	1,7—2,0 1,8—2,0
Ni <sup>2+</sup>	$d^8$	$^3F$	2,83	4,47	2,8—4,0	—	—
Cu <sup>2+</sup>	$d^9$	$^2D$	1,73	3,00	1,7—2,2	—	—

что, даже если экспериментальные значения превышают величину  $\mu_S$ , они редко близки к значениям  $\mu_{S+L}$ . Как было уже указано, это связано с полным или частичным погашением орбитального момента.

Погашение орбитального момента обусловлено лигандами, затрудняющими орбитальное движение электронов иона металла в комплексе. Для большей ясности можно описать погашение орбитального момента следующим образом. Электрон будет обладать моментом относительно данной оси, например оси  $z$ , если есть возможность трансформировать занимаемую им орбиталь в совершенно эквивалентную вырожденную орбиталь путем простого вращения вокруг оси. В свободном атоме или ионе, имеющем

$d$ -электроны, электрон, находящийся на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  будет иметь угловой момент относительно оси  $z$ , равный  $\pm 2$  ( $h/2\pi$ ) единиц, поскольку поворот на  $45^\circ$  будет переводить его на эквивалентную  $d_{xy}$ -орбиталь. Таким же образом поворот на  $90^\circ$  относительно оси  $z$  переведет электрон, находящийся на орбитали  $d_{xz}$ , на эквивалентную орбиталь  $d_{yz}$ , обуславливая тем самым вклад в угловой момент, равный  $\pm 1$  ( $h/2\pi$ ) единиц. Электрон на  $d_{z^2}$ -орбитали не дает вклада в угловой момент относительно оси  $z$ , так как вращение вокруг оси не переводит  $d_{z^2}$ -орбиталь в  $d_{x^2-y^2}$ .

На основании этого простого анализа легко понять, почему поле лигандов может частично или полностью погасить орбитальный момент. Причина кроется в том, что действие поля сводится к снятию необходимого вращательного вырождения соответствующих орбиталей. Поле лигандов любой симметрии (за исключением сферической) снимает вырождение  $d$ -орбиталей, т. е.  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{xy}$ -орбитали уже не будут энергетически эквивалентными, а их орбитальный вклад в магнитный момент будет полностью уничтожен. В октаэдрическом поле только  $t_{2g}$ -орбитали могут быть вырожденными. Однако и они не дают вклад в орбитальный момент, если будут полностью или наполовину заполнены. Таким образом, для октаэдрических комплексов следует ожидать отсутствия орбитальных вкладов и наличия спиновых моментов для следующих конфигураций в основном состоянии (в скобках приведен терм):

$$\begin{aligned} \text{спин-свободные } & t_{2g}^3 ({}^4A_{2g}), t_{2g}^3 e_g^1 ({}^5E_g), t_{2g}^3 e_g^2 ({}^6A_{1g}) \\ & t_{2g}^6 e_g^2 ({}^3A_{2g}), t_{2g}^6 e_g^3 ({}^2E_g) \\ \text{спин-спаренные } & t_{2g}^6 ({}^1A_{1g}), t_{2g}^6 e_g^1 ({}^2E_g) \end{aligned}$$

Все остальные конфигурации, имеющие 1, 2, 4 и 5  $t_{2g}$ -электронов, и, что особенно важно, конфигурации с основным термом  ${}^{2S+1}T_{ng}$  будут иметь некоторый остаточный орбитальный вклад. В первом приближении этот факт объясняет различие между моментами, найденными экспериментально и предсказанными по чисто спиновой формуле.

Аналогичная картина наблюдается и в полях лигандов другой симметрии. Итак, обобщая, можно сказать, что орбитальный момент полностью погашен для ионов с термами основного состояния  $A$  и  $E$  и только частично погашен для ионов с термом основного состояния  $T$ . Однако хотя магнитные моменты ионов с термами  $A$  и  $E$  близки к чисто спиновым значениям и практически не зависят от температуры, часто наблюдаются небольшие отклонения от значений  $\mu_S$ . Величина этого отклонения зависит от соотношения между спин-орбитальным взаимодействием и величиной расщепления, вызванного полем лигандов. Спин-орбитальное взаимодействие может вызвать гибридизацию более высоких уровней с та-

кой же мультиплетностью, как в основном состоянии. Имея это в виду, можно написать следующее уравнение для эффективного магнитного момента (в ед.  $\beta$ ):

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_S (1 - \alpha\lambda/\Delta) \quad (11-29)$$

где  $\alpha$  — константа, зависящая от спектрохимического основного состояния и числа  $d$ -электронов, равная 2 для  ${}^2D$  и  ${}^6D$ , 4 для  ${}^3F$  и  ${}^4F$  и 0 для  ${}^6S$ ;  $\Delta$  — расстояние между основным и «примешивающимся» к нему уровнем;  $\lambda$  — константа спин-орбитального взаимодействия, положительная для  $3d$ -ионов с заполненным меньше чем наполовину  $d$ -подуровнем и отрицательная для ионов с заполненным более чем наполовину  $d$ -подуровнем.

Для случая, когда  $d$ -подуровень заполнен точно наполовину (основной терм системы  ${}^6A_{1g}$ ), всем более высоким состояниям соответствует меньшая мультиплетность, и экспериментально найденные моменты очень близки к чисто спиновым значениям. Поскольку  $\alpha$  и  $\Delta$  положительные значения, наблюдаемый момент будет больше или меньше чисто спинового в зависимости от того, будет ли  $\lambda$  отрицательной или положительной. Этим можно объяснить более низкие значения магнитного момента по сравнению с чисто спиновым значением для  $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3)$ , спин-свободных комплексов  $\text{Cr}^{2+}(t_{2g}^4e_g^1)$ ,  $\text{V}^{3+}(t_{2g}^2)$ ,  $\text{V}^{4+}(t_{2g}^1)$  и более высокие значения для спин-свободных комплексов  $\text{Fe}^{2+}(t_{2g}^4e_g^2)$ ,  $\text{Co}^{2+}(t_{2g}^5e_g^2)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6e_g^2)$  и  $\text{Cu}^{2+}(t_{2g}^6e_g^3)$ . Несколько большие отклонения от чисто спинового значения были обнаружены для ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , для которых характерен как орбитальный вклад в магнитный момент, так и вклад от спин-орбитального взаимодействия.

Магнитный момент комплексов с основным термом  $T$ , вообще говоря, зависит от температуры и существенно отклоняется от чисто спинового значения. Для истолкования этого факта необходимо учесть делокализацию  $t_{2g}$ -электронов и действие полей лигандов более низкой симметрии [6, 23].

*Магнетизм комплексов с тяжелыми атомами.* Для второго и в особенности третьего ряда переходных элементов характерны главным образом спин-спаренные комплексы. В случае нечетного числа электронов магнитный момент приближенно соответствует наличию одного неспаренного электрона, а при четном числе электронов комплексы обнаруживают диамагнетизм. Тенденция некоторых  $4d$ - и  $5d$ -элементов образовывать низкоспиновые комплексы, вероятно, обусловлена тем, что у электронов на  $4d$ - и  $5d$ -орбиталях из-за их больших размеров межэлектронное отталкивание не так велико по сравнению с электронами, находящимися на  $3d$ -орбиталях.

Поэтому заселение  $4d$ - и  $5d$ -орбиталей парами электронов менее энергетически неблагоприятно. Кроме того, расщепление  $d$ -орбиталей, вызванное полем лигандов, увеличивается в последовательности  $5d > 4d > 3d$ , что также способствует образованию низкоспиновых комплексов.

Но даже имея в виду эти факторы, часто бывает трудно истолковать магнитные моменты комплексов  $4d$ - и  $5d$ -элементов. Значения, полученные при комнатной температуре, обычно существенно ниже чисто спиновых моментов, и за несколькими исключениями данными о магнитной восприимчивости этих элементов нельзя пользоваться для определения числа неспаренных электронов, степеней окисления и относительного расположения энергетических уровней  $d$ -орбиталей. Трудности возникают главным образом из-за больших констант спин-орбитального взаимодействия для этих ионов с тяжелыми ядрами. Сильное поле этих ядер ориентирует векторы  $S$  и  $L$  в противоположных направлениях, что приводит к значительному уменьшению парамагнетизма, ожидаемому при данном числе неспаренных электронов [23, 25].

### Магнитные свойства комплексов $\text{Co}^{II}$

Наиболее плодотворным оказалось применение магнитных измерений для изучения комплексов  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ -системы). В табл. 11-9 приведены магнитные данные для комплексов  $\text{Co}^{2+}$  и ожидаемые или доказанные стереохимические формы, а также их конфигурации и термы основных состояний. Наблюдаемые моменты

Таблица 11-9. Магнитные моменты комплексов

Стереохимия	Спин-свободные			Спин-спаренные		
	конфигурация	основной терм	$\mu_{\text{эксп}}^*$	конфигурация	основной терм	$\mu_{\text{эксп}}^{**}$
Октаэдр $O_h$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$^4T_{1g}$	4,7—5,2	$t_{2g}^6 e_g^1$ ***	$^2E_g$	1,8—1,85
Тетраэдр $T_d$	$e^4 t_2^3$	$^4A_2$	4,4—4,8	—	—	—
Плоский квадрат $D_{4h}$	$t_{2g}^5 e_g^2$ (Вероятность образования тетрагональной структуры велика)	$^4A_{2g}$	4,8—5,2	$t_{2g}^6 e_g^1$ $t_{2g}^5 (z^2)^2$	$^2A_{2g}$	2,2—2,9
Структура с координационным числом 5 ****	—	—	—	—	—	1,9—2,4

\* Чисто спиновое значение равно 3,89.

\*\* Чисто спиновое значение равно 1,73.

\*\*\* Возможно сильное искажение вследствие эффекта Яна—Теллера, однако структура не исследовалась; в комплексах  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{DAs}_2)]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{TAs})_2]^{2+}$  представляют собой соответственно бидентатный и тридентатный лиганд с атомом мышьяка в качестве донора.

\*\*\*\* Например, комплексы с  $\text{CN}^-$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ .

для спин-свободных октаэдрических и тетрагонально искаженных октаэдрических комплексов превышают чисто спиновые значения на  $0,8 \div 1,3 \beta$ . Это увеличение, безусловно, является результатом непогашенной орбитальной составляющей как для основного



состояния  $t_{2g}^5 e_g^2$ , так и для первого возбужденного состояния  $t_{2g}^4 e_g^3$ , которое в некоторой степени «примешивается» к основному состоянию; степень «примешивания» зависит от силы поля лигандов. Наблюдаемые моменты для спин-спаренных октаэдрических комплексов значительно ближе к чисто спиновым значениям, поскольку конфигурация основного состояния  $t_{2g}^6 e_g^1$  не допускает орбитального вклада в магнитный момент. Если значения гораздо больше  $1,73\beta$ , это вызвано орбитальным вкладом первого возбужденного уровня  $t_{2g}^5 e_g^2$ . Следует указать, что наличие сильного эффекта Яна—Теллера для основного состояния свидетельствует о том, что эти комплексы в действительности не являются октаэдрическими.

Высокие значения экспериментальных магнитных моментов для тетраэдрических комплексов можно объяснить, по-видимому, только примешиванием высоких энергетических уровней, например  $e^3 t_2^3(4p)^1$ , поскольку симметрия основного состояния  $e^4 t_2^3$  не допускает орбитального вклада в магнитный момент. Однако интересно отметить, что наблюдаемые значения для тетраэдрических комплексов несколько ниже, чем для октаэдрических и тетрагональных, поскольку основное состояние последних допускает орбитальный вклад в общий момент. Доказательства в пользу плоской квадратной конфигурации спин-свободных комплексов  $\text{Co}^{2+}$  с магнитными моментами в интервале  $4,8—5,2 \beta$  являются неубедительными; вероятно, эти комплексы имеют тетрагональную структуру. Более вероятна плоская квадратная конфигурация для спин-спаренных комплексов  $\text{Co}^{2+}$ , имеющих моменты в интервале  $2,2—2,9 \beta$ . Увеличение магнитного момента по сравнению с чисто спиновым значением объясняется «примешиванием» первого возбужденного уровня  $d_e^5 d_z^2$ , дающего орбитальный вклад в магнитный момент.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Большинство комплексных соединений переходных элементов ярко окрашено, это означает, что они способны поглощать энергию в видимой области спектра. Изучение спектров поглощения этих соединений в твердом состоянии, в растворах и даже в газовой фазе показало, что эти соединения поглощают энергию в инфракрасной (ИК), ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра. Поглощение в ИК-области, исследованное [26, 27] в области от  $3500$  до  $200 \text{ см}^{-1}$ , обусловлено главным образом различными колебаниями в координированных лигандах. В настоящее время интенсивно изучаются и колебания связей металл—лиганд в области  $700—200 \text{ см}^{-1}$ . Но особый интерес вызывают электронные спектры поглощения, поскольку современные теории связи, изложенные в предыдущей главе, могут объяснить и предсказать

именно эти спектры и бессильны при интерпретации колебательных спектров.

Однако это вовсе не означает, что информация, полученная из ИК-спектров, не вносит вклад в наши знания о структуре комплексов и связей в них. Изучение изменения частот колебаний лигандов в результате комплексообразования часто дает очень ценную информацию о связях в комплексах, а по появлению или отсутствию некоторых ИК-полос можно сделать заключение о структуре комплекса. Однако данные ИК-спектроскопии здесь рассматриваться не будут [26, 27], они будут использованы лишь для более полного понимания и объяснения некоторых электронных переходов.

Изучение электронных спектров поглощения комплексов переходных элементов в последние годы составляет одно из главных направлений экспериментальных и теоретических исследований, имеющих цель охарактеризовать и понять природу электронной структуры и связей в комплексах. Опубликованы тысячи научных статей, и во многих из них сделаны попытки интерпретировать спектральные данные о разнообразных комплексах различных элементов с разными степенями окисления. В настоящей главе мы рассмотрим основные положения главным образом на примере переходных  $3d$ -элементов. Желая более подробно и глубоко ознакомиться с этими вопросами следует обратиться к руководствам [6, 8, 10, 28—31].

Электронные переходы имеют место, если электроны в молекуле или ионе перемещаются с одного энергетического уровня на другой. Поэтому при исследованиях спектров поглощения возникают два вопроса: 1) какие из энергетических уровней заселены (основное состояние) и какие из ближайших к ним пустые (возбужденные состояния), т. е. на них может перейти электрон, 2) какова вероятность различных электронных переходов. На оба эти вопроса мы постараемся ответить в самом общем виде на примерах  $d^n$ -комплексов.

Прежде всего перечислим четыре основных вида электронных переходов, обнаруженных для комплексов  $d$ -элементов.

1. Переходы между  $d$ -подуровнями центрального атома, расщепленными полем лигандов. Они называются  $d-d$ -переходами. Спектральная область, в которой находятся соответствующие полосы, лежит в ближней ИК-, видимой и УФ-областях спектра. Именно эти переходы в первую очередь ответственны за окраску комплексов переходных элементов. Практически эта область простирается от  $10\,000$  до  $30\,000\text{ см}^{-1}$  ( $1000\text{—}333\text{ нм}$ ), хотя некоторые  $d-d$ -переходы лежат и вне этого интервала. Наблюдение последних очень затруднительно, так как малые частоты часто экспериментально не доступны, а при более высоких частотах, вплоть до  $50\,000\text{ см}^{-1}$  ( $200\text{ нм}$ ), эти полосы перекрываются более интенсивными полосами переноса заряда и интралигандными полосами.

В теории кристаллического поля  $d-d$ -переходы рассматривают как полностью локализованные внутри центрального иона; число и энергии переходов определяются числом  $d$ -электронов, напряженностью и симметрией электростатического поля лигандов. Теория поля лигандов дает лучшую согласованность между экспериментальными и вычисленными значениями путем введения некоторых параметров, а именно межэлектронного отталкивания и констант спин-орбитального взаимодействия, изменяющихся с изменением свойств поля. В теории молекулярных орбиталей переходы происходят между молекулярными орбиталями, причем возбужденными уровнями являются разрыхляющие МО. Однако следует отметить, что все орбитали, между которыми осуществляются переходы, обладают характером орбиталей металла. Далее в тексте основное внимание будет уделено  $d-d$ -переходам. К настоящему времени они наиболее обстоятельно изучены.

2. Переходы с молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на лигандах (связывающих  $\sigma$ - или  $\pi$ -молекулярных орбиталей), на несвязывающие или разрыхляющие молекулярные орбитали, преимущественно локализованные на атоме металла. Подобные переходы называют *переходами с переносом заряда от лиганда на металл*. Энергии подобных электронных переходов фактически отражают термодинамическую способность к окислению—восстановлению, имеющему место между лигандом и центральным ионом металла, в частности к восстановлению центрального иона лигандом. Эти переходы не могут быть истолкованы в свете теории кристаллического поля. Полуэмпирическая теория молекулярных орбиталей в состоянии представить разумные модели. По всей вероятности, в ближайшем будущем число работ по этому вопросу существенно возрастет.

3. Переходы возбужденных электронов с несвязывающей или разрыхляющей орбитали, локализованной преимущественно на атоме металла, на разрыхляющую орбиталь, преимущественно локализованную у лиганда. Они называются переходом с *переносом заряда с металла на лиганд*. В энергии такого электронного перехода находит отражение стремление центрального атома восстановить лиганд. Как правило, соответствующие полосы наблюдаются в УФ-области спектра, но иногда их наблюдают и в видимой области.

4. Переходы электронов с одной орбитали лиганда на другую. Называются *интралигандными переходами*, полосы этих переходов лежат в УФ-области спектра и на них мало влияет координация. Эти полосы обычно можно идентифицировать по соседним с ними полосам переноса заряда равной интенсивности. Очевидно, чем сильнее воздействие координации на интралигандные полосы, тем труднее отнести их с достаточной степенью уверенности. Интралигандные переходы также относительно мало исследованы.

## Правила отбора

Рассмотрим второй вопрос, касающийся вероятности и интенсивности различного типа переходов. Для этого потребуются знание некоторых квантовомеханических правил отбора [8, 10, 28].

Во-первых, переходы между состояниями с разной мультиплетностью, т. е. когда  $\Delta S \neq 0$ , являются *запрещенными по спину* или *запрещенными по мультиплетности*. Это правило отбора не является вполне строгим при наличии спин-орбитального взаимодействия. Поэтому иногда полосы запрещенных по спину переходов появляются в спектрах некоторых комплексов переходных элементов, но они, как правило, на один или два порядка слабее, чем полосы разрешенных по спину переходов. Их интенсивность увеличивается с увеличением константы спин-орбитального взаимодействия. Следует напомнить, что  $\lambda$  увеличивается в ряду  $d^1 < d^2 < \dots < d^9$  и  $3d < 4d < 5d$ .

Наиболее плодотворным для объяснения механизма поглощения света веществом явилось *дипольное приближение*, согласно которому переход между двумя энергетическими уровнями  $a$  и  $b$  может осуществиться за счет электрического дипольного излучения только в том случае, если интеграл момента перехода  $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a r \Psi_b d\tau$ , иногда для простоты записываемый в виде  $\langle \Psi_a | r | \Psi_b \rangle$ , отличен от нуля. В случае, когда обе функции  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  являются  $d$ -орбитальными волновыми функциями, четными по отношению к инверсии (т. е.  $g$ -состояния более предпочтительны, чем  $u$ -состояния), этот интеграл обращается в нуль.

Согласно правилу Лапорта дипольные переходы разрешены только между четным и нечетным состояниями, т. е.  $g \longleftrightarrow u$ , но не  $g \longleftrightarrow g$  и  $u \longleftrightarrow u$ . Детальное объяснение *переходов, запрещенных по Лапорту*, дается теорией групп [32]. По Лапорту,  $d-d$ -переходы оказываются запрещенными, и если они и осуществляются, то их интенсивности должны быть очень малы.

Интенсивность полосы измеряется с помощью величины, называемой *силой осциллятора*  $f$ . Последняя представляет собой площадь под кривой зависимости коэффициента поглощения  $\epsilon$  от частоты  $\nu$ . Для полосы, измеренной в  $\text{см}^{-1}$ , от  $\nu_1$  до  $\nu_2$

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\nu_2}^{\nu_1} \epsilon d\nu$$

Можно показать, что  $f$  связана с приведенным выше интегралом

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a r \Psi_b d\tau = P_E \text{ соотношением}$$

$$f = 1,096 \cdot 10^{11} \nu^2 P_E^2$$

Реальные полосы поглощения комплексов переходных элементов имеют конечную интенсивность; приближенные значения интенсивностей различного типа полос приведены в табл. 11-10.

**Таблица 11-10. Приближенные значения интенсивностей различных полос в спектрах комплексов переходных металлов**

Вид электронного перехода	$f$	Молярный коэффициент поглощения $\epsilon$
Запрещенный по спине, запрещенный по Лапорту	$10^{-7}$	$10^{-1}$
Разрешенный по спине, запрещенный по Лапорту	$10^{-5}$	10
Разрешенный по спине, запрещенный по Лапорту, но с учетом $dp$ -смешивания (например, в комплексах с симметрией $T_d$ )	$10^{-3}$	$10^2$
Разрешенный по спине, запрещенный по Лапорту, но действует механизм «заимствования интенсивности»	$10^{-2}$	$10^3$
Разрешенный по спине, разрешенный по Лапорту (например, полосы переноса заряда)	$10^{-1}$	$10^4$

Они представлены в порядке уменьшения ограничений, налагаемых правилом отбора, т. е. в порядке увеличения интенсивности. Следует указать, что в системах  $d-d$ -переходами разрешены магнитные дипольные и электрические квадрупольные переходы, но интенсивности этих переходов на порядок ниже.

### Механизмы нарушения правил отбора

Обсудив важнейшие правила отбора, согласно которым должны осуществляться  $d-d$ -переходы, перейдем к исследованию причин увеличения интенсивности полос. Ранее уже было сформулировано, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия полное спиновое квантовое число не должно изменяться при поглощении излучения. Однако поскольку спиновое и орбитальное движения, хотя и слабо, но связаны, в интеграл момента перехода должны входить спин-орбитальные волновые функции для основного и высших состояний. Кроме того, надо учесть происходящее в небольшой степени смешивание состояний, зависящее от разности энергий орбитальных состояний и константы спин-орбитального взаимодействия. Поэтому электронные переходы, осуществляющиеся между состояниями с различной мультиплетностью, можно представить как переходы между компонентами каждого орбитального состояния с одной и той же мультиплетностью. Например, если основное состояние на 99% синглетное и на 1% триплетное

(вследствие спин-орбитального взаимодействия), а возбужденное состояние на 1% синглетное и на 99% триплетное, интенсивность будет обусловлена переходами между триплет-триплетными и синглет-синглетными компонентами. Очень слабая интенсивность полос ( $\varepsilon \approx 0,01$ ) октаэдрических спин-свободных комплексов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (оба  $d^5$ -комплексы), для которых терм основного состояния свободного иона —  ${}^6S$ , а для комплексного иона —  ${}^6A_{1g}$  и все возбужденные состояния имеют меньшую мультиплетность, должна быть обусловлена именно этим механизмом (см. табл. 11-11). Природа рассчитанных частот и их отнесение, приведенные в табл., будут рассмотрены позднее.

Таблица 11-11. Спектральные полосы для  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  в водном растворе

$\nu_{\text{выч}} \cdot 10^{-3},$ см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3},$ см <sup>-1</sup>	$\varepsilon$	Переход ${}^6A_{1g}$	$\nu_{\text{выч}} \cdot 10^{-3},$ см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3},$ см <sup>-1</sup>	$\varepsilon$	Переход ${}^6A_{1g}$
19,40	18,87	0,013	${}^4T_{1g}(G)$	28,20	27,98	0,018	${}^4T_{2g}(D)$
22,80	23,12	0,009	${}^4T_{2g}(G)$	29,90	29,75	0,013	${}^4E_g(D)$
25,20	24,96	0,03	${}^4E_g(G)$	35,00	32,96	0,02	${}^4T_{1g}(P)$
25,20	25,27	0,014	${}^4A_{1g}(G)$	40,70	40,82	—	${}^4A_{2g}(F)$
				41,90	—	—	${}^4T_{1g}(F)$

Рассмотрим вопрос, каким образом можно объяснить, почему правило отбора Лапорта, строго выполняющееся для свободных ионов металла, частично нарушается для их комплексов, так что дипольный переход оказывается разрешенным. Это можно объяснить изменением характера  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$ , которые уже не являются более чисто  $d$ -орбитальными волновыми функциями, а имеют некоторую примесь «нечетных» функций  $p$ -характера, поэтому интеграл момента перехода  $P_E$  уже не будет равен нулю. Математически это выражается следующим образом:

$$\Psi'_a = \Psi_a(3d) + \alpha \Psi(4p)$$

где  $\alpha$  — коэффициент смешивания.

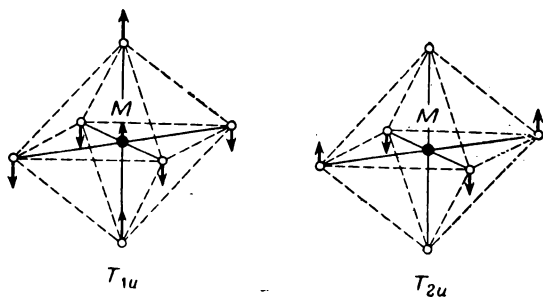
С физической точки зрения  $3d$ - и  $4p$ -волновые функции могут быть смешаны, центральный атом не является центром инверсии (элемент симметрии  $i$ ). Есть две возможности снятия  $i$ : поместить центральный ион металла в искаженное статическое поле, или асимметрическое поле, создаваемое несимметричными колебаниями лигандов на промежуток времени, достаточный для осуществления электронного перехода (принцип Франка—Кондона).

По-видимому, наиболее важный случай искаженного или асимметрического поля имеет место у тетраэдрических комплексов. Симметрия  $T_d$  не имеет центра инверсии, так что правило Лапорта для таких систем не выполняется. Поэтому можно ожидать (и это наблюдается экспериментально), что вследствие  $dp$ -смешивания,

которое возможно для тетраэдрических комплексов, электронные переходы будут значительно интенсивнее (часто более чем в 100 раз), чем аналогичные переходы у октаэдрических комплексов. Например, для тетраэдрических комплексов  $MX_4^{2-}$  ( $M—Ni, Co, Cu$ ;  $X—Cl, Br, I$ )  $\epsilon$  изменяется в интервале 200—1200, что примерно в 100 раз больше, чем  $\epsilon$  для октаэдрических комплексов тех же ионов.

Наличие центронецентричного поля можно обнаружить при сравнении интенсивностей полос поглощения спектров в видимой области для *цис*- и *транс*-изомеров  $[Co(ЭДА)_2X_2]^+$  ( $X—F$  или  $Cl$ ) в водных растворах. Интенсивности полос для *транс*-изомера, являющегося центронецентричным, в три или четыре раза меньше интенсивности соответствующей полосы *цис*-изомера, у которого нет центра инверсии. Подобные примеры весьма многочисленны.

Рис. 11-10. Два вида нормальных трижды вырожденных колебаний в октаэдрическом комплексе  $MA_6$ . Показано смещение атомов, нарушающее центральную симметрию молекулы.



Другой механизм, с помощью которого может сниматься запрет с  $d—d$ -перехода, по-видимому, особенно важный для центрально-симметричных комплексов, известен под названием *электронно-колебательного* или *вибронного механизма*. Математически он выражается с помощью введения в волновую функцию члена, учитывающего связь между электронной и колебательной компонентами волновой функции. Его легко представить, если иметь в виду, что некоторые колебания (рис. 11-10) будут снимать центр симметрии.

Электронно-колебательная, или вибронная, функция имеет симметрию, определяемую прямым произведением электронной (эл) и колебательной (кол) волновых функций, т. е.  $\Psi_a = \Psi_{a, \text{эл}} \times \Psi_{a, \text{кол}}$ . Поскольку всегда имеются (как для основного  $a$ , так и для возбужденного  $b$  состояний) «нечетные» колебания, для которых  $\langle \Psi_{a, \text{кол}} | r | \Psi_{b, \text{кол}} \rangle \neq 0$ , переходы становятся до некоторой степени разрешенными. С позиций теории групп можно сказать, что должны быть колебания, для которых произведение  $\Gamma_{a, \text{кол}} \times \Gamma_r \times \Gamma_{b, \text{кол}}$  содержит полносимметричное представление  $A_{1g}$ .

Близким к предыдущему механизму является механизм «заимствования интенсивности». Если запрещенный возбужденный

терм лежит энергетически близко к полностью разрешенному для перехода терму (этот переход обуславливает очень интенсивную полосу), то, вообще говоря, существуют колебательные компоненты, которые по соображениям симметрии могут примешиваться к электронной волновой функции как возбужденного запрещенного, так и возбужденного разрешенного уровней. Заимствование интенсивности по этому механизму уменьшается с увеличением расстояния между возбужденным и разрешенным состояниями.

Часто наблюдают, что  $d-d$ -полосы, лежащие близко к полосам разрешенных переходов с переносом заряда, обладают необычайно высокой интенсивностью. В табл. 11-10 сопоставлены относительные интенсивности различных переходов.

### Ширина и форма полос

Полосы поглощения в спектрах комплексов переходных  $d$ -элементов в твердом состоянии и в растворах при комнатной температуре являются довольно широкими,  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ , и только в отдельных случаях наблюдаются узкие полосы с шириной менее

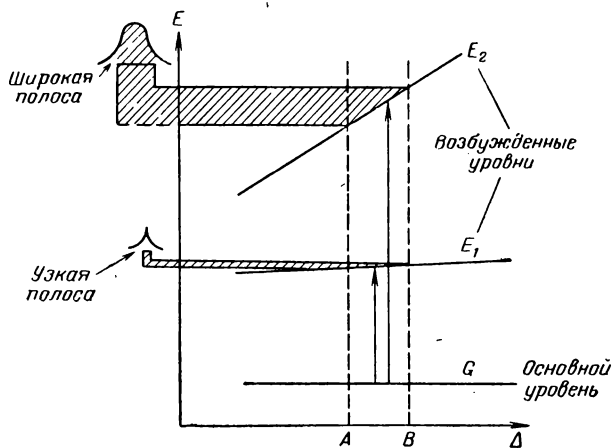


Рис. 11-11. Диаграмма, иллюстрирующая уширение полосы, вызванное колебаниями атомов лиганда.

$100 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на то, что энергетические уровни комплексов не соответствуют единственному энергетическому уровню, а распределены в интервале энергий, соответствующем ширине полосы. Известно несколько факторов, которые могут снять вырождение терма, а следовательно, способствовать уширению полос. К ним относится понижение симметрии вследствие молекулярных колебаний, спин-орбитального взаимодействия и эффекта Яна—Теллера [6, 10]. Все эти факторы вызывают появление асимметричной по форме полосы [6].



Экспериментально легче всего обнаружить уширение полосы происходящее вследствие колебательных эффектов. Причина этого уширения ясна из рис. 11-11. Колебания лигандов около положения равновесия в пределах от А до Б вызывают флуктуацию поля лигандов в интервале  $\Delta_A - \Delta_B$ . Электронные переходы могут осуществляться при некотором значении  $\Delta$ , давая узкую полосу, если наклон  $E_1$  по отношению к  $G$  мал, и широкую полосу, если наклон  $E_2$  по отношению к  $G$  велик.

Спин-орбитальное взаимодействие и эффект Яна—Теллера могут вызвать появление широких полос за счет снятия вырождения основных термов, например  $E$  и  $T$ . Следует отметить, что если вырождение было уже снято, например статическим полем лигандов низкой симметрии (как в комплексе с неэквивалентными лигандами) или за счет спин-орбитального взаимодействия, то эффект Яна—Теллера не имеет места.

После краткого качественного рассмотрения интенсивностей и ширины  $d-d$ -полос, правил отбора и нарушения правил отбора перейдем к обсуждению вопроса о том, сколько  $d-d$ -полос следует ожидать в спектре и каковы их энергии для различных конфигураций комплексов; т. е. постараемся ответить на вопрос, как интерпретировать спектры комплексов переходных  $d$ -элементов.

### **Диаграммы энергетических уровней и спектры $d$ -комплексов**

Поскольку в книге затронуто большое число весьма широких проблем, изложение достаточно сложных вопросов часто несколько поверхностно и обобщающе. Однако авторы питают надежду, что такое краткое введение к существу проблемы будет способствовать стремлению студентов прочитать более исчерпывающие руководства с четким современным изложением [6, 10, 28, 29].

Необходимую информацию для наиболее полной интерпретации спектров комплексов переходных элементов (без учета спин-орбитального взаимодействия и других деталей) можно получить при рассмотрении диаграмм энергетических уровней. Для случая *слабых полей* лигандов здесь будут приведены так называемые *диаграммы Оргела* [33], а для случая *сильных полей* лигандов — *диаграммы Танабе—Сугано* [34]. Для более обычных полей средней силы можно пользоваться теми или другими диаграммами.

#### *Диаграммы Оргела (слабые поля лигандов)*

Прежде всего необходимо выписать состояния Рассела—Саундеса для свободных ионов различных  $d$ -конфигураций, как это сделано в табл. 11-4, и расположить их в порядке возрастания энергий, определенных атомной спектроскопией. Это сделано на рис. 11-12а для  $d^2$ -систем в октаэдрическом поле. Затем с по-

мощью квантовой механики [10] или более просто с применением теории групп [32] рассмотрим, что произойдет с термом свободного иона при помещении его в центр слабого электрического поля с симметрией  $O_h$ . Это показано на рис. 11-12, б для  $d^2$ -систем.

На приведенном ранее рис. 11-3 было показано, что происходит при этих условиях с термом основного состояния для различных  $d^n$ -конфигураций, и хотя самые низшие по энергии переходы осуществляются именно с этих расщепленных основных уровней,

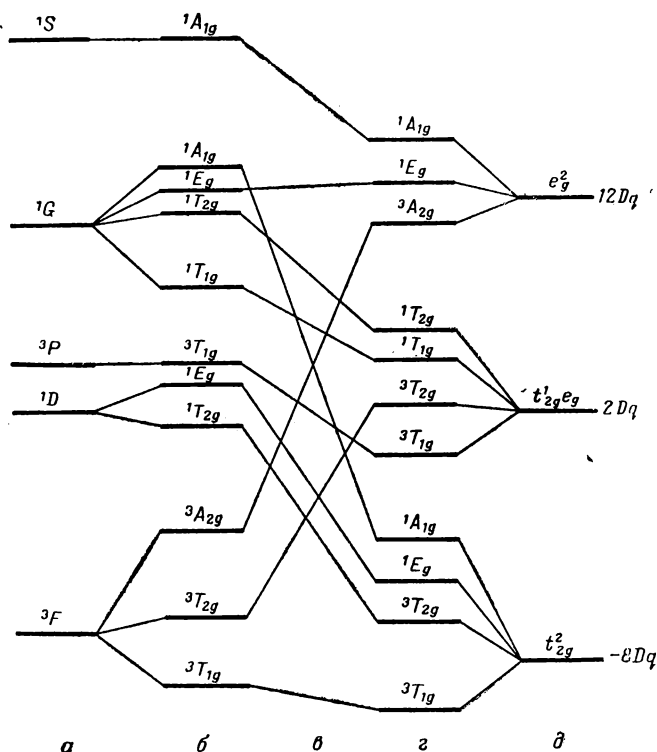


Рис. 11-12. Корреляционная диаграмма для системы с  $d^2$ -конфигурацией в октаэдрическом поле или с  $d^8$ -конфигурацией в тетраэдрическом поле (масштаб не соблюден):

а — термы свободного иона; б — термы иона в слабом кристаллическом поле; в — термы в поле промежуточной силы; г — термы иона в сильном поле; д — конфигурация в сильном поле.

уровни более высоких атомных термов могут понижаться и участвовать в этих переходах. Случай слабого поля предполагает малую энергию расщепления полем лигандов (т. е. слабое возмущение уровней свободного иона) по сравнению с энергией межэлектронного отталкивания. Последнее обуславливает расщепление термов  $d^n$ -конфигураций на уровни различной энергии.

Поэтому необходимо рассматривать и термы, возникающие из более высоких по энергии термов свободного иона, поскольку могут наблюдаться переходы на эти уровни или по крайней мере на наиболее низкие из них. Во всяком случае, желательно уметь предсказывать число, характер и относительные энергии всех переходов, даже если нет надежды обнаружить экспериментально полосы, соответствующие более высоким по энергии переходам, из-за перекрывания более интенсивными полосами другого происхождения.

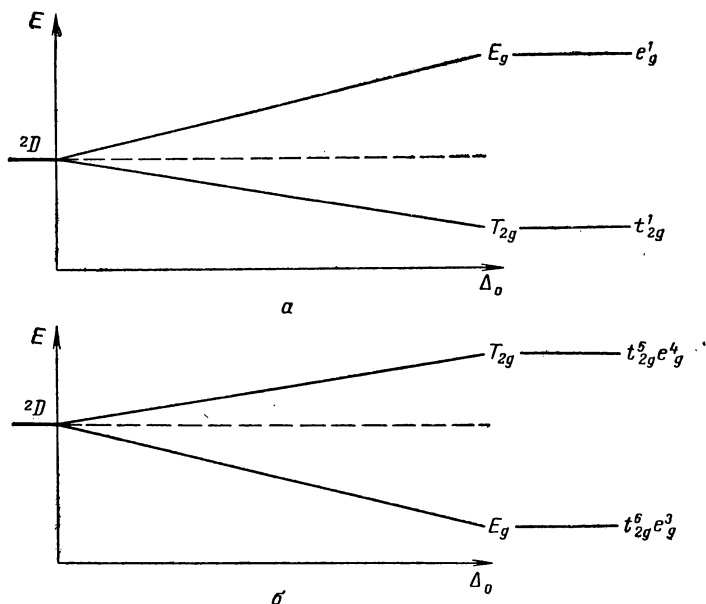


Рис. 11-13. Диаграмма Орела для  $d^1$ - (а) и  $d^9$ - (б) электронных систем в  $O_h$ -поле. Следует отметить обращение термов конфигураций  $d^1$  и  $d^9$  (дырочный формализм). В правой части приведены орбитальные конфигурации, связанные с соответствующими уровнями термов.

На диаграммах Орела по оси ординат откладывают квантово-механически вычисленные энергии термов, а по оси абсцисс — значения  $\Delta$  — параметра расщепления полем лигандов. Подобная диаграмма представлена на рис. 11-13 для случаев  $d^1$  и  $d^9$ -систем. Для этих конфигураций нет межэлектронного отталкивания и, следовательно, существует только один терм свободного иона, расщепление которого в поле лигандов представлено на рисунке. Надо отметить, что диаграмма для терма  ${}^2D$  системы  $d^1$  в поле  $O_h$  сохраняется для терма  ${}^2D$  системы  $d^9$  в поле тетраэдрической симметрии ( $T_d$ ), а диаграмма для терма  ${}^6D$  системы  $d^6$  в поле  $O_h$  сохраняется для  $d^4$ -системы в поле  $T_d$ . В последних двух системах более высокие атомные термы имеют более низкий спин, чем

в основном состоянии (см. табл. 11-4), поэтому все переходы на более высокие по энергии уровни запрещены по спину. Подобным же образом диаграмма для  $d^9$ -системы в поле  $O_h$  сохраняется для  $d^1(T_d)$ , для  $d^4(O_h)$  и для  $d^6(T_d)$ ; последние две конфигурации имеют терм основного состояния  ${}^5D$  и все возбужденные состояния характеризуются более низким спином.

В табл. 11-12 приведены данные, позволяющие найти некоторые качественные аналогии между энергетическими уровнями термов Рассела—Саундерса для различных  $d^n$ -систем. Эти анало-

**Таблица 11-12. Порядок расположения энергетических уровней для  $d^n$ -конфигураций в полях октаэдрической ( $O_h$ ) и тетраэдрической ( $T_d$ ) симметрий**

$O_h$	$T_d$	$O_h$	$T_d$
$d^1$	$d^9$	$d^9$	$d^1$
$d^2$	$d^8$	$d^8$	$d^2$
$d^3$	$d^7$	$d^7$	$d^3$
$d^4$	$d^6$	$d^6$	$d^4$

$d^6$  — одинаково в  $O_h$  и  $T_d$

гии возникают вследствие изменения октаэдрического поля на тетраэдрическое и изменения конфигурации  $d^n$  на  $d^{10-n}$  (дырочный формализм).

Прежде чем рассматривать более сложные диаграммы Оргела для оставшихся  $d^n$ -систем в слабом поле, разберем простой пример, когда симметрия поля ниже  $O_h$ . Комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  является типичным примером, когда, как уже было показано, сильный эффект Яна—Теллера пре-

пятствует образованию правильного октаэдра и образуется либо слабо, либо сильно тетрагонально искаженный октаэдрический комплекс, в пределе приближающийся к плоскому квадратному. Таким образом, на этом примере интересно проследить дальнейшее снятие вырождения за счет понижения симметрии от  $O_h$  к  $D_{4h}$ . Это показано на рис. 11-14.

Для большого числа комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  в видимой области спектра наблюдается одна широкая полоса, которая расщепляется под действием поля более низкой симметрии. Можно предсказать три перехода для комплексов с симметрией  $D_{4h}$  (в некоторых случаях это было экспериментально обнаружено). При дальнейшем понижении симметрии до  $D_{2h}$ , вызывающем расщепление двукратно вырожденного термина  $E_g$ , можно ожидать появления четырех  $d-d$ -полос в спектре. И действительно, для некоторых комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдают четыре  $d-d$ -полосы, что подтверждает правильность этой модели.

Общая диаграмма Оргела для состояний с максимальной мультиплетностью  $d^2$ - и  $d^7$ -систем в октаэдрических полях, а также  $d^3$ - и  $d^8$ -систем в тетраэдрических полях приведена в правой части рис. 11-15, а для  $d^3$  и  $d^8$  в  $O_h$  и для  $d^2$  и  $d^7$  в  $T_d$  в левой части рисунка. На рис. 11-16 приведена диаграмма Оргела для  $d^7$ -системы  $\text{Co}^{2+}$  с рассчитанными значениями энергии, отложенными

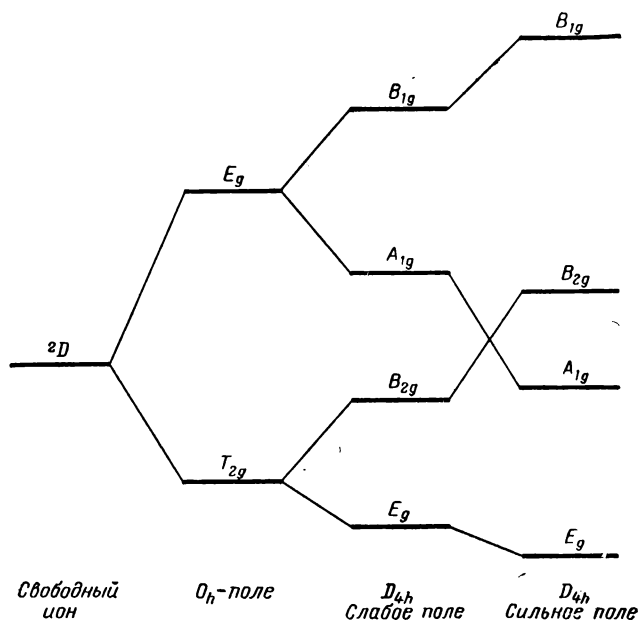


Рис. 11-14. Диаграмма расщепления термов, иллюстрирующая понижение симметрии от  $O_h$  до  $D_{4h}$  для  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ )-системы.

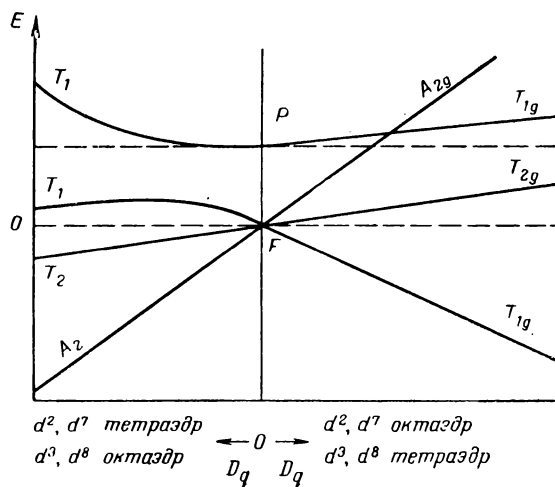


Рис. 11-15. Диаграмма Оргела, показывающая расщепление  $F$  и  $P$  термов (в состоянии наибольшей мультиплетности) изолированного иона для  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  и  $d^8$ -систем в полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$ .

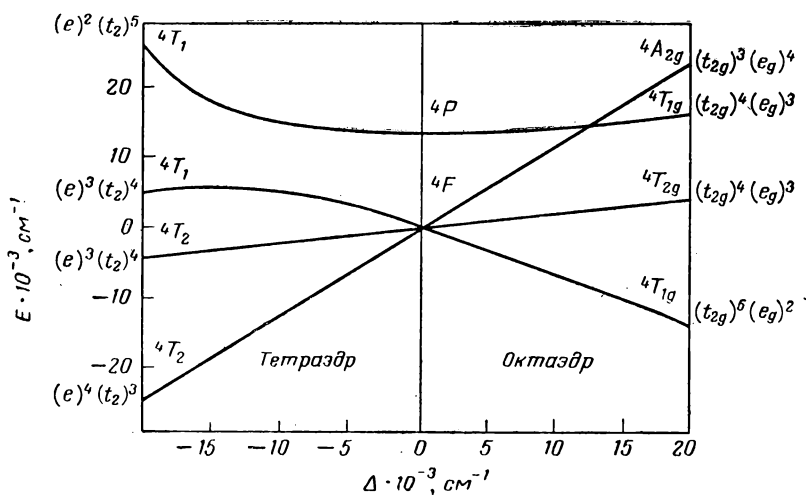


Рис 11-16. Диаграмма Орбеля, показывающая уровни энергии для  $d^7$  ( $\text{Co}^{2+}$ )-системы в  $O_h$ - и  $T_d$ -полях.

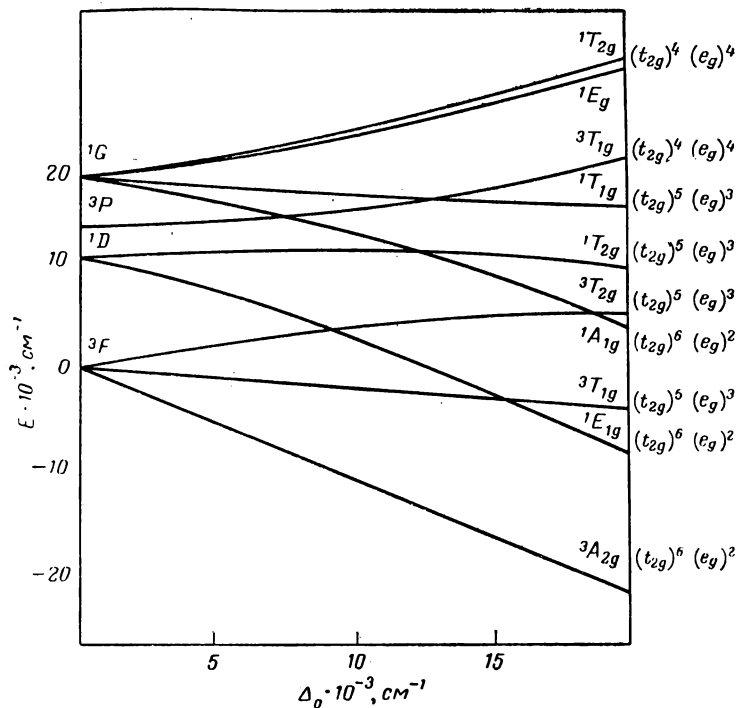


Рис. 11-17. Диаграмма Орбеля, показывающая расщепление термов  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ )-системы в  $O_h$ -поле. (Состояние  $1S$  при более высокой энергии не приведено.)

по оси ординат. Аналогичные диаграммы показаны на рис. 11-17 для  $d^8$ -системы  $\text{Ni}^{2+}$  и на рис. 11-18 для  $d^5$ -иона  $\text{Mn}^{2+}$ . На последних трех рисунках в правой стороне, а на рис. 11-16 и в левой стороне указаны электронные конфигурации каждого уровня. В предельном случае сильного поля можно с уверенностью сказать, что орбитали, соответствующие этим конфигурациям, заселены. В сильном поле, которое, по определению, оказывает более

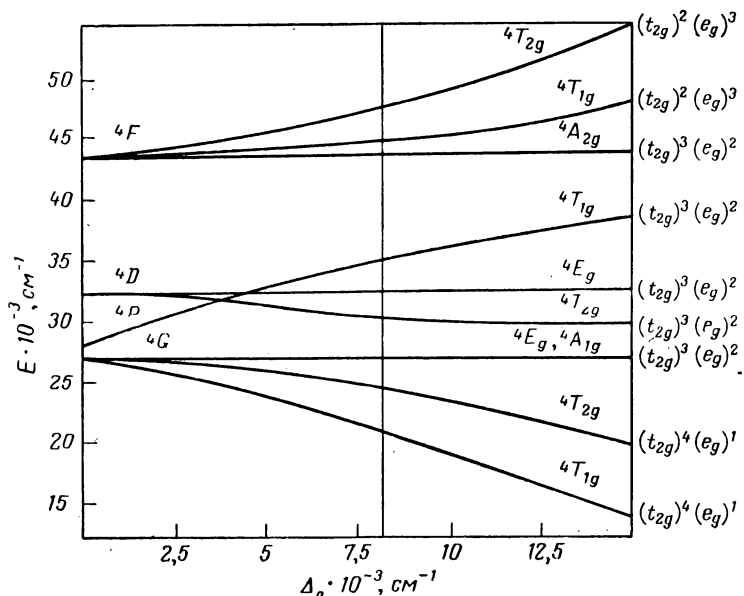


Рис. 11-18. Диаграмма Оргела, иллюстрирующая кватертные уровни энергии для  $d^5$  ( $\text{Mn}^{2+}$ )-системы в  $O_h$ -поле.

существенное влияние на распределение электронов по энергетическим уровням, чем межэлектронное отталкивание, в основном состоянии электроны заселяют  $t_{2g}$ -орбитали, а первое возбужденное состояние характеризуется меньшим на единицу числом  $t_{2g}$ -электронов и на единицу большим числом  $e_g$ -электронов и т. д.

Можно считать, что полосы поглощения  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , приведенные в табл. 11-11, возникают в результате переходов с основного уровня  ${}^6A_{1g}$  на соответствующие кватертные уровни, показанные на рис. 11-18 на вертикальной линии для значения  $\Delta_0$  около  $8000 \text{ cm}^{-1}$ . Переходы для  $\text{Mn}(\text{ЭДА})_3^{2+}$  могут быть предсказаны согласно вертикальной линии для  $\Delta_0 \approx 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ . На рис. 11-19 по диаграмме энергии для  $\text{Ni}^{2+}$  можно увидеть наиболее вероятное отнесение полос для трех комплексных ионов:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  и  $\text{Ni}(\text{ЭДА})_3^{2+}$ . Соответствующие значения  $\Delta_0$ , равные  $9000$ ,  $11\,000$  и  $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ , иллюстрируют, каким образом выведены спектро-

химические ряды лигандов (см. гл. 10). Аналогично можно вывести спектрохимические ряды ионов металлов. Для этого нужно расположить в ряд ионы металлов по возрастанию значений  $\Delta_o$ , полученных для одного какого-либо лиганда. Такие ряды были установлены:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Re}^{4+} < \text{Pt}^{4+}$ .

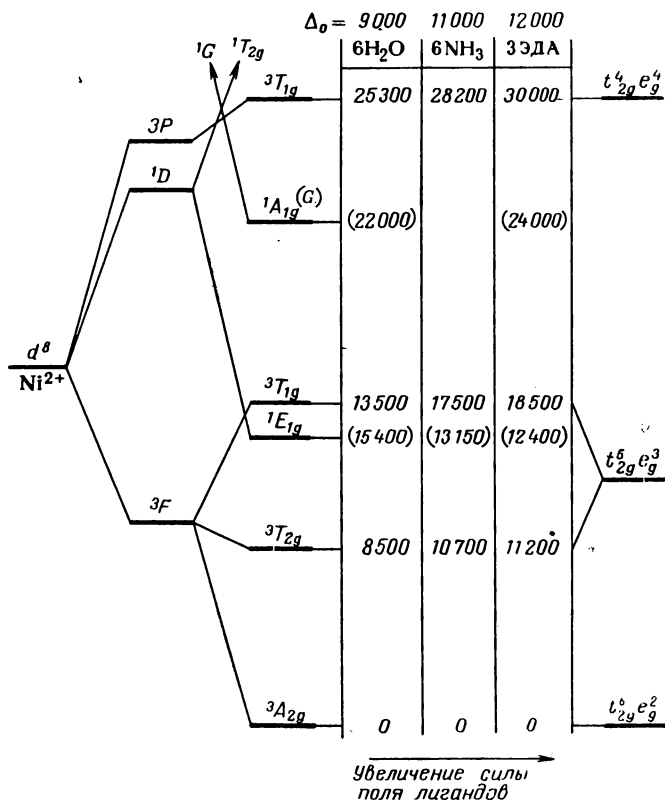


Рис. 11-19. Наблюдаемые переходы для трех комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  и наиболее вероятные отнесения, включая возможные запрещенные по спину переходы (в скобках), иллюстрирующие влияние увеличения силы октаэдрического поля лигандов в ряду  $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{ЭДА}$ .

### Диаграммы Танабе—Сугано (сильные и промежуточные поля)

В предельном случае сильного поля получить информацию о распределении электронов по энергетическим уровням на основании энергий термов свободного иона невозможно. Поэтому для этой цели обычно электроны сначала помещают на одноэлектронную  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбитали, а затем пытаются оценить межэлектронное



отталкивание с помощью параметров Рака  $B$  и  $C$  [34, 35]. Эти параметры могут быть вычислены для свободных ионов, однако их оценка для комплексных ионов чрезвычайно трудна.

Танабе и Сугано построили диаграммы, откладывая по оси ординат энергии уровней  $d^n$ -систем в единицах  $B$ , точнее,  $E/B$ , а по оси абсцисс — силу поля лигандов в единицах  $Dq/B$ . Основное состояние иона металла на этих диаграммах всегда расположено непосредственно на оси абсцисс. Так как для полной характеристики межэлектронного отталкивания  $d$ -электронов необходимо оценить два параметра  $B$  и  $C$ , диаграммы должны быть построены для определенных отношений  $C/B$ . Для систем с числом электронов большим трех, но меньшим восьми по мере перехода от слабого поля к сильному может происходить изменение основного состояния. Критическое значение  $Dq/B$ , при котором это изменение происходит, отмечено на диаграмме вертикальной линией. Примеры диаграмм для октаэдрических  $d^2$ -,  $d^3$ -,  $d^5$ - и  $d^6$ -систем приведены на рис. 11-20 и 11-21. Диаграммы для других систем можно найти, например, в работе [34].

Трудность построения таких диаграмм заключается в отсутствии точного способа расчета параметров  $B$  и  $C$  для данного комплекса, поэтому нужно строить диаграмму для фиксированного значения отношения  $C/B$ . Известно, что значения этих параметров, а следовательно, и всех термов, ниже для комплексов, чем для свободных ионов, однако ни диаграммы Оргела, ни диаграммы Танабе—Сугано этого эффекта не объясняют.

Нефелоксетический ряд лигандов, основанный на способности лигандов уменьшать  $B$  в комплексном ионе по сравнению со свободным, был рассмотрен в предыдущей главе. Тот же критерий может быть использован для установления нефелоксетического ряда ионов металлов. Ионы металлов располагаются по возрастанию значения  $B$  в комплексах по сравнению со значением для свободного иона в следующий ряд:  $Mn^{2+} \sim V^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Mo^{3+} > Re^{4+} \sim Cr^{3+} > Fe^{3+} \sim Os^{4+} > Ir^{3+} \sim Rh^{3+} > Co^{3+} > Pt^{4+} \sim Mn^{4+} > Ir^{6+} > Pt^{6+}$ .

### *Спектры комплексов с переносом заряда*

К настоящему времени было сделано относительно небольшое число попыток систематического изучения спектров переноса заряда, за исключением гексагалогенидных комплексов некоторых  $4d$ - и  $5d$ -элементов и некоторых цианидных комплексов. Однако этот вопрос продолжают интенсивно исследовать экспериментально, а недавно начатое использование теории молекулярных орбиталей в применении к комплексам намечает большие возможности для развития надежного теоретического подхода, который, безусловно, будет разработан в ближайшие годы.

Некоторые полезные корреляции уже появились, и на одну из них следует обратить внимание. Это рассмотрение спектра

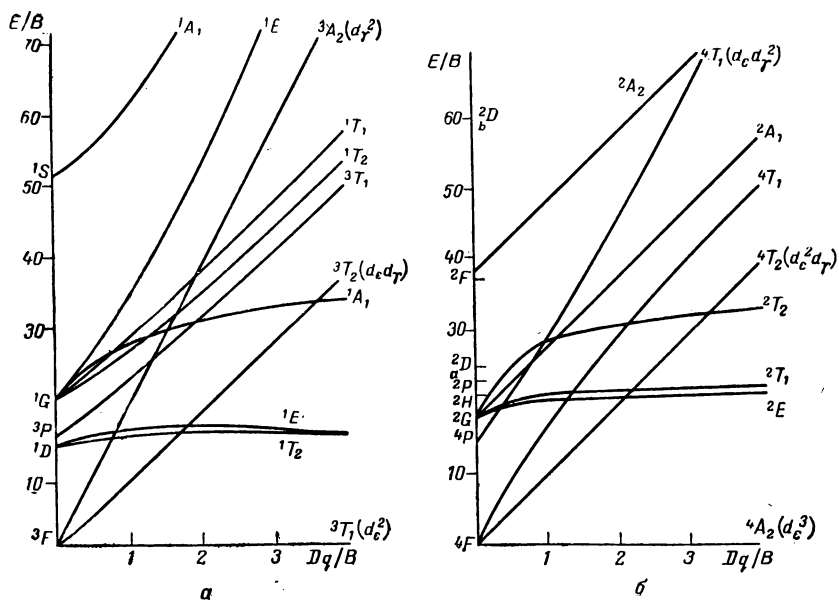


Рис. 11-20. Диаграмма Танабе — Сугано для систем  $d^2$  (а) и  $d^3$  (б) в  $O_h$ -поле

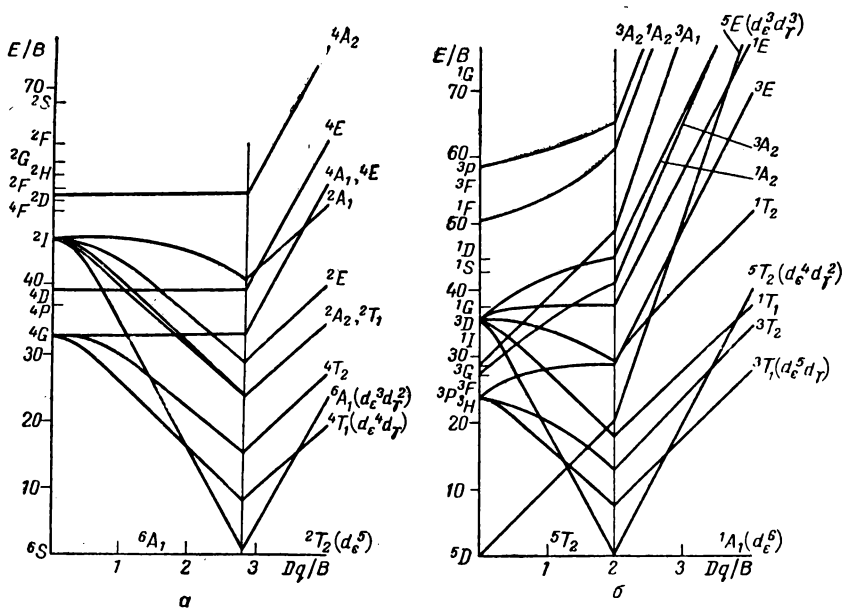


Рис. 11-21. Диаграмма Танабе — Сугано для систем  $d^5$  (а) и  $d^6$  (б) в  $O_h$ -поле.

переноса заряда как отражение окислительно-восстановительного процесса между центральными ионами и лигандами. В результате оказывается возможным классифицировать и расположить ионы металлов в ряд в соответствии с их спектрально определенной окислительной способностью, а лиганды расположить в ряд по их восстановительной способности. Для гексагалогенидных комплексов  $MX_6^{n-}$  [29] для металлов эти ряды следующие:  $Rh^{4+} > Ru^{4+} > Cu^{2+} > Os^{4+} > Fe^{3+} > Ru^{3+} > Pd^{4+} > Re^{4+} \sim Os^{3+} \sim Pd^{2+} \sim Pt^{4+} \sim Rh^{3+} > Pt^{2+} > Ti^{4+} \sim Ir^{3+}$ , и соответственно для лигандов  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ .

Таким образом, можно сформулировать правило: чем больше окислительная способность иона металла и чем больше восстановительная способность лиганда, тем меньше энергия перехода с переносом заряда по  $L \rightarrow M$ -типу.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Ермакова. М., «Мир», 1971. 592 с.
2. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. Пер. с англ. Под ред. К. Б. Яцимирского. М., «Мир», 1969. 159 с.
3. Chaberek S., Martell A. E. Organic Sequestering Agents. John Wiley a. Sons, Inc., New York, 1959.
4. Россотти Ф. В кн.: Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издательство, 1963. См. с. 13—79.
5. Jones M. M. Elementary Coordination Chemistry. Prentice—Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Y., 1964. Chapters 8 and 12.
6. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. Interscience Publishers, Inc., New York, 1966.
7. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ. Под ред. Д. И. Рябчикова. М., «Мир», 1965. 564 с.
8. Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G. Some Aspects of Crystal Field Theory. Harper and Row, Publishers, New York, 1965.
9. Sillen L. C., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society, London, 1964.
10. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 360 с.
11. Taube H. Chem. Rev., 1952, v. 50, p. 69.
12. Pearson R. G. J. Chem. Ed., 1961, v. 38, p. 164.
13. Wilkins R. G. Quart. Rev., 1962, v. 16, p. 316.
14. Basolo F., Wilkins R. G. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1961, v. 3, p. 1.
15. Basolo F. Survey Progr. Chem., 1964, v. 2, p. 1.
16. Gray H. B. Progr. Transition Metal Chem., 1965, v. 1, p. 239.
17. Taube H. Adv. Inorg. Radiochem., 1959, v. 1, p. 1.
18. Halpern J. Quart. Rev., 1961, v. 15, p. 207.
19. Taube H. In: Mechanisms of Inorganic Reactions. ACS Advances in Chemistry Series, 49, American Chemical Society, 1965, Chapter 5.
20. Gould E. S., Taube H. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1318.
21. Anbar M. In: Mechanisms of Inorganic Reaction, ACS Advances in Chemistry Series, 49, American Chemical Society, 1965, Chapter 6.
22. Селвуд П. Магнетохимия. Пер. с англ. Изд. 2-е. М., Издательство, 1958. 457 с.

23. Figgis B. N., Lewis J. Prog. Inorg. Chem., 1964, v. 6, p. 37.
24. Nyholm R. S. Record Chem. Progr., 1958, v. 19, p. 45.
25. Фиджис Б., Льюис Дж. В кн.: Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издатинлит, 1963. См. с. 370—419.
26. Коттон Ф. В кн.: Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издатинлит, 1963. См. с. 280—369.
27. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1966. 411 с.
28. Дэнн Т. В кн.: Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., Издатинлит, 1963. См. с. 217—279.
29. Jorgensen C. K. Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Pergamon Press. Inc., New York, 1962.
30. Carlin R. L. J. Chem. Ed., 1963, v. 40, p. 135.
31. Ferguson J. Rev. Pure Appl. Chem., 1964, v. 14, p. 1.
32. Cotton F. A. Chemical Applications of Group Theory. Interscience Publishers, Inc., New York, 1963.
33. Orgel L. E. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1004, 1824.
34. Tanabe Y., Sugano S. J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 753, 766.
35. McClure D. S. In: Solid State Physics. F. Seitz and D. Turnbull, Eds., V. 9. Academic Press, Inc., New York, 1959.
36. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1967. 464 с.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев. «Наукова думка», 1966. 493 с.
- Стары И. Экстракция хелатов. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 392 с.
- Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Пер. с нем. Под ред. А. А. Гринберга. М.—Л., «Химия», 1964. 379 с.

#### ЗАДАЧИ

1. Какие  $d^n$  конфигурации приводят к слабому и к сильному искажению тетраэдрических комплексов вследствие эффекта Яна—Теллера? Какие из них обнаружены? Какова природа искажения?
2. Построить зависимость радиусов  $3d^n$ -ионов тетраэдрических комплексов от  $n$ , указать и объяснить характерные ее особенности.
3. Триpletные состояния Рассела—Саундерса для  $d^2$ -конфигурации являются  ${}^3F$  и  ${}^3P$ . Они переходят в слабом октаэдрическом поле в термы  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(P)$  и  ${}^3A_{2g}$ , расположенные в порядке возрастания энергии. Если обозначить заселенность  $d$ -орбиталей для трижды вырожденного tripletного основного терма  ${}^3T_{1g}(F)$  через  $(xy)(xz)$ ,  $(xy)(yx)$ ,  $(xz)(yz)$ , то какова должна быть соответствующая заселенность остальных трех tripletных уровней?
4. Предсказать особенности спектров комплексов  $Fe^{III}$  при октаэдрическом и тетраэдрическом окружении лигандами. Будут ли аналогичные комплексы  $Os^{III}$  обнаруживать те же спектральные особенности?

5. Единственная полоса поглощения  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в видимой части спектра характеризуется малой интенсивностью, достаточно большой шириной и несимметричностью. Объяснить эти три особенности полосы поглощения.

6. Для указанных комплексов  $\text{V}^{\text{III}}$  были обнаружены следующие полосы ( $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ):

$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17 800	25 700	38 000
$\text{VF}_6^{3-}$ . . . . .	14 800	23 000	—
$\text{V}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_6^{3+}$ . . . . .	16 200	24 200	—
$\text{V}(\text{ЭДА})_3^{3+}$	21 300	29 500	39 000
$\text{V}(\text{NCS})_6^{3+}$	16 400	25 400	35 150

Расположить лиганды в соответствующий спектроскопический ряд и отнести переходы, приняв октаэдрическое окружение во всех комплексах.

7. Как объяснить тот факт, что для большинства ионов металлов  $\text{H}_2\text{O}$  является более «сильным лигандом» по сравнению с  $\text{OH}^-$ ?

8. Объяснить, почему  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$  образуют почти исключительно плоские квадратные комплексы, в то время как такое строение имеют лишь некоторые комплексы  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (см. гл. 10, [10, с. 712]).

9. Используя модель точечных зарядов теории кристаллического поля, показать, что можно вывести обратный порядок стабилизации для  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталей в октаэдрическом комплексе, если предположить перекрывание орбиталей лигандов с орбиталями металла (см. гл. 10, [10, с. 693]).

10. Разность энергий между триплетным термом основного состояния  $^3F$  и первым возбужденным триплетным термом  $^3P$  для свободного иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E_P - E_F$ ) = 16 000  $\text{см}^{-1}$ . Для тетраэдрического комплекса  $\text{NiX}_4^{2-}$  наблюдаются три полосы поглощения, которые можно отнести к следующим переходам:

$$\nu_1 \quad ^3T_2 \leftarrow ^3T_1(F)$$

$$\nu_2 \quad ^3A_2 \leftarrow ^3T_1(F)$$

$$\nu_3 \quad ^3T_1(P) \leftarrow ^3T_1(F)$$

Частота  $\nu_3$  для  $\text{NiCl}_4^{2-}$  равна 14 000  $\text{см}^{-1}$ , а вычисленная по теории кристаллического поля  $\nu_3 E_P - E_F + 6/5 \Delta_t$ . Показать, что теория и эксперимент в данном случае не согласуются между собой, и что нужно исправить, чтобы значение  $\Delta_t$  оказалось бы равным экспериментальному (примерно 2500  $\text{см}^{-1}$ ).

11. Объяснить следующие значения:

	$\lg K$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3$	5,00
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	7,87
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	8,61
$\text{Ni}^{2+} + \text{ЭДА}$	7,51
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{ЭДА}$	13,86
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{ЭДА}$	18,28

12. Объяснить следующие значения для  $K_1$  комплексов с ЭДТА:

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
10,6	12,7	13,4	14,2	16,1	18,5	18,4	16,2

13. Показать, используя диаграммы, что если Y замещает X в комплексе *транс*-  $[\text{Co}(\text{ЭДА})_2\text{AX}]$  по  $S_N1$ -механизму, то в случае образования в качестве промежуточного комплекса квадратной пирамиды выход составляет 100% *транс*-изомера, а в случае тригональной бипирамиды образуется смесь из 33% *транс*-изомера и 67% *цис*-изомера.

14. Для тетраэдрического комплекса  $\text{CoX}_4^{2-}$  найдены следующие значения:

X	.....	NCS	Cl	Br	I
$\Delta_t$	.....	4500	3100	2800	2600
$\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$	.....	4,4	4,6	4,7	4,8

Используя значения  $\alpha = 4$  и  $\xi = -177$ , вычислить эффективный магнитный момент для каждого из указанных комплексов и сравнить эти значения с экспериментальными данными. Подтверждается ли теория?

---

**НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ**

---

Во времена алхимии универсальный растворитель искали так же ревностно, как философский камень. Нечего и говорить, что эти поиски оказались тщетными. Спустя много столетий было доказано, что ближе всего к такому универсальному растворителю подходит вода — наиболее известный, удобный и часто используемый растворитель. До 1900 г. считали, что только она растворяет ионные соединения. В настоящее время очевидна неверность этой точки зрения, и можно только удивляться, почему ее так долго придерживались.

С начала нового столетия сделаны большие успехи в изучении и использовании неводных растворов. Эти успехи обусловлены главным образом осознанием того факта, что различие между водой и неводными средами лишь количественное и оно может быть скоррелировано с помощью небольшого числа параметров, например диэлектрической проницаемости и способности растворителя к координации. Однако в настоящее время свойства неводных растворов изучены еще недостаточно.

Многие свойства воды, такие, как значительный дипольный момент, амфотерный характер, большая диэлектрическая проницаемость и, наконец, ее доступность и легкость очистки, ставят воду как растворитель в особое положение. Но в некоторых случаях неводные среды могут быть применены с большим успехом. Началом исследований в этой области является применение теории Дебая—Хюккеля к неводным растворителям, используемым в качестве среды в органических реакциях. Некоторые неводные растворители, например безводный фтористый водород, применяются в промышленном масштабе. Поэтому удивительно, что еще так мало известно о многих неводных растворителях.

При выборе растворителя надо учитывать различные факторы. Он должен быть достаточно доступным и обладать специфическими свойствами, оправдывающими его применение. Если же растворитель нельзя широко применять, например из-за опасности работы с ним, то необходимо решить, целесообразно ли его изучать. Если для этого необходимы высокие или низкие температуры или высокое давление, то приходится решать особо, будет ли оправдано дальнейшее изучение такого растворителя.

Однако несмотря на серьезные затруднения при работе некоторые растворители зарекомендовали себя как исключительно полезные. Например, безводные HF и HCN чрезвычайно опасны для здоровья, и все же работы с ними продолжаются. Одной из наиболее общих трудностей в работе с неводными растворителями является получение их в жидком состоянии. Так, жидкий аммиак, наиболее изученный неводный растворитель, имеет  $t_{\text{кип}} = -33,35^\circ\text{C}$ ; безводная двуокись серы несколько удобнее в этом отношении, так как ее  $t_{\text{кип}} = -10,2^\circ\text{C}$ . Но в обоих случаях необходимо работать в условиях, отличающихся от нормальных: при более низкой температуре или при более высоком давлении. Для получения в жидком состоянии солей  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaCl}$ , чтобы их можно было использовать в качестве растворителей, необходима очень высокая температура. Вместе с тем большое число обычных неводных растворителей, таких, как метанол, этанол, уксусная и серная кислоты, находятся в жидком состоянии при комнатной температуре.

### КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Было предложено большое число классификаций неводных растворителей, но ни одна из них не является исчерпывающей. Исторически сложилось, что наибольший интерес исследователи уделяли кислотно-основным свойствам растворителей, поэтому классификация часто основывалась на этих свойствах. Конечно, такая классификация ограничена, но не более чем другие. Обычно выбор классификации определяется теми свойствами растворителей, которые интересуют исследователя. Самым простым и очевидным критерием является полярность растворителей, поскольку свойства полярных и неполярных растворителей резко различаются. Во многих случаях такая классификация приемлема, но она слишком широка и потому не общепризнана.

Классификация, основанная на представлениях Бренстеда—Льюиса о кислотах, различает *протонные* и *апротонные растворители*. Часто ее применяют к растворителям, которые путем автоионизации образуют сольватированный протон, таким, как вода, фтористоводородная кислота, аммиак, спирты с малым молекулярным весом. Однако лучшей классификацией того же направления является разделение растворителей по *протофильному* характеру. В этом случае различают четыре главных класса растворителей:

*кислотные* — серная, фтористоводородная и уксусная кислоты, легко отдающие протоны;

*основные* — аммиак, пиридин и гидразин; характеризуются большим сродством к протону;

*амфотерные* — вода и спирты с малым молекулярным весом; могут действовать и как кислота, и как основание;

*апротонные* — бензол и четыреххлористый углерод, не способные отдавать протоны.



Слабым местом этой классификации является то, что она, как и первая, основывается на кислотно-основных свойствах растворителей. Второй, менее существенный недостаток заключается в протонной концепции кислоты и основания, согласно которой кислотность и основность зависят от специфической реакции и все растворители, кроме апротонных, могут проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от растворенного вещества. Тем не менее эта классификация имеет практическое значение.

Еще одна классификация основана на представлении о так называемых *родственных растворителях*. Какой-либо растворитель можно рассматривать как родоначальника целой системы соединений, поведение которых должно быть аналогичным его поведению. Ниже приведены примеры таких систем:

Растворитель	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
Аналогичные группы	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> NHOH <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> SH <sup>-</sup>

В качестве иллюстрации к сказанному можно указать группу OH<sup>-</sup> в растворителе-родоначальнике воде, которая аналогична группе NH<sub>2</sub><sup>-</sup> в растворителе-родоначальнике аммиаке. Можно ожидать, что эти две группы будут вести себя сходным образом в соответствующих им растворителях-родоначальниках, что и наблюдается. С помощью представления о родственных растворителях оказалось возможным последовательно сопоставить большое число химических реакций в различных растворителях.

## ТИПЫ РЕАКЦИЙ

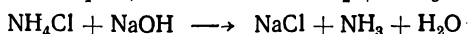
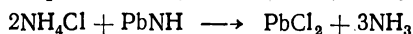
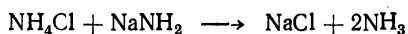
Хотя неводные растворы исследованы еще недостаточно, все же возможна некоторая классификация реакций, протекающих в этих растворах. Для неводных растворов принимают те же типы реакций, что и для водных растворов. Однако некоторые реакции в разных растворителях протекают по-разному, и именно поэтому неводные растворы так интересны.

### Реакции обмена

Интерес к этому типу реакций с позиций препаративной и аналитической химии обычно связан с осаждением. Так же как и в водной среде, течение реакции обмена в данном неводном растворителе может быть предсказано на основании растворимости продуктов реакции в этом растворителе. Растворимость вещества в разных растворителях различна, и поэтому реакция в разных растворителях может идти неодинаково. Сейчас нередко считают, что разделение и анализ лучше выполнять в неводных средах, а не в воде.

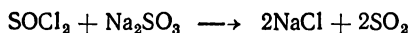
## Кисотно-основные реакции

Пожалуй, наиболее изученной областью химии неводных растворов являются кислотно-основные реакции, исследование которых началось еще с сольво-систем. Согласно определению сольво-систем, кислота может быть рассмотрена как вещество, которое путем прямой диссоциации или реакции с растворителем дает катион, характерный для растворителя; основание — вещество, которое путем прямой диссоциации или реакции с растворителем дает анион, характерный для растворителя. В случае протонного растворителя катионом является сольватированный протон, и при этом условии протонное представление о кислоте эквивалентно понятию о кислоте как о сольво-системе. Например, типичные реакции нейтрализации в аммиаке протекают следующим образом:



Надо иметь в виду, что  $\text{NH}_4\text{Cl}$  равноценен сольватированному  $\text{HCl}$ , и реакцию между  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaOH}$  можно считать реакцией, аналогичной реакции между  $\text{H}_3\text{OCl}$  и  $\text{NaOH}$ .

При рассмотрении реакции в апротонном растворителе можно воспользоваться представлением о сольво-системе. Примером типичной кислотно-основной реакции в апротонном растворителе  $\text{SO}_2$  является реакция



Различные типы кислотно-основных реакций в апротонных растворителях можно рассматривать как с позиций теории Льюиса, так и исходя из протонной теории. Растворитель можно считать только средой, в которой происходит реакция. Именно так рассматривают процесс в апротонном растворителе, например в бензоле или четыреххлористом углероде. Последние не склонны к автоионизации, и к ним неприменимо понятие сольво-систем. Но и в этих средах могут протекать реакции кислотно-основного типа [1].

## Реакции окисления—восстановления

Можно было бы ожидать, что в неводных средах окислительно-восстановительные реакции будут протекать так же, как и в водной среде, и это в общем верно. Но в то же время оказалось, что возможность протекания окислительно-восстановительного процесса с участием данных веществ не обязательно сохраняется от растворителя к растворителю. Однако несмотря на то что значения окислительных потенциалов будут изменяться при замене растворителя, едва ли будет значительно изменяться порядок этих величин, хотя, конечно, это также возможно.

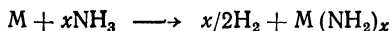
Например, в водной среде литий по сравнению с другими металлами имеет самый большой потенциал, что в первую очередь обусловлено, как это было показано с помощью цикла Борна—Габера в гл. 8, относительно высокой энергией гидратации иона лития. В менее полярном растворителе литий едва ли сохранит свое положение. К сожалению, имеющиеся сведения по данному вопросу недостаточно надежны, что можно видеть по значениям разных авторов \*, приведенным ниже для э. д. с. стандартного Ag/AgCl-электрода в безводном этаноле при 25° С: 0,0559; 0,0442; 0,0365; 0,0883; 0,08138; 0,079; 0,0723. Такой разброс значений разумнее всего объяснить присутствием в этаноле следовых количеств воды.

Несмотря на экспериментальные трудности, окислительно-восстановительные потенциалы были определены в большом числе различных растворителей. В табл. 12-1 приведены соответствующие данные для щелочных и щелочноземельных металлов, растворенных в безводном аммиаке. Литий по-прежнему возглавляет таблицу, хотя порядок расположения остальных металлов иной, чем в воде.

**Таблица 12-1. Электродные потенциалы для металлов в жидком аммиаке при 25° С**

Электрод	$E^\circ$ , В	Электрод	$E^\circ$ , В
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	2,34	$\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$	2,08
$\text{Sr} = \text{Sr}^{2+} + 2e^-$	2,3	$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + e^-$	2,06
$\text{Ba} = \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	2,2	$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	2,04
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	2,17	$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	1,85
		$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	1,74

В большинстве растворителей окислительно-восстановительные реакции протекают по нормальной схеме, но в жидком аммиаке и некоторых алифатических аминах щелочные и щелочноземельные металлы ведут себя совершенно аномально. В свободном виде элементы обеих групп легко растворяются в жидком аммиаке; после испарения аммиака получаются исходные щелочные металлы, а щелочноземельные металлы образуют аммиакаты состава  $\text{M}(\text{NH}_3)_6$ . Эти растворы метастабильны и разлагаются по уравнению

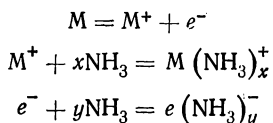


Но если используются достаточно чистые реагенты, то при низкой температуре скорость разложения очень мала, причем устойчивость аммиакатов разных элементов различна. По этой причине в течение долгого времени жидкий аммиак считался уникальным

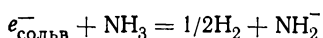
\* Заимствовано из книги Х. Стрелова: «Химия неводных растворов» (Academic Press, New York, 1966), гл. «Электродные потенциалы в неводных растворах».

растворителем. В настоящее время, однако, считают, что более или менее аналогичные свойства имеют многие растворители, такие, как легкие алифатические амины, различные простые эфиры типа тетрагидрофурана и легкие спирты.

Основная интерпретация общих свойств этих растворов была предложена Краусом [2]. Он предположил, что в растворителе атом металла диссоциирует на ион металла и свободные электроны, которые затем сольватируются:



На самом деле, по-видимому, сольватированный электрон реагирует с аммиаком согласно уравнению



Методом электронного парамагнитного резонанса Джолли [3] удалось определить концентрацию электронов и константу равновесия этой реакции, которая оказалась равной при 25°С  $K = 5 \cdot 10^4$ .

В зависимости от концентрации металла различают три разных состояния в этих растворах. В очень разбавленном растворе ионы металла и электроны можно рассматривать как отдельные сольватированные частицы. Причем можно считать, что электроны занимают полости в структуре растворителя и атомы водорода окружающих молекул аммиака направлены к электронам. В таких растворах электропроводность достаточно высока, примерно в пять или шесть раз больше, чем ионная проводимость, обусловленная сравнимыми по размерам ионами. Следовательно, можно предполагать перенос электронов в системе. Квантовомеханически его можно трактовать, допуская, что в растворе есть области, энергетически благоприятные для электронов. Их расположение должно зависеть от распределения молекул аммиака в растворе. Переходя от одной благоприятной области к другой, электрон должен преодолеть потенциальный барьер, разделяющий эти области. Вследствие волновых свойств электрон может пройти через барьер путем «туннельного эффекта»; этот механизм наиболее успешно объясняет электропроводность разбавленных растворов.

В более концентрированных растворах сольватированные ионы металла оказываются связанными в кластеры, а в области концентраций, больших 1 моль, растворы по свойствам приближаются к металлам. В последнем случае аммонизированные ионы металла удерживаются «морем электронов», аналогично тому, что имеет место в металле. Электропроводность растворов в аммиаке аномально большая при всех концентрациях, но особенно велика она в области больших концентраций и приближается к электропроводности металлического проводника. С позиций окислительно-

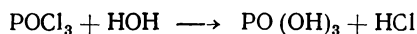
восстановительных потенциалов растворов, содержащий свободные электроны, должен обладать необычайно сильной восстановительной способностью, что и наблюдается у аммиачных растворов щелочных и щелочноземельных металлов.

Свойства аммиака как растворителя вызывают большой интерес и с теоретической, и с практической стороны [4].

### Реакции сольволиза

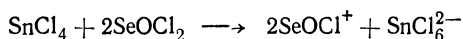
В отличие от реакций сольватации сольволизом называют такие реакции, в которых растворенное вещество реагирует с растворителем, изменяя концентрацию анионов и катионов растворителя.

Например, в водной среде реакция сольволиза (гидролиз) будет:



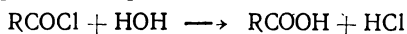
В полученном растворе образуется две кислоты —  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и рН раствора сильно понизится.

Примером сольволиза в апротонном растворителе может быть реакция

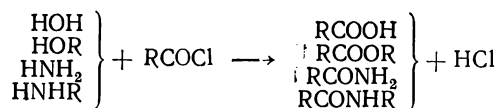


В результате реакции увеличивается концентрация катиона растворителя  $\text{SeOCl}^+$ .

Реакции типа сольволиза вследствие их сходства удобно рассматривать на основе представления о родственных растворителях. Если, например, рассматривать реакции протонных растворителей с таким веществом, как  $\text{RCOCl}$ , то можно ожидать, что продукты реакции будут относиться между собой так же, как их собственные растворители-родоначальники. Если растворитель — вода, то будет протекать реакция



Если взять такие протонные растворители, как спирты, аммиак или первичные амины, то произойдут аналогичные реакции. Например, можно ожидать, что



Каждое из полученных соединений должно вести себя аналогичным образом в своем собственном растворителе-родоначальнике. Так, можно ожидать, что  $\text{RCOON}$  в воде будет вести себя так же, как  $\text{RCONH}_2$  в аммиаке. Поэтому реакции сольволиза имеют значение для классификации реакций.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

При попытках обработать данные часто убеждаются в том, что с равным успехом можно использовать несколько разных моделей. В частности, это верно для химии растворов в неводных растворителях. Можно объяснить наблюдаемые факты образованием ионных пар, изменением коэффициентов активности, ионными взаимодействиями разного типа и т. д., но все это будет связано с диэлектрической проницаемостью раствора. Многие свойства растворителей можно объяснить, исходя из их диэлектрической проницаемости.

Известно, что диэлектрическая проницаемость входит в выражение для силы притяжения или отталкивания между двумя заряженными телами:

$$F = qq'/\epsilon r^2 \quad (12-1)$$

где  $q$  и  $q'$  — заряды двух тел, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга в однородном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

В этом особом случае диэлектрическую проницаемость можно рассматривать как коэффициент пропорциональности, зависящий от данной среды. Для вакуума  $\epsilon = 1$ , а для всех остальных сред — больше единицы. Можно представить диэлектрическую проницаемость и с помощью плоского конденсатора с двумя параллельными пластинками, площадь которых велика по сравнению с расстоянием между ними, заряженными  $+\sigma B$  и  $-\sigma B$  (где  $B$  — площадь пластин конденсатора). Между пластинками устанавливается однородное электростатическое поле, которое направлено перпендикулярно к поверхности пластинок. Если между пластинками вакуум, то напряженность поля будет равна

$$E_0 = 4\pi\sigma \quad (12-2)$$

Если между пластинками поместить однородный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , то напряженность поля уменьшится

$$E = 4\pi\sigma/\epsilon \quad (12-3)$$

что является результатом смещения зарядов в диэлектрике. Смещения могут быть двух типов. Если молекулы диэлектрика имеют постоянный дипольный момент, они располагаются в направлении поля. Это называется *ориентационной поляризацией*. Если молекула не имеет постоянного дипольного момента, то вследствие смещения зарядов в молекуле возникает *индукционная поляризация*. В обоих случаях энергия конденсатора уменьшается вследствие ориентации диполей растворителя так, что они нейтрализуют действие зарядов на пластинках конденсатора.

Большое значение диэлектрической проницаемости в ионных растворах станет очевидным при рассмотрении ее влияния на взаимодействие двух соседних ионов. Из уравнения (12-1) видно, что сила притяжения между ионами зависит от диэлектрической

**Таблица 12-2. Диэлектрическая проницаемость некоторых наиболее распространенных растворителей**

Растворитель	$\epsilon$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворитель	$\epsilon$	$t, ^\circ\text{C}$
Цианистый водород	118,3	18	Ацетон	20,4	25
Серная кислота	110	20	Пиридин	12,30	25
Формамид	109	25	Тетрагидрофуран	7,39	25
Вода	78,5	25	Диэтиловый эфир	4,26	25
Метанол	31,5	25	Бензол	2,275	25
Этанол	24,2	25	Диоксан	2,213	25
Аммиак	22	-34	Циклогексан	2,05	25

проницаемости среды. Если диэлектрическая проницаемость уменьшается, то сила притяжения между ионами увеличивается. Поэтому в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью взаимодействие ионов проявляется на больших расстояниях, чем в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью. Неидеальное поведение электролита обычно приписывают взаимодействию между ионами, следовательно, система с большой диэлектрической проницаемостью должна быть ближе к идеальной, чем система с малой диэлектрической проницаемостью при той же ионной концентрации. В настоящее время качественное соотношение между дипольным моментом молекулы растворителя и его диэлектрической проницаемостью очевидно. Если у молекулы растворителя большой дипольный момент, то растворитель будет иметь большую диэлектрическую проницаемость. Молекулы такого растворителя способны легко поглощать энергию электрического поля. Если молекулы растворителя симметричны или имеют небольшой дипольный момент, они хуже нейтрализуют электрическое поле и диэлектрическая проницаемость растворителя будет мала. Значения диэлектрических проницаемостей для различных растворителей приведены в табл. 12-2.

### КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

С термодинамической точки зрения нет необходимости связывать коэффициент активности растворенного вещества с механизмом поведения этого вещества, но часто пытаются объяснить, почему происходят отклонения от идеального поведения. Опираясь на современные знания химии растворов, стало возможным показать, что коэффициент активности электролита тесно связан с такими факторами, как взаимодействие ионов, ионная ассоциация и ионное отталкивание, большая часть которых может быть понята с позиций электростатического взаимодействия. По-видимому, эти факторы зависят от диэлектрической проницаемости растворителя, и поэтому можно ожидать прямую

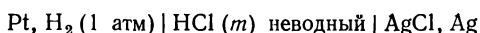
связь между диэлектрической проницаемостью растворителя и коэффициентом активности растворенного вещества.

Для определения коэффициента активности электролита обычно используют гальваническую ячейку. Связь между молярным коэффициентом активности электролита и измеренной э. д. с. ячейки для одно-одновалентного электролита дает уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln c^2 f_{\pm}^2 \quad (12-4)$$

Отсюда видно, что если известна  $E^{\circ}$  — стандартная э. д. с. ячейки, то при известной молярной концентрации  $c$  можно определить коэффициент активности  $f_{\pm}$  электролита.

Наиболее удобна для этого ячейка без жидкостного соединения; чаще всего применяется ячейка типа



Несмотря на то что получаемые результаты почти всегда неточны (в частности, из-за загрязнения водой), по ним все-таки можно найти определенную связь между коэффициентом активности растворенного вещества и диэлектрической проницаемостью растворителя.

Безводные, а также смешанные растворители широко применяют для проверки теории Дебая—Хюккеля. Согласно этой теории, молярный коэффициент активности электролита можно вычислить по уравнению

$$-\lg f_{\pm} = A \sqrt{c} / (1 + \beta a_0 \sqrt{c}) \quad (12-5)$$

где  $c$  — молярная концентрация растворенного вещества;  $a_0$  — кажущийся радиус растворенного иона;  $A$  и  $\beta$  — постоянные, зависящие от температуры и природы растворителя соответственно.

Более точно это выражение можно записать так:

$$-\lg f_{\pm} = 1,8123 \cdot 10^6 \frac{\sqrt{c}}{(\epsilon T)^{3/2}} \frac{1}{1 + 50,288 \cdot 10^8 (\epsilon T)^{-1/2} a_0 \sqrt{c}} \quad (12-6)$$

Из уравнения (12-6) видно, что диэлектрическая проницаемость входит в выражение для теоретического расчета коэффициента активности. Зависимость молярного коэффициента активности  $\gamma$  от  $\epsilon$  можно оценить по рис. 12-1. Диэлектрическая проницаемость, конечно, понижается по мере увеличения концентрации диоксана. Прямые линии означают предельные наклоны кривых по Дебаю—Хюккелю. В общем, можно считать, что при данной концентрации растворенного вещества отклонение его коэффициента активности от единицы увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Еще лучше эта зависимость может быть выявлена путем сопоставления величин коэффициента активности растворенного вещества в различных растворителях (рис. 12-2), имеющих совершенно разные



диэлектрические проницаемости. Как видно, изменение диэлектрической проницаемости растворителя существенно влияет на коэффициент активности.

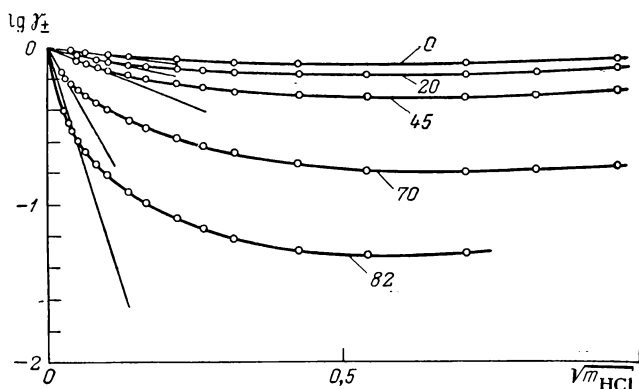


Рис. 12-1. Зависимость моляльных коэффициентов активности HCl в различных смесях воды и диоксана от концентрации и от содержания диоксана в смеси [31]. [Числа на кривых — содержание диоксана в смеси в % (масс.).]

Если считать, что коэффициент активности является мерой неидеальности системы, то можно сделать вывод, что для данной ионной концентрации понижение диэлектрической проницаемости растворителя ведет к увеличению неидеальности. Идеальный электролит должен иметь коэффициент активности, равный единице, а из рис. 12-2 видно, что отклонение коэффициента активности от единицы тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость растворителя. Этот вывод вполне понятен, если вспомнить, каким методом определяют стандартное состояние электродного потенциала ячейки. В стандартном состоянии коэффициент активности приближается к единице, когда концентрация электролита приближается к нулю. Значит, при бесконечном разбавлении взаимодействие между ионами отсутствует. Следовательно, при конечных концентрациях начинается взаимодействие между ионами, которое и приводит к отклонению коэффици-

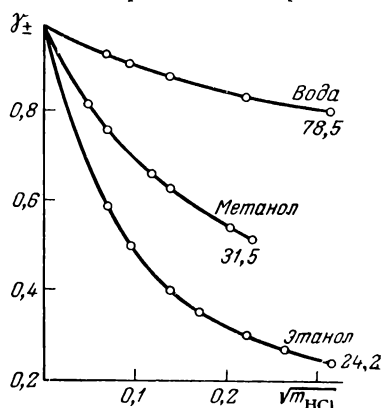


Рис. 12-2. Зависимость моляльного коэффициента активности от концентрации HCl и от диэлектрической проницаемости растворителя (числа на кривых).

ента активности от единицы. Чем меньше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем сильнее будет выражено это взаимодействие между ионами.

### РАСТВОРИМОСТЬ

Как правило, можно ожидать, что ионные и полярные вещества будут растворяться в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях. С качественной стороны такое поведение можно понять, сравнив силы, действующие

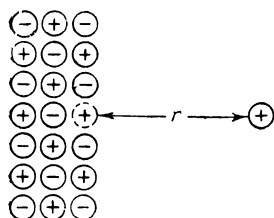


Рис. 12-3. Удаление иона из кристаллической решетки.

между молекулами растворяемого вещества и молекулами растворителя, с силами, которые действуют между молекулами самого растворителя. Например, если рассмотреть возможность растворения четыреххлористого углерода в воде, можно заметить, что между молекулами четыреххлористого углерода и воды будут действовать только ван-дер-ваальсовы силы, а между молекулами воды будут действовать значительно большие силы — силы водородной связи. Поэтому с энергетической точки зрения не следует ожидать

растворения четыреххлористого углерода в воде. Однако если поднять температуру несмешивающейся системы, то можно ожидать, что внутренняя энергия, имеющая порядок  $kT$ , будет достаточна для преодоления энергии водородной связи и, следовательно, вызовет увеличение растворимости.

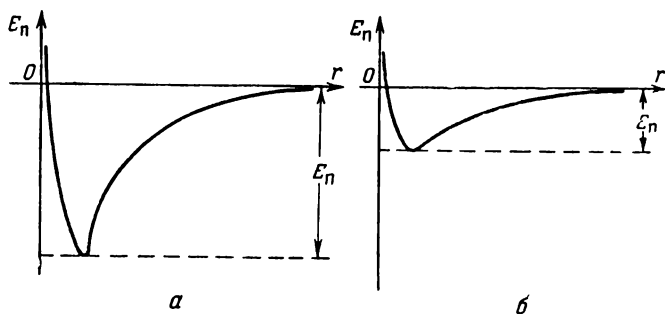


Рис. 12-4. Кривая потенциальной энергии удаления иона из кристаллической решетки в вакууме (а) и в диэлектрике (б).

Если же рассмотреть растворимость четыреххлористого углерода в бензоле, то будет видно, что и молекулы растворяемого вещества, и молекулы растворителя связаны только ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому молекула бензола будет с одинаковой силой притягивать и другую молекулу бензола, и молекулу четыреххлористого углерода.

Были сделаны попытки вычислить растворимость ионного соединения в различных растворителях, но они мало успешны. При выполнении таких расчетов следует иметь в виду, что в процессе растворения ионного соединения главную роль играет диэлектрическая проницаемость растворителя. В этом можно убедиться, рассмотрев растворение кристалла (рис. 12-3). Если удалять ион с поверхности кристалла на бесконечное расстояние в вакууме, то кривая потенциальной энергии, отвечающая этому процессу, будет иметь вид, изображенный на рис. 12-4 а. Если же поместить кристалл в диэлектрик, то кривая потенциальной энергии при удалении иона в бесконечность будет иметь вид, изображенный на рис. 12-4 б. Отделение иона от кристалла в диэлектрике потребует значительно меньше энергии. Очевидно, чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем меньше работы надо затратить для разделения ионов. Гораздо легче разделить два иона в воде, диэлектрическая проницаемость которой равна 78,5 при 25°С, чем в этаноле с диэлектрической проницаемостью 24,2 при той же температуре. Это проявляется в уменьшении растворимости соли.

### Применение уравнения Борна

Подробный расчет растворимости соли может быть выполнен на основе электростатической теории. Исходным уравнением служит уравнение Борна [5], по которому определяется работа, необходимая для того, чтобы зарядить сферу радиуса  $a$  в однородном диэлектрике. Энергия однородного поля с напряженностью  $E$ , отнесенная к единице объема, в вакууме равна  $E^2/2\pi$ . Если же поле неоднородно, то его полная энергия может быть получена путем умножения энергии, приходящейся на единицу объема, на изменение объема  $dV$  и путем интегрирования этого произведения в пределах от поверхности сферы до бесконечности. Напряженность поля равна  $q/r^2$ . Интегрирование может быть выполнено обычным способом для сферического слоя толщиной  $dr$ , находящегося на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от центра сферы. Объем этого слоя равен  $4\pi r^2 dr$ , и поэтому в результате получится

$$A = \int \frac{E^2}{8\pi} dV = \int_a^\infty \frac{q^2 \cdot 4\pi r^2}{8\pi r^4} dr = \frac{q^2}{2a} \quad (12-7)$$

Для диэлектрика уравнение примет вид

$$A = q^2/\epsilon 2a \quad (12-8)$$

Если допустить, что ион можно рассматривать как сферу с определенным радиусом и что диэлектрическая проницаемость растворителя всюду одинакова, то работу, выполненную для зарядки сферы, можно приравнять к свободной энергии иона по отношению к незаряженным частицам в том же растворителе.

Применяя уравнение Борна к процессу растворения, работу зарядки иона можно выразить в ином виде:

$$A = \frac{1}{\varepsilon} \frac{Z^2 e^2}{2r} \quad (12-9)$$

где  $Ze$  — заряд иона;  $e$  — заряд электрона.

В таком виде уравнение пригодно для ионов обоих знаков, и полная работа для  $N$  полностью диссоциированных молекул будет

$$A_+ + A_- = \frac{Nv_+ \cdot Z_+^2 \cdot e^2}{2r_+ \cdot \varepsilon} + \frac{Nv_- \cdot Z_-^2 \cdot e^2}{2r_- \cdot \varepsilon} = \frac{Ne^2}{2\varepsilon} (v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2) \quad (12-10)$$

где  $r$  — средний радиус ионов обоих знаков;  $v_+$ ,  $v_-$  — число положительных и отрицательных ионов, на которое распадается молекула электролита.

При определении закономерностей в растворимости интересно выяснить, как будет изменяться растворимость при перемене растворителя. Разность между работой, необходимой для зарядки ионов данного электролита в растворителе 1, и работой, необходимой для зарядки в растворителе 2, будет равна

$$A = (A_+ + A_-)_1 - (A_+ + A_-)_2 = \frac{Ne^2}{2r_1 \cdot \varepsilon_1} (v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2) - \frac{Ne^2}{2r_2 \cdot \varepsilon_2} (v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2) = \frac{Ne^2}{2r} (v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2) \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \quad (12-11)$$

где  $r$  — средний радиус ионов растворяемого вещества в растворителях 1 и 2.

Приравнивая энергию переноса ионов из растворителя 1 в растворитель 2 идеальному соотношению между изобарным потенциалом и концентрацией растворенного вещества, получим

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln c \quad (12-12)$$

Если для обоих растворителей принять одинаковые стандартные состояния, тогда

$$\Delta G_1 - \Delta G_2 = RT \ln c_1 - RT \ln c_2 \quad (12-13)$$

Сопоставляя уравнения (12-11) и (12-13), приравнивая их правые части и считая, что вследствие ионизации молекулы электролита образуется  $v_+$  положительных и  $v_-$  отрицательных ионов, получим

$$\frac{Ne^2}{2r} (v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2) \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) = RT \ln \frac{(v_+ \cdot c_1)^{v_+} (v_- \cdot c_1)^{v_-}}{(v_+ \cdot c_2)^{v_+} (v_- \cdot c_2)^{v_-}} \quad (12-14)$$

Далее можно заметить, что вследствие равенства  $v_+ \cdot Z_+ = v_- \cdot Z_-$

$$v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2 = Z_+ \cdot Z_- (v_+ + v_-)$$

Преобразовав уравнение (12-14) и разделив на  $RT (v_+ + v_-)$ , найдем

$$\ln c_1 = \ln c_2 + \frac{Ne^2}{2RT r} Z_+ \cdot Z_- \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \quad (12-15)$$

В этом уравнении показана связь между концентрацией растворенного вещества и диэлектрической проницаемостью растворителя. Если были бы известны истинные радиусы ионов, то можно было бы вычислить растворимость вещества в растворителе с известной диэлектрической проницаемостью.

В действительности уравнение Борна сильно идеализировано; при его выводе учитывалось только взаимодействие между ионом растворенного вещества и растворителем, и поэтому уравнение может быть верным только при очень малых концентрациях. Особенно важно учитывать это условие, когда используются растворители с малыми диэлектрическими проницаемостями. В этом случае уравнение Борна можно улучшить путем учета взаимодействия ион — ион по теории Дебая — Хюккеля. Если в уравнение (12-15) вместо концентрации подставить активности, то получим

$$\ln a_1 = \ln a_2 + \frac{Ne^2}{2RT\epsilon} Z_+ \cdot Z_- \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \quad (12-16)$$

Но, так как  $a = c/f$ , можно написать:

$$\ln c_1 - \ln f_1 = \ln c_2 - \ln f_2 + \frac{Ne^2}{2RT\epsilon} Z_+ \cdot Z_- \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \quad (12-17)$$

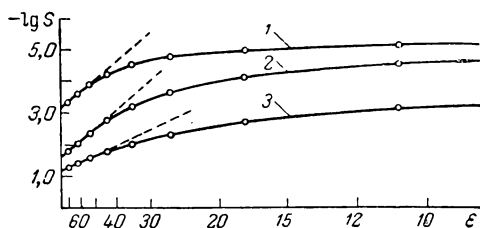
Молярные коэффициенты активности  $f$  для малых концентраций могут быть вычислены по теории Дебая—Хюккеля, и таким образом будет получено теоретически более правильное уравнение для вычисления растворимости.

### Эмпирическое уравнение для растворимости солей

Несмотря на сделанное в последнем уравнении уточнение, результаты расчета и опыта совпадают плохо. Тщательное изучение влияния диэлектрической проницаемости на растворимость

Рис. 12-5. Молярные растворимости в смесях воды и диоксана [5]:

1 — ацетат серебра; 2 — сульфат серебра; 3 — гидрат иодата бария.



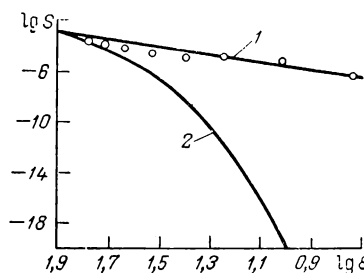
очень мало растворимых веществ в смеси диоксан — вода разной концентрации было выполнено Дэвисом и Риччи [6], причем диэлектрическая проницаемость менялась от значения для чистого диоксана до значения для чистой воды (рис. 12-5). Как видно, сходство расчетных и опытных данных наблюдается только в смесях растворителей, в которых диэлектрическая проницаемость равна 60 и выше.

Теоретический расчет растворимости  $S$ , основанный на уравнении Борна, не всегда дает хорошие результаты; эмпирический расчет, предложенный Дэвисом и Риччи [7], оказался несколько

**Таблица 12-3. Средний коэффициент активности ацетата серебра в насыщенном растворе**

Растворитель	$\varepsilon$	$f_{\pm}$	Растворитель	$\varepsilon$	$f_{\pm}$
Вода	78,55	0,800	Диоксан, %		
Ацетон, %			10	69,7	0,786
10	73,0	0,804	20	60,8	0,771
20	67,0	0,805			
30	61,0	0,798			

лучше. Они заметили интересный факт: коэффициент активности малорастворимых веществ в их насыщенных растворах постоянен независимо от природы растворителя. Это видно из данных табл. 12-3 для растворов ацетата серебра в разных растворителях. Исходя из этого можно сказать, что растворимости данного элек-



**Рис. 12-6. Растворимость соли  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в смесях диоксан—вода [7]:**

1 — растворимость, предсказанная на основании постоянства коэффициента активности; 2 — растворимость, вычисленная по уравнению Борна. (Точки — экспериментальные данные.)

тролита в двух разных растворителях можно оценить, основываясь на равенстве

$$-\lg f_1 = -\lg f_2 \quad (12-18)$$

Допуская, что растворы достаточно разбавлены, и поэтому к ним применим предельный закон Дебая — Хюккеля, можно записать, что при данной температуре

$$B\varepsilon_1^{-3/2}c_1^{1/2} = B\varepsilon_2^{-3/2}c_2^{1/2} \quad (12-19)$$

В этом уравнении приравниваются предельные соотношения Дебая—Хюккеля для растворителей 1 и 2. Сокращая  $B$ , получим

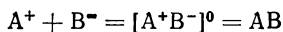
$$\lg c_1 = \lg c_2 + 3(\lg \varepsilon_1 - \lg \varepsilon_2) \quad (12-20)$$

Откладывая логарифм растворимости по оси ординат, а логарифм диэлектрической проницаемости растворителя по оси абсцисс, получают кривую, подобную изображенной на рис. 12-6 для  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в смесях диоксана с водой. Экспериментальные величины можно сравнить с вычисленными по уравнению Борна и по эмпирическому приближенному расчету, основанному на постоянстве коэффициента активности. В данном случае эмпирический расчет дает вполне удовлетворительный результат.

### АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ

Если раствор содержит достаточно большое число ионов, то вполне естественно ожидать, что электростатическое взаимодействие между ними будет заметным. Это взаимодействие хорошо

известно, и о нем судят по коэффициенту активности. Кроме того, известно, что оно зависит также от диэлектрической проницаемости системы. В системе с меньшей диэлектрической проницаемостью можно ожидать большую ионную ассоциацию. Действительно, если ионы окажутся достаточно близко один к другому, то на некотором расстоянии их электростатическое притяжение будет преобладать над тепловым движением, в результате чего образуется новая нейтральная частица, называемая *ионной парой*. Это не то же самое, что недиссоциированная молекула, так как в частице действуют чисто электростатические силы. Это различие между недиссоциированной молекулой и ионной парой можно схематически изобразить следующим образом:



где  $[A^+B^-]^0$  изображает ионную пару.

В таком растворителе, как вода, нет основания ожидать образования значительного числа ионных пар даже при очень большой концентрации ионов. Но в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью, какими являются многие неводные растворители, надо ожидать образования ионных пар не в виде исключения, а как правило.

### Теория Бьеррума

Довольно удачную теорию ионной ассоциации предложил Бьеррум [8,9] в 1926 г. Его модель — простейшая из возможных для такой системы. В теории Бьеррума предполагается, что ионы — твердые, неполяризованные сферы, а взаимодействие между ними — кулоновского типа. В качестве дополнительного приближения использована диэлектрическая проницаемость растворителя, хотя необоснованно считать ее величину вблизи иона такой же, как в объеме раствора. Согласно теории Бьеррума, все ионы противоположного знака, находящиеся на определенном расстоянии один от другого, ассоциируются в ионные пары. Это определенное расстояние  $h$  можно найти по уравнению

$$h = \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{2\epsilon kT} \quad (12-21)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Выражение для  $h$  можно легко вывести, учитывая число ионов типа  $i$  в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от выбранного иона  $j$ . Согласно закону распределения Больцмана, это число будет

$$dn_i = n_i \cdot e^{+A/kT} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (12-22)$$

где  $n_i$  — число ионов типа  $i$  в  $1 \text{ см}^3$  раствора;  $A$  — работа, необходимая для удаления одного  $i$ -иона на бесконечно большое расстояние от определенного  $j$ -иона, от которого он находился на расстоянии  $r$ ;  $4\pi r^2 dr$  — объем сферического слоя толщиной  $dr$  с  $j$ -ионом в центре.

Величину  $A$  можно заменить с хорошим приближением величиной кулоновской потенциальной энергии двух зарядов в диэлектрике

$$A = - \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{\epsilon r} \quad (12-23)$$

Подставив это выражение в уравнение распределения Больцмана, получим

$$dn_i = n_i \left[ \exp \left( - \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{\epsilon r k T} \right) \right] 4\pi r^2 dr$$

$$dn_i/dr = 4\pi r^2 n_i \exp \left( - Z_i Z_j e^2 / \epsilon r k T \right) \quad (12-24)$$

Если заменить дифференциал конечной разностью  $\Delta$ , то можно сделать приближенный расчет вероятности нахождения  $i$ -иона на расстоянии  $r$  от иона  $j$ . Для этого надо задаться толщиной сферического слоя; для расчета ее можно считать равной  $0,01 \text{ \AA}$ .

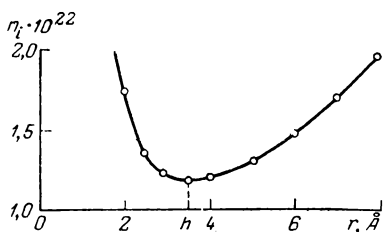


Рис. 12-7. Кривая распределения противоположно заряженных ионов вокруг центрального иона как функция расстояния между ними [8].

На основании соответствующих вычислений для противоположно заряженных ионов получается кривая, приведенная на рис. 12-7. Из рисунка видно, что есть минимум вероятности найти  $i$ -ион в сферическом слое, окружающем  $j$ -ион. Положение этого минимума, т. е. расстояние  $h$ , может быть

найдено путем приравнивания нулю производной

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{dn_i}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left[ 4\pi n_i r^2 \exp \left( - \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon k T r} \right) \right]$$

Можно также заметить, что уменьшение  $r$  при значениях меньших  $h$  вызывает увеличение вероятности наличия ионов  $i$  по соседству с  $j$ -ионом. При увеличении  $r$  по сравнению с  $h$  происходит менее быстрое увеличение вероятности. Бьеррум произвольно допускал, что два иона ассоциируют, если расстояние между ними меньше  $h$ .

Следует иметь в виду, что теория Бьеррума может быть применена к системам, в которых действуют только электростатические силы. Если же проявляются ковалентные силы, как, например, в случае слабых электролитов, член, выражающий в уравнении Больцмана потенциальную энергию, не может быть представлен простым кулоновским выражением  $e^2/\epsilon r$ .

Идея об образовании ионных пар в настоящее время общепринята, но расстояние между ионами, необходимое для образования ионной пары, нельзя измерить непосредственно. Его порядок можно оценить косвенным путем. Для такой оценки необхо-



можно знать константу равновесия между ионными парами и образующимися при их диссоциации ионами. Степень ассоциации можно найти путем определения числа  $i$ -тых ионов, находящихся на расстоянии, меньшем  $h$ , от данного  $j$ -того иона. Согласно представлению Бьеррума, если степень ассоциации в ионные пары равна  $(1-\alpha)$ , то

$$(1 - \alpha) = 4\pi n_i \int_a^h \exp\left(-\frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon k T r}\right) r^2 dr \quad (12-25)$$

Иными словами, можно считать, что ионная пара образовалась, если расстояние между двумя ионами находится в пределах между расстоянием при непосредственном контакте  $a$  и критическим расстоянием по Бьерруму  $h$ . Константу равновесия можно связать с  $\alpha$  следующим образом:

$$[A^+B^-]^0 = A^+ + B^-$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[A^+B^-]^0} = \frac{(\alpha c)(\alpha c) f_{\pm}^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c f_{\pm}}{(1-\alpha)}$$

При этом принимают, что коэффициент активности для ионной пары равен единице.

Величину  $K$  можно экспериментально оценить по данным электропроводности при очень малых концентрациях. Было показано, что зависимость  $K$  от  $\epsilon$  и  $T$  находится в общем случае в согласии с теорией Бьеррума.

### Изучение ассоциации ионов методом электропроводности

Довольно убедительное подтверждение ассоциации ионов находит в работах по изучению электропроводности, выполненных Краусом и Фуоссом [10]. Они исследовали растворы нитрата тетраизоамиламмония в системах диоксан — вода. Изменяя относительные количества диоксана и воды, они смогли изучить растворы с диэлектрической проницаемостью от 2,2 для чистого диоксана до 78,5 для чистой воды. Полученные результаты показали совершенно аномальное поведение растворов в смесях растворителей с малой диэлектрической проницаемостью. Как видно из рис. 12-8, нормальная кривая электропроводности получилась только для чистой воды. По мере уменьшения диэлектрической проницаемости все более заметным становится минимум на кривой электропроводности. Видно также, что при увеличении концентрации нитрата тетраизоамиламмония кривые снова идут вверх.

В этих классических работах Краус и Фуосс объясняют полученные ими данные по электропроводности ассоциацией ионов. Они считают, что уменьшение электропроводности происходит

вследствие образования ионных пар. Так как полученная пара по существу нейтральна, ионы уже не участвуют в электропроводности раствора. По мере увеличения концентрации появляется возможность образования вместо ионной пары тройных ионов, которые уже не являются нейтральной частицей, и поэтому

электропроводность системы начинает вновь расти, и т. д.

Такая трактовка является общепризнанной. Однако в последние годы наметилась тенденция к ее пересмотру. В значительной степени это объясняется тем, что не были получены прямые доказательства образования тройных ионов или даже больших агрегатов. Кенаузис, Иверс и Краус [11] попытались использовать эффект Вина для микроскопического варианта. Чтобы объяснить электропроводность ионных пар, авторы предположили, что вероятность разрушения ионной пары должна увеличиваться при наличии в непосредственной близости к ней ионного поля. Таким образом, гипотезу образования тройного иона авторы заменяют гипотезой, согласно которой при приближении положительного иона к отри-

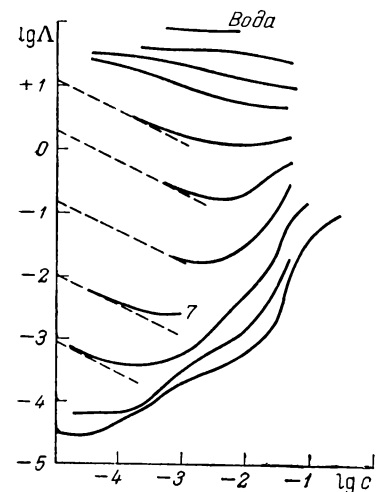


Рис. 12-8. Кривая зависимости электропроводности растворов нитрата тетраизоамиламмония от его концентрации в различных смесях диоксиана и воды [10].

цательному концу диполя ионной пары или отрицательного иона к положительному концу диполя должна ослабляться связь, удерживающая ионы в паре, а следовательно, увеличиваться вероятность разрыва связи молекулами растворителя, сталкивающимися с ионной парой.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОН—РАСТВОРИТЕЛЬ

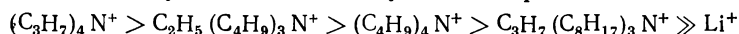
Несмотря на кажущийся успех использования диэлектрической проницаемости в объяснении свойств растворов, все же не все свойства могут быть понятны с этих позиций. Важным фактором является и специфическое взаимодействие молекул растворителя с ионами в растворе; в некотором отношении оно может даже иметь большее значение, чем диэлектрическая проницаемость растворителя. Представление о том, что молекулы растворителя взаимодействуют с ионами, конечно, не ново. Было проведено много исследований для определения природы, степени и значения эффекта сольватации и его влияния на поведение электролита. Рассмотрим простейший пример: хорошо известно,

что ион  $\text{Na}^+$  сольватирован в водном растворе, однако все еще остается открытым вопрос о степени его сольватации. В зависимости от метода измерения были получены различные числа гидратации [9]. Наиболее правдоподобно объяснить этот факт существованием двух сольватных слоев. Различными методами определяют числа гидратации либо во внутреннем, либо во внешнем слое. Но и это объяснение вряд ли является верным.

При исследовании  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KClO}_3$  были получены отрицательные числа гидратации, что авторы приписали разрушающему влиянию ионов на структуру воды. Независимо от того, является ли это объяснение правильным или нет, интересно отметить, что отрицательные числа гидратации нельзя понять с помощью простого представления о координации молекул растворителя вокруг ионов. В настоящее время нет сведений о том, в какой мере этот эффект может быть важен для  $\text{NaCl}$  и других простых солей в водном растворе.

Сольватационный эффект называется почти на всех свойствах электролита и наблюдается фактически во всех растворителях.

Рассмотрим образование ионных пар на основе сольватационного эффекта. Было убедительно показано, что кажущийся размер небольшого катиона в растворе значительно больше, чем его кристаллографический радиус, что является следствием комплексообразования катиона с молекулами растворителя, т. е. возникновением большей по размерам частицы. Это подтверждают спектрофотометрические исследования Гриффитса и Скэрроу о влиянии различных бромидов на образование  $\text{NiBr}_4^{2-}$  из  $\text{NiBr}_3^-$  в ацетоне [13]. Легкость образования  $\text{NiBr}_4^{2-}$  изменяется в зависимости от размера катиона используемой соли следующим образом:



Более отчетливо эта зависимость видна из рис. 12-9. Из полученной закономерности можно сделать вывод, что сольватированный ион  $\text{Li}^+$  по размеру больше других ионов. Считая ион лития сольватированным монослоем молекул ацетона, Гриффитс и Скэрроу установили, что геометрические размеры получившейся частицы действительно больше, чем размеры иона

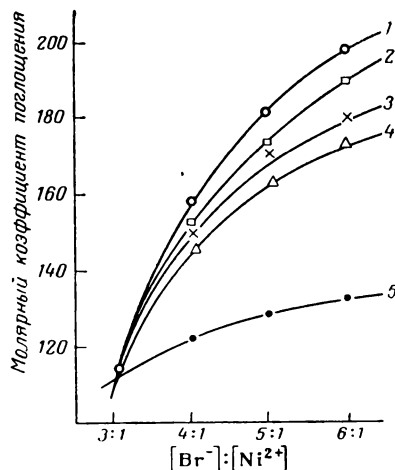
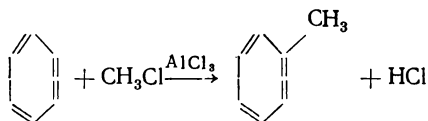


Рис. 12-9. Влияние размера катиона на образование  $\text{NiBr}_4^{2-}$  из  $\text{NiBr}_3^-$  в ацетоне [13]:

- 1 —  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ ; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+$ ;  
3 —  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+$ ;  
5 —  $\text{Li}^+$ .

$C_3H_7(C_8H_{17})_3N^+$ , т. е. интерпретация полученных результатов с позиций размера иона оказывается обоснованной.

Сольватационные эффекты необходимо учитывать также при изучении скоростей и механизмов химических реакций. В качестве примера такого влияния приведем реакцию Фриделя — Крафты



которая протекает чрезвычайно медленно в простых эфирах типа тетрагидрофурана. Было предложено много объяснений этому факту, однако, по-видимому, наиболее разумно приписать его комплексообразованию  $\text{AlCl}_3$  с эфиром, которое снижает каталитическое действие этого хлорида. Неважно, является ли это объяснение верным, просто этот пример наглядно демонстрирует влияние сольватационных эффектов.

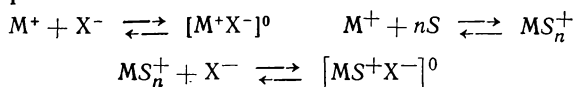
### Ионные пары

По концепции Бьеррума об образовании ионных пар растворитель ведет себя как диэлектрик между положительными и отрицательными ионами. В 1955 г. Винштейн [14] для объяснения скоростей различных органических реакций предположил возможность образования двух различных видов ионных пар: *контактных* и *сольватно-разделенных*. Как ясно из названия, контактные относятся к случаю, когда катион и анион находятся в непосредственном контакте, а сольватно-разделенные — когда между ионами находятся молекулы растворителя.

Косвенным путем, используя ультрафиолетовую спектроскопию, Гриффитс и Симонс [15] подтвердили существование двух типов ионных пар. Кроме того, они предположили возможность образования еще одного вида сольватно-разделенной ионной пары (*solvent — shared*). Различие между двумя типами сольватно-разделенных ионных пар они видели в разном числе молекул растворителя между противоионами.

Непосредственное обнаружение двух типов ионных пар, предположенных Винштейном, впервые было осуществлено Хоген-Эшом и Смидом [16] при изучении спектра поглощения в ультрафиолетовой области солей щелочных металлов с флуореном. Они заметили появление двух новых пиков на спектре, которые отнесли к образованию ионных пар. Как видно на рис. 12-10, этим пикам соответствуют длины волн 355 нм и 373 нм. Если соединение растворено в плохо сольватирующем растворителе, например в толуоле, в спектре обнаруживается только один пик при 355 нм, который принадлежит к полосе поглощения контактной ионной пары.

Можно рассматривать эти два типа ионных пар в плане степени сольватации катиона, считая, что в растворе существуют следующие равновесия:



Образование сольватно-разделенной ионной пары в большой степени зависит от двух факторов: основности растворителя и размера катиона. Важность первого фактора иллюстрируют дан-

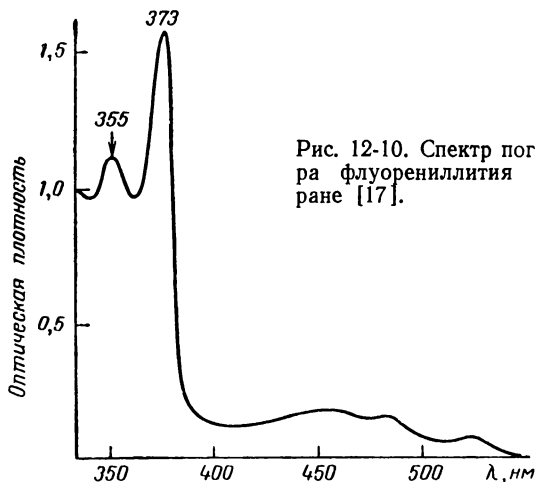


Рис. 12-10. Спектр поглощения раствора флуорениллития в тетрагидрофуране [17].

ные Хоген-Эша и Смида о появлении в толуоле только одной полосы поглощения при 355 нм. В случае тетрагидрофурана, являющегося основным растворителем, эти авторы обнаружили для флуорениллития две полосы поглощения, причем преобладающей формой была сольватно-разделенная ионная пара. Это отчетливо видно из рис. 12-11, на котором изображены относительные интенсивности двух пиков для флуорениллития в трех растворителях: диоксане, тетрагидрофуране (ТГФ) и 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ). Содержание сольватно-разделенных ионных пар меняется от нуля в диоксане до 100% в ДМЭ. Этот порядок соответствует основности растворителя, так как диоксан является наименее основным, а ДМЭ — наиболее основным из этих растворителей.

Что касается влияния размера катиона, то нужно иметь в виду, что электрическое поле, окружающее небольшой ион, сильнее, чем окружающее крупный ион с тем же зарядом. Соответственно небольшой ион будет удерживать молекулы растворителя сильнее, чем большой ион. Это подтверждается исследованиями Смида, обнаружившего в растворе флуорениллития в тетрагидрофуране примерно 75% сольватно-разделенных ионных пар и только 5% таких пар в аналогичном растворе натриевых солей [17].

Если представить себе сольватно-разделенную ионную пару как пару ионов, состоящих из аниона и сольватированного катиона, то равновесие  $M^+ + nS \rightleftharpoons MS_n^+$  будет определять относительные концентрации двух типов ионных пар. В то же время нужно допустить, что одна или, возможно, две молекулы растворителя могут быть связаны с катионом контактной ионной пары, располагаясь соответствующим образом около катиона. Таким образом, может оказаться, что степень сольватации катиона будет определять распределение контактных и сольватно-разделенных растворителем ионных пар в растворе. Ион лития, имеющий высо-

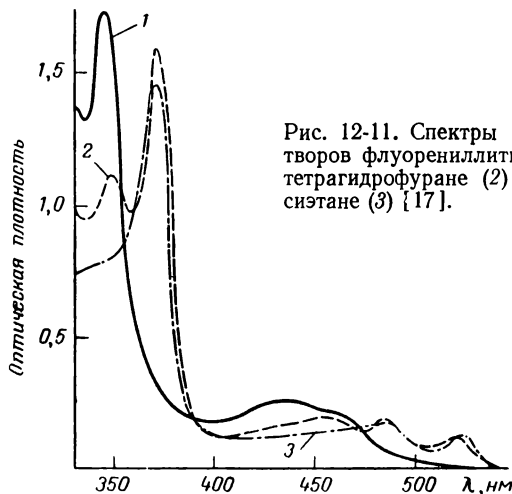


Рис. 12-11. Спектры поглощения растворов флуорениллития в диоксане (1), тетрагидрофуране (2) и в 1,2-диметоксизтане (3) [17].

кий ионный потенциал, должен образовывать главным образом сольватно-разделенные ионные пары даже в растворителях с низкой основностью. По мере повышения размеров катиона у щелочных металлов должна соответственно уменьшаться тенденция к образованию сольватно-разделенных ионных пар и соответственно увеличиваться тенденция к образованию контактных ионных пар.

### Дифференцирующие растворители

В гл. 9 отмечалось, что из-за нивелирующего эффекта невозможно определить силу сильной кислоты в водной среде. Высокая основность молекул воды обуславливает очень большое значение константы равновесия реакции  $HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$ , т. е. она проходит до конца, и можно считать что сила кислоты  $HX$  нивелирована до уровня силы иона гидроксония. В растворителе с большей основностью взаимодействие с кислотой будет еще более ярко выражено, т. е. кислота, являющаяся в водном растворе слабой, в этих растворителях будет сильно диссоциирована.

В качестве дифференцирующего растворителя для кислот, проявляющих в водном растворе свойства сильных, нужно применять кислотные растворители. Основность таких растворителей низка, поэтому они могут конкурировать с анионом кислоты за протон и равновесие реакции  $HX + S \rightleftharpoons HS^+ + X^-$  (где  $S$  — растворитель) смещено вправо не полностью, т. е. возможна оценка степени диссоциации кислоты. Исследуя электропроводность растворов в безводной уксусной кислоте, Кольтгофф и Уиллман [18] установили следующий порядок силы кислот:  $HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ .

Сравнительно недавно было показано, что достаточно основные растворители могут также вести себя как дифференцирующие для сильных кислот. Для подтверждения этого факта было проведено большое число исследований с этилендиамином [19]. Так как этилендиамин является более основным по сравнению с водой, высказанные выше аргументы не применимы в данном случае, и потому очевидно, что трактовка, основанная только на основности или кислотности растворителя, сама по себе не соответствует сути дела. Необходимо рассматривать по крайней мере два равновесия, только одно из которых относится к переносу протона. Получившийся в результате такого переноса сольватированный катион может образовать ионную пару с анионом. Если учесть, что диэлектрическая проницаемость этилендиамина всего лишь 12,5, образование ионных пар вполне правдоподобно. Таким образом, можно предположить, что



Весьма вероятно, что равновесие первой реакции, подобно диссоциации  $HX$  в воде, сильно смещено вправо. Однако электропроводность раствора обусловлена второй реакцией, поэтому и трактовка силы кислоты должна основываться на второй реакции. Те же аргументы применимы для растворов в безводной уксусной кислоте, диэлектрическая проницаемость которой равна 6,13. Если такой подход верен, то возникает вопрос, является ли устойчивость ионной пары мерой кислотности. В водной среде ( $\epsilon \approx 80$ ) ассоциация ионов пренебрежимо мала и играет роль лишь перенос протона. Следовательно, когда мы говорим о кислотности в воде и в растворителе с малой  $\epsilon$ , речь, по-видимому, идет о совершенно различных вещах, по крайней мере для основных растворителей. По-видимому, трактовка силы кислоты зависит от того, будет ли относительное сродство аниона кислоты к протону того же порядка, что и электростатическое притяжение аниона к сольватированному протону.

Если у кислотного растворителя малая диэлектрическая проницаемость, то, по всей вероятности, константы равновесия обеих реакций соизмеримы. Поэтому, если можно оценить константу равновесия образования ионной пары, то на основании этой величины можно оценить и константу равновесия переноса

протона. Именно так были определены [20] значения  $pK$  различных кислот и солей в растворе безводной уксусной кислоты. Однако эти значения зависят от обоснованности предложенной модели ионной ассоциации, которая может быть и неверной.

### Числа сольватации (степень сольватации)

Как уже отмечалось, ион в растворе сольватирован, однако природа и число сольватации\* изучены еще недостаточно хорошо. Поскольку обычно применяемые растворители являются, как правило, основными, вполне разумно принять, что в первую очередь происходит сольватация катиона. Электрическое поле сильнее вокруг малого иона, чем вокруг большого с тем же зарядом, поэтому степень сольватации больше у малого иона. Это представление возникло на основе большого числа косвенных наблюдений, таких, как, например, упомянутые выше исследования Гриффитса и Скэрроу.

Сущность проблемы определения чисел сольватации рассмотрим на примере иона  $Na^+$  в воде. Предположим, нам известен способ контроля за первым сольватным слоем катиона. Если система находится в состоянии равновесия, то для определения степени сольватации желательнее менять соотношение концентраций растворителя и соли. Так как вода представляет собой, с одной стороны, растворитель, а с другой — координирующийся лиганд, исследование можно проводить только применяя растворы с большой концентрацией соли. Помимо того, что для таких растворов будут характерны сильные ион-ионные взаимодействия, эти растворы будут слишком разбавленными, поскольку трудно достичь таких концентраций, когда молярное соотношение было бы 1:1 или 1:2. А именно такие растворы необходимы для исследования.

Если обратимся к спектральным свойствам, то столкнемся с другой проблемой. Спектр закомплексованных молекул растворителя отличается от спектра незакомплексованных, но большое количество последних по сравнению с первыми обычно маскирует полосы закомплексованного растворителя.

Чтобы избежать трудности в работе с координирующим растворителем, Кебарль и Хогг [21] разработали способ изучения комплексобразования ионов в газовой фазе. В этом случае комплексобразующие молекулы можно добавлять в некотором молярном отношении к катиону. Используя масс-спектрометрический метод анализа, они показали, что первый сольватный слой у иона  $NH_4^+$  состоит из четырех молекул аммиака. Однако в то же время были обнаружены кластеры, состоящие по крайней мере из 20

---

\* Принято считать, что вокруг иона в растворителе расположены два сольватных слоя. *Числом сольватации* данного иона называется число молекул растворителя в первом сольватном слое. (Прим. ред.)



молекул аммиака. За исключением четырех, все остальные находятся во втором и, возможно, более далеких сольватных слоях. Такого типа исследования являются весьма перспективными, но экспериментальные трудности еще очень значительны.

Много исследований было проведено и с некоординирующими растворителями, такими, как бензол. Здесь, видимо, нужен совсем другой подход к решению проблемы, суть которого состоит в том, что к таким растворителям добавляют в желаемом отношении координирующие частицы и затем изучают, каким образом некоординирующие растворители изменяют их свойства. Основная трудность состоит в необходимости использования солей только с большими катионами, так как очень немногие соли растворимы в неполярных растворителях. [Исключением являются соли тетраалкиламмония типа  $N(\text{изо-амил})_4 \text{NO}_3$ , которые использовали Фуосс и Краус в их классическом исследовании ионной ассоциации.] При изучении взаимодействия ион—растворитель это ограничение вызывает серьезные затруднения.

Исключением являются также натриевые соли тетраалкилалюминия, такие, как  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ . Хотя эти соли пирофорны и потому требуют применения инертной атмосферы, зато они растворимы во многих неводных растворителях. Те соли, в которых размер алкильной группы сравним с размером бутильной, растворимы в насыщенных углеводородах. Последние как растворители имеют особо важное значение. Инертность ароматических растворителей весьма сомнительна, но насыщенные углеводороды в основном не взаимодействуют с ионами, т. е. их можно рассматривать только как среду, в которой распределены ионы или ассоциаты из ионов.

Соль  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  представляет собой электролит с малым катионом. К раствору ее в инертном растворителе можно добавлять комплексообразующие частицы и изучать их влияние на ионы. Использовать в качестве таких частиц многие обычные растворители, такие, как вода и различные спирты, нецелесообразно из-за высокой реакционной способности. Вместе с тем большое число разнообразных основных растворителей все же пригодно для изучения.

Комплексообразование иона натрия с молекулами тетрагидрофурана иллюстрирует рис. 12-12, где показан химический

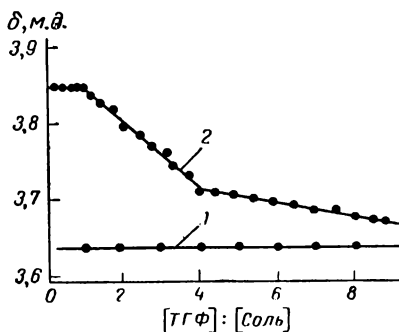


Рис. 12-12. Зависимость химических сдвигов  $\delta$  в спектре ЯМР тетрагидрофурана от соотношения  $[\text{ТГФ}]:[\text{соль}]$  при концентрации соли в циклогексане 0,265 моль/л [32]:

1 — ТГФ в циклогексане; 2 — ТГФ +  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  в циклогексане.

сдвиг в спектре ЯМР атома водорода, соседнего с атомом кислорода в молекуле тетрагидрофурана, после добавления небольшого количества последнего к раствору  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  в циклогексане. Некоторое время по мере добавления тетрагидрофурана нет заметного сдвига, пока отношение растворителя к соли не достигнет 1 : 1. Это означает, что все молекулы тетрагидрофурана имеют одинаковое окружение вплоть до отношения 1 : 1, что разумно объяснить образованием прочного комплекса с ионами натрия. Следующие три молекулы тетрагидрофурана связываются значительно менее прочно. Это можно приписать существованию равновесия между ионами натрия, в координационной сфере которых имеется одна молекула ТГФ, и тремя молекулами тетрагидрофурана.

Можно ожидать, что из-за малого размера ион лития будет иметь меньшее число сольватации, чем ион натрия, но координированные молекулы растворителя должны удерживаться более прочно. Используя флуорениллитий, Диксон, Гуиннер и Лини [22] показали, что в первом сольватном слое иона лития содержатся три молекулы тетрагидрофурана. По исследованиям Хоген-Эша и Смида флуорениллитий, растворенный в тетрагидрофуране, примерно на 80% состоит из сольватно-разделенных ионных пар, в то время как флуоренилнатрий их содержит только 5% при той же температуре. Это означает, что устойчивость комплекса лития значительно выше, чем соответствующего комплекса натрия. Это находится в согласии с ожидаемым, но за исключением этих исследований фактически нет данных, посвященных этому вопросу.

### Электропроводность

Электропроводность раствора соли весьма существенно зависит от природы растворителя. На рис. 12-8 приведены кривые электропроводности для воды и диоксана как предельных случаев. Поскольку диэлектрическая проницаемость увеличивается от 2,2 для диоксана до 78,5 для воды, соответственно увеличивается и электропроводность. Несмотря на явную связь между электропроводностью и диэлектрической проницаемостью растворителя, сольватация, по-видимому, также оказывает влияние на электропроводность.

Очень трудно поставить эксперимент таким образом, чтобы разделить эти два эффекта. Но исследования электропроводности растворов  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  в смесях циклогексана и тетрагидрофурана дают указание на относительный вклад этих двух факторов. Выше отмечалось, что  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  растворим в насыщенных углеводородах и электропроводность в этих растворителях является ионной. Исследование с помощью ЯМР показало, что комплекс, образованный ионом натрия и молекулами тетрагидрофурана, содержит в первом сольватном слое четыре

молекулы этого растворителя. Кривые электропроводности для растворов  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  в циклогексане при постепенном добавлении тетрагидрофурана имеют вид, изображенный на рис. 12-13. Было обнаружено, что электропроводность растворов увеличивается до тех пор, пока не образуется комплекс состава 1:1. Затем наблюдается горизонтальный участок кривой и потом электропроводность резко возрастает после соотношения чуть большего 2:1. Если принять, что прочно связанные молекулы тетрагидрофурана не влияют на диэлектрическую проницаемость растворителя, то последняя не изменяется на горизонтальном участке кривой и тогда увеличение электропроводности следует отнести только к взаимодействию ион—растворитель. Добавление последующих молекул тетрагидрофурана к раствору, менее прочно связанных с ионами Na, будет вызывать увеличение диэлектрической проницаемости. При  $25^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость циклогексана равна 2,5, а тетрагидрофурана — 7,39. Таким образом, видно, что главное изменение электропроводности обусловлено изменением диэлектрической проницаемости. Конечно, возрастание электропроводности в 140 раз нельзя принять как количественную меру различия этих двух эффектов, поскольку и другие факторы, такие, как вязкость и размер иона, могут оказать влияние. И все же ведущую роль нужно, по-видимому, приписать диэлектрической проницаемости растворителя. Лишь для реакций, зависящих от наличия ионов в растворе, взаимодействие ион—растворитель играет важную роль.

Качественную интерпретацию этих результатов можно провести также с позиций размера иона. В растворе с диэлектрической проницаемостью, аналогичной циклогексану, ионы преимущественно находятся в виде ионных пар, причем в циклогексане это будут контактные ионные пары. Однако при добавлении тетрагидрофурана комплексообразование с ионом натрия обусловит увеличение эффективного размера катиона и соответственно уменьшение плотности заряда. Это приведет к ослаблению связи в ионной паре и вследствие этого к увеличению числа частиц в растворе, обуславливающих электропроводность.

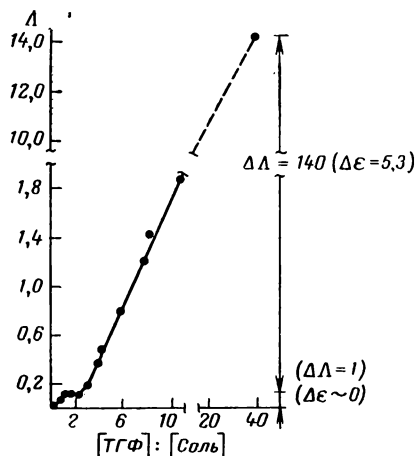


Рис. 12-13. Влияние тетрагидрофурана на электропроводность 0,264 М раствора  $\text{NaAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  в циклогексане [33].

## ЭФФЕКТ СРЕДЫ

Взаимодействия ион—растворитель и ион—ион меняются в широких пределах при переходе от одного растворителя к другому. Качественно можно предсказать, в каком направлении будут изменяться некоторые свойства растворенного вещества при изменении диэлектрической проницаемости растворителя. Например, можно ожидать, что константа ионизации слабой кислоты будет уменьшаться при уменьшении  $\epsilon$  растворителя. Это подтверждается на примере константы ионизации уксусной кислоты в воде и безводном этаноле. В воде ( $\epsilon = 78,5$ ) константа ионизации уксусной кислоты равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$ , а в этаноле ( $\epsilon = 24,2$ ) она уменьшается до  $2 \cdot 10^{-11}$ .

Для количественной оценки поведения веществ в неводных системах необходимо рассмотреть более подробно взаимодействие ион—ион и ион—растворитель.

Взаимодействие данного иона с определенным растворителем безусловно будет отличаться от взаимодействия того же самого иона с другим растворителем. Однако оно не будет зависеть от концентрации растворенного вещества, так как не включает взаимодействия ион—ион. Различие в энергии сольватации иона двумя разными растворителями можно рассматривать как меру энергии, затрачиваемой на перенос иона из бесконечно разбавленного раствора в одном растворителе в бесконечно разбавленный раствор в другом. Эта разница в свойствах растворителя называется *первичным эффектом среды*.

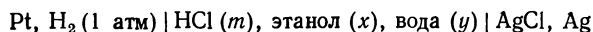
*Вторичный эффект среды* обусловлен различием взаимодействия ион—ион в разных растворителях, что в первую очередь определяется диэлектрической проницаемостью растворителя. Вторичный эффект среды, конечно, будет зависеть от концентрации растворенного вещества. Перенос растворенного вещества конечной концентрации в одном растворителе к конечной концентрации в другом растворителе можно разбить на три стадии: 1) перенос растворенного вещества из раствора с конечной концентрацией в бесконечно разбавленный раствор в первом растворителе; 2) перенос растворенного вещества из бесконечно разбавленного раствора в первом растворителе в такой же во втором растворителе; 3) перенос растворенного вещества из бесконечно разбавленного раствора в раствор с конечной концентрацией во втором растворителе.

*Полный эффект среды* будет равен сумме первичного и вторичного эффектов.

### Первичный эффект среды

Чтобы дать общее термодинамическое объяснение эффектов среды, надо рассмотреть перенос сильной кислоты, такой, как HCl (с моляльной концентрацией  $m$ ), в водной среде в среду сме-

шанного растворителя, такого, как этанол—вода. Изучение этого процесса может быть выполнено с помощью гальванической ячейки без жидкостного соединения типа



в которой мольную долю этанола можно изменять от 0 до 1. Если мольная доля этанола равна нулю, то получится обычная водная ячейка



и ее э. д. с. может быть выражена так:

$$E = E_m^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} m \quad (12-26)$$

Уравнение (12-26) иногда записывают [9] в следующем виде:

$${}^b E = {}^b E_m^\circ - \frac{2RT}{F} \ln {}^b \gamma_{\pm} m \quad (12-27)$$

Верхний индекс «в» указывает, что измерение сделано в водном растворе; нижний индекс «в» указывает, что коэффициент активности в воде при бесконечном разбавлении равен единице.

Очевидно, э. д. с. в стандартном состоянии будет равна

$${}^b E_m^\circ = \lim_{m \rightarrow 0} \left( {}^b E + \frac{2RT}{F} \ln m \right) \quad (12-28)$$

Член  $\ln {}^b \gamma_{\pm}$  отпадает, так как при  $m \rightarrow 0$  коэффициент активности приближается к единице.

Если теперь взять смешанный растворитель этанол—вода, то окажется, что для определения стандартного состояния существуют два пути. Во-первых, можно рассматривать смешанный растворитель так же, как чистый растворитель, т. е. выразить э. д. с. формулой

$${}^s E = {}^s E_m^\circ - \frac{2RT}{F} \ln {}^s \gamma_{\pm} m \quad (12-29)$$

В этом случае обозначения указывают, что измерения сделаны в растворителе *s* и коэффициент активности сравнивается с единицей при бесконечном разбавлении в данном растворителе.

Таким образом, растворитель рассматривают так, как если бы он был не смесью, а чистым растворителем, и выражение стандартного состояния будет иметь тот же вид, как и для чисто водного раствора, а именно

$${}^s E_m^\circ = \lim_{m \rightarrow 0} \left( {}^s E + \frac{2RT}{F} \ln m \right) \quad (12-30)$$

Во-вторых, можно рассматривать растворитель как все еще водный раствор, к которому прибавлена определенная часть этанола. В этом случае можно сохранить стандартное состояние для чистой воды и представить э. д. с. так:

$${}^b E = {}^b E_m^\circ - \frac{2RT}{F} \ln {}^b \gamma_{\pm} m \quad (12-31)$$

Поскольку коэффициент активности сравним с единицей при бесконечном разбавлении в чистой воде, величина  ${}^s\gamma_{\pm}$  не приближается к единице, когда  $m \rightarrow 0$  в смешанном растворителе. Следовательно, выражение э. д. с. для стандартного состояния будет иметь вид

$${}^bE_m^{\circ} = \lim_{m \rightarrow 0} \left( {}^sE + \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} \ln {}^s\gamma_{\pm} \right) \quad (12-32)$$

Если теперь составить разность между э. д. с. для стандартного состояния в воде и в смешанном растворителе, то получим

$${}^bE_m^{\circ} - {}^sE_m^{\circ} = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{2RT}{F} \ln {}^s\gamma_{\pm} \right) \quad (12-33)$$

Так как в обоих случаях рассматривается та же самая ячейка с той только разницей, что стандартное состояние определяется произвольно, величины  ${}^sE_m$  (определяемая на опыте э. д. с.) и  $\ln m$  выпадают. Поэтому коэффициент активности HCl при бесконечном разбавлении в смешанном растворителе по-прежнему сравнивается с единицей при бесконечном разбавлении в воде. При бесконечном разбавлении ни в каком растворителе нет взаимодействия ион—ион, следовательно, таким путем измеряется эффект перемещения пары ионов из одного растворителя в другой, если есть только взаимодействие ион — растворитель. Таким образом, это термодинамическое выражение относится к первичному эффекту среды.

### Вторичный эффект среды

Вторичный эффект среды может быть определен из полного эффекта среды путем вычитания из него первичного эффекта среды. Полный эффект среды получается при переносе электролита конечной концентрации в одном растворителе к такой же концентрации в другом растворителе. Термодинамическое выражение для полного эффекта среды может быть получено при объединении водной ячейки и ячейки со смешанным растворителем:

Ag, AgCl | HCl ( $m$ ), вода | Pt, H<sub>2</sub> (1 атм) | HCl ( $m$ ), этанол ( $x$ ), вода ( $y$ ) | AgCl, Ag

Реакция в ячейке будет заключаться в переходе HCl из одного растворителя в другой; если при этом моляльность HCl будет одинакова в обоих растворителях, то э. д. с. ячейки будет равна

$${}^sE - {}^bE = {}^sE_m^{\circ} - {}^bE_m^{\circ} - \frac{2RT}{F} (\ln {}^s\gamma_{\pm} - \ln {}^b\gamma_{\pm}) \quad (12-34)$$

Это выражение — разность э. д. с. ячеек, в которых концентрации электролита одинаковы. Так как концентрации одинаковы, энергетический эффект обусловлен разными степенями неидеальности этих систем и разным взаимодействием ион — растворитель. Уравнению (12-34) можно придать более удобную форму, исполь-

зую различные стандартные состояния. Выражая э. д. с. ячейки со смешанным растворителем уравнением (12-31), можно разность э. д. с. выразить как

$${}^sE - {}^bE = -\frac{2RT}{F} (\ln {}^s\gamma_{\pm} - \ln {}^b\gamma_{\pm}) \quad (12-35)$$

Если это выражение вместе с уравнением (12-33) подставить в уравнение (12-34), то получим

$$\begin{aligned} -\frac{2RT}{F} (\ln {}^s\gamma_{\pm} - \ln {}^b\gamma_{\pm}) &= -\lim_{m \rightarrow 0} \frac{2RT}{F} \ln {}^s\gamma_{\pm} - \\ &- \frac{2RT}{F} (\ln {}^s\gamma_{\pm} - \ln {}^b\gamma_{\pm}) \end{aligned} \quad (12-36)$$

или после преобразования

$$\ln \frac{{}^s\gamma_{\pm}}{{}^b\gamma_{\pm}} = \lim_{m \rightarrow 0} \ln {}^s\gamma_{\pm} + \ln \frac{{}^s\gamma_{\pm}}{{}^b\gamma_{\pm}} \quad (12-37)$$

Левая часть уравнения выражает полный эффект среды и является мерой обоих взаимодействий: ион — ион и ион — растворитель в соответствующих растворителях. Точнее, эта величина выражает возникающий энергетический эффект при перемещении растворенного вещества конечной концентрации в одном растворителе к такой же концентрации в другом. Первый член правой части уравнения обозначает первичный эффект среды. Второй член есть мера относительной неидеальности систем с разными растворителями при определенной концентрации растворенного вещества. Это значит, что  ${}^s\gamma_{\pm}$  — коэффициент активности растворенного вещества, измеренный для некоторой концентрации в растворителе  $s$  по сравнению с единицей при бесконечном разбавлении в том же растворителе. Поэтому, если допустить, что при бесконечном разбавлении в растворителе взаимодействие ион — ион равно нулю, то  ${}^s\gamma_{\pm}$  будет равен единице и неидеальность при бесконечном разбавлении в растворителе  $s$ , выражаемая величиной  $\ln {}^s\gamma_{\pm}$ , будет соответственно равна нулю. Следовательно, при некоторой конечной концентрации величина  ${}^s\gamma_{\pm}$  будет мерой неидеальности раствора, обусловленной взаимодействием ион — ион в растворителе  $s$ , а величина  ${}^b\gamma_{\pm}$  выражает то же самое для воды как растворителя. Поэтому вторичный эффект среды является мерой различия взаимодействия ион — ион в двух растворителях.

Эффект среды в растворах можно определить термодинамически, если найти на опыте коэффициенты активности. Однако еще больший интерес представляют вычисление эффектов среды и определение их влияния на свойства раствора по механизму процесса. Механизм процесса можно представить, используя уравнение Борна и теорию Дебая—Хюккеля.

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для полного исследования системы растворенное вещество — растворитель необходимо определить ряд электродных потенциалов при стандартных состояниях. Это представляет практический интерес для определения различных термодинамических величин, таких, как произведение растворимости, константы ионизации и коэффициенты активности. В теоретическом отношении электродные потенциалы в неводных растворителях имели большое значение для развития теории Дебая—Хюккеля и других моделей процесса растворения.

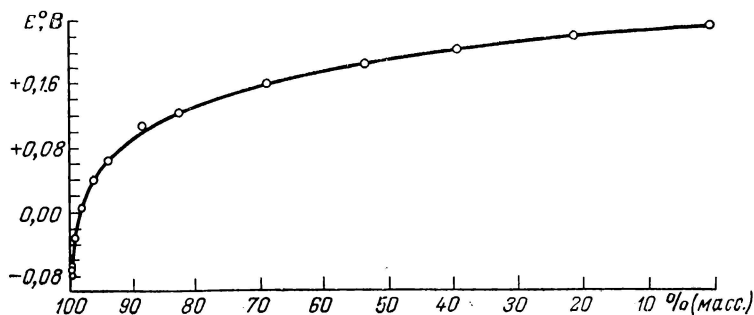
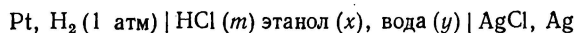


Рис. 12-14. Зависимость  $E^\circ$  хлорсеребряного электрода ячейки  $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl} (m), \text{этанол} (x), \text{вода} (y) | \text{AgCl}, \text{Ag}$  от содержания этанола в смеси [23].

Экспериментальное определение стандартных электродных потенциалов в неводной среде чрезвычайно затруднено в основном по следующим двум причинам. Первая из них — чистота растворителя. Многие неводные растворители, например гексан, чрезвычайно гигроскопичны, а малейшие примеси воды влияют на э. д. с. и вызывают значительные экспериментальные ошибки. На рис. 12-14 отчетливо показано влияние следовых количеств воды на э. д. с. ячейки с электродным потенциалом  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в системе



где  $x$  и  $y$  — концентрации этанола и воды соответственно.

Было показано [23], что влияние воды на э. д. с. этой ячейки можно охарактеризовать формулой

$$E_{(m \text{ H}_2\text{O})} - E_{(m \text{ H}_2\text{O}=0)} = S \sqrt{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (12-38)$$

При концентрации  $\text{HCl}$   $0,002195 \text{ м}$   $S = 0,077$ . Как было отмечено Стрехловым [24], это означает, что при точности измерения величины  $E^\circ$  в  $0,1 \text{ мВ}$  для ячейки в безводном этаноле моляльная концентрация воды должна быть меньше  $2 \cdot 10^{-6}$ .



Помимо ошибок, вызванных загрязнением водой, могут возникнуть ошибки и в результате реакции растворителя с электродами, воздухом и электролитом. Иногда растворитель сам по себе неустойчив.

Кроме перечисленных выше причин — чистоты и неустойчивости растворителя — различные значения электродного потенциала для стандартного состояния могут быть обусловлены различными способами экстраполяции. В гл. 8 был использован строго эмпирический метод экстраполяции. Хотя этот метод и пригоден для иллюстративных целей, все же в настоящее время при точных определениях его не применяют даже для водных систем. Для определения стандартных электродных потенциалов сейчас используют значения коэффициентов активности, вычисленные по теории Дебая—Хюккеля, которая, как предполагают, справедлива в области низких концентраций. Полученные таким образом коэффициенты активности подставляют затем в уравнение Нернста, которое записывают в следующем виде:

$$\frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = E^{\circ} - \left( E + \frac{2RT}{F} \ln m \right) \quad (12-39)$$

Подставляя в него выражение

$$-\ln \gamma_{\pm} = \frac{A' \sqrt{m}}{1 + \beta' a_0 \sqrt{m}} \quad (12-40)$$

полученное по теории Дебая—Хюккеля (где  $A'$  и  $\beta'$  — постоянные величины, зависящие от температуры и растворителя;  $a_0$  — размер иона), и умножая на  $(1 + \beta' a_0 \sqrt{m})$ , имеем

$$\begin{aligned} E + \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} A' \sqrt{m} &= E^{\circ} - \\ - \left( E + \frac{2RT}{F} \ln m - E^{\circ} \right) \beta' a_0 \sqrt{m} \end{aligned} \quad (12-41)$$

Если обозначить

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E'$$

то уравнение примет вид

$$E' - \frac{2RT}{F} A' \sqrt{m} = E^{\circ} - (E' - E^{\circ}) \beta' a_0 \sqrt{m} \quad (12-42)$$

Если на оси ординат откладывать значения  $[E' - (2RT/F) \times A' \sqrt{m}]$ , а на оси абсцисс  $(E' - E^{\circ}) \sqrt{m}$ , то получится прямая линия с наклоном, равным произведению  $\beta' a_0$ ; пересечение этой прямой с осью ординат дает приближенное значение  $E^{\circ}$ . Очевидно, что здесь требуется применение метода последовательных приближений, поскольку значение  $E^{\circ}$  мы получаем, используя откладываемую по оси ординат функцию, в которую входит  $E_0$ . Следовательно, нужно взять любое приближенное значение  $E_0$ , провести экстраполяцию для получения нового значения  $E^{\circ}$ , его

снова подставить в функцию и провести рекстраполяцию и так продолжать до тех пор, пока не будет полного совпадения результатов. Этот метод использован Брауном и Мак-Иннесом [25] и представляет собой наглядный пример применения теории Дебая—Хюккеля для определения стандартного электродного потенциала.

Для растворителей с малой диэлектрической проницаемостью теория Дебая—Хюккеля не применима, поэтому были предложены два подхода к решению проблемы. Первый из них является простым расширением метода Брауна—Мак-Иннеса при использовании усовершенствованной теории Дебая—Хюккеля, развитой Гронволлом, Ла Мером и Сэндведом. Более подходящим методом оценки стандартного электродного потенциала в растворителе с малой диэлектрической проницаемостью является, по-видимому, способ, учитывающий влияние ионной ассоциации [26] с помощью уравнения Нернста в виде

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \alpha m \gamma_\alpha \quad (12-43)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации кислоты;  $\gamma_\alpha$  — коэффициент активности кислоты как сильного электролита при ионной концентрации  $\alpha m$ .

Уравнение можно привести к следующему виду:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \alpha m \gamma_\alpha = E^\circ$$

Поскольку  $E^\circ$  — постоянная величина, кривая зависимости левой части уравнения от моляльности должна быть прямой линией, параллельной оси абсцисс, для области, в которой уравнение имеет смысл, и точка пересечения при бесконечном разбавлении должна дать  $E^\circ$ .

Здесь трудности связаны с необходимостью знать  $\alpha$  и  $\gamma_\alpha$ . Эти величины могут быть определены при использовании усовершенствованной теории Дебая—Хюккеля и выражения

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[ -\frac{K}{\gamma_\alpha^2 m} + \left( \frac{K^2}{\gamma_\alpha^4 m^2} + \frac{4K}{\gamma_\alpha^2 m} \right)^{1/2} \right] \quad (12-44)$$

которое можно получить из формулы для константы диссоциации кислоты. Здесь  $K$  — термодинамическая константа диссоциации кислоты в данном растворителе; она, конечно, должна быть известной.

Как видно,  $\alpha$  и  $\gamma_\alpha$  зависят одна от другой, поэтому необходимо использование метода последовательных приближений. Сначала обычно находят приближение первого порядка для  $\gamma_\alpha$  по усовершенствованной теории Дебая—Хюккеля с использованием параметра, включающего размеры иона. Затем оценивают  $\alpha$  по уравнению (12-44). Полученное значение  $\alpha$  используют для повторного вычисления по усовершенствованному выражению Дебая—Хюккеля, но теперь уже с новым значением концентрации  $\alpha m$ . Метод

последовательных приближений применяют до тех пор, пока не получатся значения  $\alpha$  и  $\gamma_\alpha$ , отвечающие данному значению  $a_0$ . Эти значения используют затем при экстраполяции для получения  $E^\circ$ . Аналогичную процедуру проводят для различных значений размеров иона до тех пор, пока не получится прямая, параллельная оси абсцисс, соответствующая бесконечному разбавлению. Таким образом, одновременно определяют размер иона и стандартный электродный потенциал.

Все эти методы, за исключением прямой экстраполяции, зависят от теоретической предпосылки, поскольку заранее предполагается, что выбранная теория имеет силу в той области, к которой ее применяют. Среди перечисленных выше теоретических подходов наиболее правильные результаты о поведении ионов в растворителе с малой диэлектрической проницаемостью получаются по методу, постулирующему образование ионных пар, при использовании усовершенствованной теории Дебая—Хюккеля.

### Вычисление стандартного электродного потенциала по уравнению Борна

В гл. 8 было показано, что по циклу Борна—Габера, предположив многостадийность электродной реакции, можно вычислить энергию каждой из стадий. Если пренебречь в таком расчете энтропийными членами, то от растворителя к растворителю будет изменяться только энергия сольватации. Если эта величина известна, то в первом приближении можно найти значения электродного потенциала. Однако для неводных сред энергии сольватации фактически еще не определены.

В качестве альтернативного подхода служит расчет стандартного электродного потенциала с помощью эффекта среды. Так как стандартная э. д. с. ячейки определяется лишь по взаимодействию ион—растворитель, необходимо учитывать только первичный эффект среды. Расчет этого эффекта можно сделать по уравнению Борна, хотя и есть некоторые сомнения в его пригодности. Энергию, необходимую для переноса иона радиуса  $r$  из раствора с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$  в другой растворитель с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , можно определить по формуле

$$A = \frac{e^2}{2r} \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \quad (12-45)$$

Приняв это же уравнение для моля одно-однозарядного электролита с радиусами катиона и аниона соответственно  $a_1$  и  $a_2$ , получим

$$A = -\frac{Ne^2}{2} \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad (12-46)$$

Если это выражение для первичного эффекта среды подставить в уравнение (12-33), то найдем

$${}^bE_m^\circ - {}^sE_m^\circ = \frac{Ne^2}{2F} \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad (12-47)$$

Из этого выражения следует, что если ионные радиусы не будут изменяться при переходе от одного растворителя к другому, величина  $E^\circ$  должна линейно зависеть от диэлектрической проницаемости. В действительности, однако, этого не наблюдается. Можно найти несколько причин такого несоответствия; прежде всего, сомнительно постоянство ионных радиусов в различных растворителях; вероятно, нецелесообразно использование уравнения Борна. Главная трудность состоит в том, что не известно, какое из вычисленных значений  $E^\circ$  ближе всего к истинному. Поэтому проводить какие-либо сравнения трудно. Об этом свидетельствуют данные табл. 12-2.

### КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Известно, что ионная ассоциация, вызываемая понижением диэлектрической проницаемости растворителя, приводит к соответствующему уменьшению константы ионизации слабых кислот. Применяя уравнение Борна и термодинамические расчеты, можно в первом приближении рассчитать константы ионизации слабых кислот. Используя соотношение между э. д. с. для стандартных состояний [ур. (12-47)] и помня, что

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K \quad (12-48)$$

после подстановки и преобразования находим

$$\ln {}^bK - \ln {}^sK = \frac{Ne^2}{2RT} \left( \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad (12-49)$$

Получается уравнение, по которому можно было бы рассчитывать константу ионизации слабой кислоты в любом растворителе или смеси растворителей при условии, что для одного растворителя, например воды, значение ее известно. Однако, как обычно при расчетах по уравнению Борна, не следует ожидать особенно хороших результатов. В этом уравнении единственными переменными считают диэлектрические проницаемости растворителей, и при его выводе не учитывают факторы, о которых было сказано раньше, а также специфическое действие растворителя. Тем не менее по нему можно получить приближенные значения. В некоторых случаях вычисленные значения константы ионизации вполне соответствуют опытным, в других — не соответствуют. Так, если принять для константы ионизации уксусной кислоты в воде значение  $1,75 \cdot 10^{-5}$ , то в этаноле для нее получается  $1,8 \cdot 10^{-9}$ ; это большое расхождение по сравнению с экспериментально найденным значением  $2 \cdot 10^{-11}$ . В то же время для некоторых слабых кислот вычисленные значения хорошо совпадают с опытными (рис. 12-15).

Прямая на рисунке по значениям, вычисленным по уравнению Бёрна, для  $a_1 = 3,73 \text{ \AA}$  и  $a_2 = 1,2 \text{ \AA}$  (где  $a_1$  — радиус аниона,  $a_2$  — радиус водородного иона). Как видно, найденные на опыте значения группируются около прямой; однако видно и то, что полного совпадения результатов нет. Значения, приведенные на рис. 12-15, получены для систем со смешанными растворителями, в которых главной составной частью является вода. Интересно, что соответствие между теорией и опытом улучшается

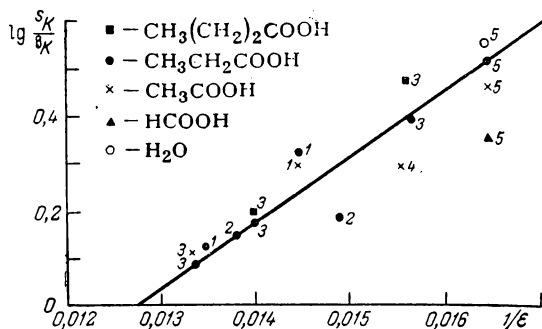


Рис. 12-15. Зависимость константы диссоциации слабых кислот от диэлектрической проницаемости растворителя ( $^B K$  — константа ионизации кислоты в воде): 1 — метанол—вода; 2 — этанол—вода; 3 — изопропанол—вода; 4 — глицерин—вода; 5 — диоксан—вода [9].

по мере увеличения содержания воды. Во всех подобных измерениях найдено, что хорошее совпадение между теорией и практикой получается, когда содержание воды настолько велико, что диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя становится больше 60.

### ИЗМЕРЕНИЕ pH В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

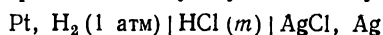
Нередко оказывается, что то или иное понятие, которым пользовались много лет, все же остается неясным. Понятие pH попадает в эту категорию. Казалось бы, что знакомое соотношение, данное Серенсеном в 1909 г.

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \quad (12-50)$$

совершенно удовлетворительно. К сожалению, в этом определении есть существенные недостатки. Основная трудность заключается в том, что, определяя pH посредством измерения э. д. с., устанавливают скорее изменение активности, а не концентрации. Имея это в виду, можно думать, что выявленная неточность устранилась, если определить pH как

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (12-51)$$

Мы будем пользоваться именно этим определением рН. Однако выражение (12-51) — не простое термодинамическое соотношение, как можно было бы считать. Трудность, которая здесь возникает, состоит в том, что никаким известным методом нельзя измерить активность ионов одного вида, т. е. величину  $a_{H^+}$ . Это станет ясно, если рассмотреть знакомую уже ячейку



Для данной ячейки э. д. с. можно определить по уравнению

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (12-52)$$

или в более простой форме

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 \quad (12-53)$$

Уравнение (12-53) показывает, что, измеряя э. д. с., можно определить среднюю ионную активность, а не активность отдельных ионов. Это верно по той простой причине, что не бывает окисления без восстановления, а э. д. с. ячейки есть результат обоих процессов, происходящих одновременно.

Теперь, когда ясны недостатки такого определения рН, необходимо решить, каким образом можно все-таки найти рН. Обычно рН измеряют, пользуясь гальванической ячейкой типа

$Pt, H_2 (1 \text{ атм}) | \text{раствор } x | \text{ насыщ. раствор } KCl | \text{ каломельный электрод сравнения}$

э. д. с. которой можно найти из соотношения

$$E = E^\circ - \frac{2,3026RT}{F} \lg a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} + E_j \quad (12-54)$$

где  $a_{Cl^-}$  — активность иона хлора в контакте с каломельным электродом;  $E_j$  — алгебраическая сумма всех контактных потенциалов.

Если принять, что активность иона хлора вблизи каломельного электрода постоянна и  $E^\circ$  для водородного электрода равен нулю, то уравнение (12-54) можно привести к следующему виду:

$$E = \left( E^\circ - \frac{2,3026RT}{F} \lg a_{Cl^-} \right) - \frac{2,3026}{F} \lg a_{H^+} + E_j \quad (12-55)$$

Если величину в скобках обозначить  $E^{\circ'}$ , то после преобразования уравнения получим выражение для рН:

$$pH = -\lg a_{H^+} = \frac{(E - E^{\circ'} - E_j) F}{2,3026RT} \quad (12-56)$$

Однако и по этой формуле нельзя с достаточной степенью точности определить рН, так как неизвестна  $a_{Cl^-}$ , а следовательно, и  $E^{\circ'}$  и  $E_j$ .

Были сделаны различные попытки обойти эти трудности, определяя рН с помощью термодинамических представлений, например:

$$\text{pH} = -\lg \gamma_{\pm} \cdot m_{\text{H}^+} \quad (12-57)$$

где  $\gamma_{\pm}$  — средний моляльный коэффициент активности.

Так как и  $\gamma_{\pm}$ , и моляльность иона водорода можно определить, рН системы будет иметь термодинамический смысл. Но это соотношение непригодно, если в растворе больше чем один однозарядный электролит или есть еще многозарядный электролит. На практике же чаще сталкиваются именно с этими условиями.

Чтобы определить шкалу рН, более целесообразно прибегнуть к выражению не через термодинамические представления. В поиске такого выражения существенную помощь оказывает тот факт, что главным назначением шкалы рН является определение относительных кислотности и щелочности системы. Таким образом, мы прежде всего заинтересованы в таком определении, которое позволило бы проводить измерение кислотности, даже если бы оно и не давало истинную активность ионов водорода. Попытаемся при этом построить шкалу рН, согласующуюся насколько возможно с термодинамическим определением. Учитывая последнее, обратимся вновь к уравнению (12-56). Когда разработаны методы определения рН стандартного раствора и измерена э. д. с. ячейки, неизвестной величиной в уравнении будет постоянная величина  $(E^{\circ'} + E_j)$ . Если даже принять, что эта величина может изменяться каким-либо образом с изменением рН, можно приготовить серию стандартных растворов с различными значениями рН. Наконец, можно даже отказаться от термодинамического соотношения и, в конце концов, найти способ измерения какого-либо свойства, связанного с кислотностью. В основном в настоящее время метод определения шкалы рН таковым и является.

При использовании стандартного раствора для определения рН уравнение (12-56) принимает вид

$$\text{pH}_{\text{ст}} = \frac{[E_{\text{ст}} - (E^{\circ'} + E_j)] F}{2,3026 RT} \quad (12-58)$$

Если допустить, что величина  $(E^{\circ'} + E_j)$  одинакова для неизвестного и для стандартного растворов, то, вычитая уравнение (12-58) из (12-56), получим выражение

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ст}} + \frac{(E - E_{\text{ст}}) F}{2,3026 RT} \quad (12-59)$$

Таким образом, если величина  $(E^{\circ'} + E_j)$  действительно остается постоянной в интересующей нас области, можно быть совершенно уверенным, что активности, определенные путем измерения рН, имеют термодинамическое значение, так же как и рН стандартного раствора. Однако величина  $(E^{\circ'} + E_j)$  обычно не остается

постоянной, и, кроме того, всегда вызывает сомнения правильность определения рН по раствору, взятому для сравнения. Это значит, что величина рН является только мерой относительной кислотности и, за редким исключением, лишена термодинамического смысла.

При определении рН в неводной среде, конечно, следует ожидать тех же трудностей, которые встречаются и для водной среды. В сущности, в самом понятии рН нет ничего, что ограничивало бы рН только водными системами, и тот же общий метод может быть применен и к неводной среде. Так, можно определять рН по уравнению (12-59), и, в принципе, получающаяся величина должна иметь такое же значение, как и для воды.

Шкале рН для неводных сред можно придать определенный смысл различными методами. Если имеют дело с протонным растворителем, то следовало бы построить ячейку с одним этим растворителем, чтобы кислотный характер был обусловлен только сольватированным протоном. Затем необходимо проделать тот же путь подбора стандартных растворов с известными значениями рН, как и для определения рН в водной среде.

Конечно, шкалу рН для неводной среды нельзя сравнивать со шкалой рН для водной среды, но это не так важно. Самые большие трудности возникают из-за того, что для неводной среды не удастся так удачно связать рН с термодинамической активностью иона водорода, как для водной. В особенности это очевидно для растворителей с малой диэлектрической проницаемостью, в которых наблюдается ассоциация ионов. Но если считают, что величина рН для водных систем не имеет термодинамического смысла, то нет основания ожидать, что для неводной среды будет иначе.

В другом способе определения рН в неводной среде используют ту же основную ячейку, которую применяли для водных растворов, включая каломельный электрод сравнения с водным раствором KCl. Если для данного растворителя применены водные стандартные растворы, то может быть получен ряд величин, которые дадут оценку «чему-то», что можно лишь смутно связать с кислотностью. Если система представляет собой смешанный растворитель, содержащий воду или водоподобный растворитель, то о системе можно узнать достаточно, чтобы связать полученные величины с величинами концентрации водородных ионов посредством калибровочной кривой. Однако вследствие того, что значение потенциала в месте контакта жидкостей (диффузионного потенциала) меняется от растворителя к растворителю, очевидно, что нельзя сравнивать рН в одном растворителе с рН в другом. Например, если рН-метр дал показание 5,0 для определенного раствора в смеси этанол—вода и то же самое показание для раствора в смеси метанол—вода, причем в обоих случаях был применен один и тот же стандартный раствор, нельзя делать вывод, что в обоих растворах активность водородного иона одинакова. На самом деле между ними не будет



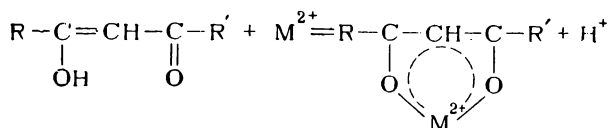
никакого сходства, прежде всего потому, что на границе между растворителем этанол—вода и насыщенным водным раствором KCl каломельного электрода и на границе между растворителем метанол—вода и водным раствором KCl будут совсем разные потенциалы.

До сих пор еще не установлены шкалы рН, пригодные для неводных сред, а казалось бы, что такие шкалы возможны хотя бы для водоподобных растворителей. Так же, как и для водных растворов, необходимо, чтобы величина  $(E^{\circ'} + E_f)$  была одной и той же и для стандартного, и для исследуемого растворов. Это будет иметь место в случае постоянства состава растворителя и малой концентрации растворенного вещества. Если можно допустить, что величина  $(E^{\circ'} + E_f)$  остается постоянной, то дело за приготовлением стандартных растворов.

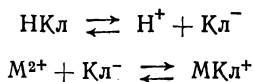
### КЛЕШНЕВИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Комплексным ионам в неводных растворах уделено в литературе мало внимания, зато нейтральным комплексам, особенно клешневидным, посвящено значительное число работ. Это объясняется тем, что большинство клешневидных соединений нерастворимо в чистой воде и при их изучении приходится применять неводные растворители или смеси последних с водой (чаще всего, диоксан—вода); совершенно безводными растворителями пользовались очень редко.

Из всего разнообразия методов изучения устойчивости клешневидных соединений наиболее точным, пожалуй, является метод, предложенный Бьеррумом [27] и видоизмененный Кэлвином и Вильсоном [28] для изучения клешневидных соединений в смешанных растворителях. Метод основан на том, что образование многих клешневидных соединений сопровождается замещением иона  $H^+$ , а это позволяет использовать потенциометрический метод исследования. Примером может служить образование клешневидного соединения  $\beta$ -дикетона с ионом металла:



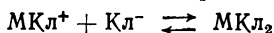
В общем виде, если НКл — вещество, образующее клешневидное соединение, а  $M^{2+}$  — ион металла, равновесное состояние при присоединении первой молекулы НКл можно изобразить уравнениями:



Первая константа устойчивости  $K_1$  будет равна

$$K_1 = \frac{[MKл^+]}{[M^{2+}][Kл^-]}$$

Вторая константа устойчивости для равновесия



будет

$$K_2 = \frac{[MKл_2]}{[MKл^+][Kл^-]}$$

На практике обычно используют относительную устойчивость клешневидных соединений, а не их термодинамические константы образования, поскольку определение последних в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью, где возможна ассоциация ионов даже при очень сильном разбавлении, весьма сомнительна.

Несмотря на описанные трудности работы с безводными растворителями, несколько потенциометрических исследований устойчивости клешневидных соединений в этих условиях все же было выполнено [29, 30]. В безводном этаноле был изучен ацетил-ацетонат никеля с помощью ячейки, содержавшей хлорсеребряный и водородный электроды.

Надо признать, что константа устойчивости клешневидного соединения, определенная в одном растворителе, не может быть сравнена с константой устойчивости клешневидного соединения в другом растворителе. Даже если мы уверены, что изучаем одинаковые частицы в разных растворителях, наши измерения дают лишь среднюю ионную активность, и нет гарантии в том, что относительный вклад от ионов  $H^+$  будет одинаков в разных растворителях.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. La Mer V., Downes H. Chem. Revs., 1933, v. 13, p. 47.
2. Kraus C. J. Am. Chem. Soc., 1908, v. 30, p. 1323; 1921, v. 43, p. 749.
3. Jolly W. International Conference on Nonaqueous Solvents, Hamilton, Ontario, Canada, 1967.
4. Jolly W. Metal—Ammonia Solutions in «Progress in Inorganic Chemistry». V. 1. Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
5. Born M. Z. Physik, 1920, Bd. 1, S. 45; Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. Под ред. А. Ф. Капустинского. М., Издательство, 1952. 628 с.
6. Davis T., Ricci J. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 3274.
7. Ricci J., Davis T. J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 407.
8. Jørgensen N. K. Danske Vidensk. Selsk. Mat.—fys. Medd., 1926, v. 7, № 9.
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., Издательство, 1963. 646 с.
10. Fuoss R., Kraus C. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 2, 21, 476, 1019, 2387.
11. Knapausis L., Evers E., Kraus C. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1962, v. 48, p. 121.
12. Sugden J. J. Chem. Soc., 1926, v. 129, p. 174.

13. Griffiths T., Scarrow R. International Conference on Nonaqueous Solvents, Hamilton, Ontario, Canada, 1967.
14. Winstein S. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2597; Winstein S., Robinson G. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 169.
15. Griffiths T., Symons M. Mol. Phys., 1960, v. 3, p. 90.
16. Hogen—Esch T., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 669.
17. Hogen—Esch T., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 307, 318.
18. Kolthoff I., Willman A. J. Am. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 1007.
19. Schaap W. e. a. Rec. Chem. Prog., 1961, v. 22, p. 197.
20. Kolthoff I., Bruckenstein S. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1, 10, 2974; 1957, v. 79, p. 6915.
21. Kebarle P., Hogg A. M. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 668, 798; 1965, v. 43, p. 449; J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 28.
22. Dixon J., Gwinner P., Lini D. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1379.
23. LeBas C., Day M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 465.
24. Strehlow H. Electrode Potentials in Nonaqueous Solvents. In: The Chemistry of Nonaqueous Solvents. Academic Press, Inc., New York, 1966.
25. Brown A., MacInnes D. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 1356.
26. Harned H., Owen B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3rd ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958; Taniguchi H., Janz G. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 61, p. 688.
27. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. Пер. с англ. Под ред. И. В. Тананаева. М., Издательство, 1961. 308 с.
28. Calvin M., Wilson K. J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 2003.
29. Van Uitert L., Haas C. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 451.
30. Van Uitert L., Fernelius W., Douglas B. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3577.
31. Harned H. e. a. J. Am. Chem. Soc. 1939, v. 61, p. 49.
32. Schaschel E., Day M. C. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 503.
33. Day M. C., Schaschel E., Hammonds C. International Conference on Nonaqueous Solvents, Hamilton, Ontario, Canada, 1967.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Lagowski J. Ed. The Chemistry of Non—aqueous Solvents. V. 1, Academic Press, Inc., New York, 1966.
- Ваддингтон Т. Неводные растворители. Пер. с англ. М., «Химия», 1971. 372 с.
- Одрит Л., Клейнберг Я. Неводные растворители. Использование в качестве среды для проведения химических реакций. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Варшавского. М., Издательство, 1955. 320 с.
- Sisler H. Chemistry in Non—aqueous Solvents. Reinhold Book Corporation, New York, 1961.
- Измаилов Н. А. Электрохимия растворов. Изд. 2-е. М., «Химия», 1966. 575 с.

## ЗАДАЧИ

1. Классифицировать растворители  $H_2O$ , тетрагидрофуран,  $AlCl_3$ ,  $HF$ ,  $(C_2H_5)_2O$ ,  $C_6H_6$ ,  $He(ж)$  и  $NaCl(ж)$  по следующим свойствам:

полярность, протофильность, диэлектрическая проницаемость, основность.

2. Опираясь на данные, приведенные в табл. 8-1, дать объяснение тому факту, что  $E^\circ$  полуэлемента  $\text{Li}/\text{Li}^+$  выше  $E^\circ \text{Cs}/\text{Cs}^+$ , а  $E^\circ \text{Be}/\text{Be}^{2+}$  меньше  $E^\circ$  полуэлемента  $\text{Ba}/\text{Ba}^{2+}$ .

3. Какое значение диэлектрической проницаемости можно ожидать

а) для расплавленной соли; б) в непосредственной близости к иону; в) в 1 М водном растворе NaCl?

См. для б) Ritson D. M., Hasted J. B. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 14 и Noyes R. M. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 513; для в) Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. Chem. Phys. 1948, v. 16, p. 1. и Haggis G. H., Hasted J. B. Buchanan там же 1952, v. 20, p. 1452.

4. Учитывая, что подвижность свободного иона больше, чем тройного иона или большего агрегата, объяснить электропроводность, иллюстрируемую кривыми  $b-10$  на рис. 12-8.

5. Как будет протекать реакция Фриделя—Крафтса (см. стр. 526), если в систему, в которой в качестве растворителя использован гексан, добавлен эфир в таком количестве, что отношение  $[\text{эфир}] : [\text{AlCl}_3]$  равно 1 : 1?

6. Объяснить факт уменьшения электропроводности при добавлении диметилового эфира к раствору  $\text{AlBr}_3$  в нитробензоле до отношения эфира к  $\text{AlBr}_3$  1 : 1 и быстрое увеличение ее при увеличении этого отношения [См. Van Dyke R. E., Kraus C. A. J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2694. —]

7. Предложить эксперимент, использующий числа переноса для обнаружения тройных ионов. [См. А. М. Сухотин. ЖФХ, 1959, 33, с. 450].

8. Какую роль играет взаимодействие ион — растворитель при интерпретации данных, полученных в эксперименте, предложенном в задаче 7?

9. Каково непосредственное окружение иона  $\text{H}^+$  в воде, диэтиловом эфире, бензоле?

10. Сравнить эффективные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  в воде и бензоле.

---

**ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД**


---

При рассмотрении вариационного метода было выведено равенство

$$\frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E \quad (1)$$

Гамильтониан  $\mathcal{H}$  для данной системы обычно легко написать, но для большинства систем необходимо предугадать вид волновой функции. Если выбрана правильная волновая функция, то в принципе можно получить истинное значение энергии для данной системы. Действительно, пусть установлена правильная волновая функция, именно та, которая приводит к правильному значению энергии  $E_0$ . Другие волновые функции тогда будут приводить к иным значениям энергии. Вариационная теорема утверждает, что среди многих  $E_i$ , значение  $E_0$  является низшим собственным значением данного оператора. Тогда для нормированных волновых функций

$$\frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau \geq E_0 \quad (2)$$

Если использована правильная волновая функция, в уравнении (2) будет иметь место равенство; если выбрана какая-либо другая  $\Psi_i$ , интеграл будет больше  $E_0$ .

Чтобы доказать это соотношение, уравнение (2) можно представить в виде

$$\int \Psi^* (\mathcal{H} - E_0) \Psi d\tau \geq 0 \quad (3)$$

Волновую функцию  $\Psi$  можно представить как линейную комбинацию ортогональных волновых функций  $\Psi_i$ :

$$\Psi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \dots + a_n \Psi_n = \sum a_i \Psi_i \quad (4)$$

Теперь выразим уравнение (3) в виде

$$\int \left( \sum_i a_i^* \Psi_i^* \right) (\mathcal{H} - E_0) \left( \sum_i a_i \Psi_i \right) d\tau \geq 0 \quad (5)$$

Так как  $\varphi_i$  являются собственными функциями  $\mathcal{H}$ , то

$$\mathcal{H}\varphi_i = E_i\varphi_i$$

На основании этого уравнение (5) принимает вид

$$\int \left( \sum_i a_i^* \varphi_i^* \right) \left[ \sum_i (E_i - E_0) a_i \varphi_i \right] d\tau \geq 0 \quad (6)$$

Из-за ортогональности и нормированности функций  $\varphi_i$

$$\sum_i a_i^* a_i (E_i - E_0) \geq 0 \quad (7)$$

Произведение  $a_i^* a_i$  является положительным числом, а  $E_i$ , по определению, больше  $E_0$ , следовательно, уравнение (7) оправдывается, т. е. можно записать

$$\int \Psi^* (\mathcal{H} - E_0) \Psi d\tau \geq 0$$

и окончательно

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau \geq E_0$$

## ОПЕРАТОР ЭРМИТА

Если даны две функции  $\varphi$  и  $\Psi$  класса  $Q$  и  $\alpha$ -оператор, то при выполнении условия

$$\int \varphi^* (\alpha \Psi) d\tau = \int \Psi (\alpha^* \varphi^*) d\tau \quad (1)$$

$\alpha$  называют оператором Эрмита.

Важность оператора Эрмита в квантовой механике обусловлена тем, что его собственные значения для функций класса  $Q$  всегда действительны. Так, при формулировке общих положений в квантовой механике допускают, что каждой наблюдаемой величине, которая, конечно должна быть действительной, должен соответствовать оператор Эрмита.

Покажем, что собственные значения оператора Эрмита действительны. Для этого обозначим этот оператор через  $\alpha$ , а функцию класса  $Q$ , собственную функцию оператора  $\alpha$ , через  $\Psi$ . Тогда

$$\alpha \Psi = a \Psi \quad (2)$$

где  $a$  — собственное значение оператора  $\alpha$ .

Если ввести комплексно-сопряженные величины

$$(\alpha \Psi)^* = (a \Psi)^* \quad (3)$$

или, что то же самое:

$$\alpha^* \Psi^* = a^* \Psi^* \quad (4)$$

то

$$\int \Psi^* (\alpha \Psi) d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (5)$$

и

$$\int \Psi (\alpha^* \Psi^*) d\tau = a^* \int \Psi \Psi^* d\tau \quad (6)$$

Но

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \Psi \Psi^* d\tau$$

и так как  $\alpha$  — оператор Эрмита, то

$$\int \Psi^* (\alpha \Psi) d\tau = \int \Psi (\alpha^* \Psi^*) d\tau$$

поэтому

$$a = a^*$$

условие, которое всегда выполняется, если  $a$  — действительное число.

# ОПЕРАТОР ГАМИЛЬТОНА

В прямоугольной системе координат оператор Гамильтона, как было показано, имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_{\text{п}}(x, y, z) \quad (1)$$

Так как  $\mathcal{H}$  действителен, то  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^*$ . Поэтому, если  $\mathcal{H}$  — оператор Эрмита, то

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \mathcal{H} \Psi \, dx \, dy \, dz = \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \mathcal{H} \varphi^* \, dx \, dy \, dz \quad (2)$$

где  $\varphi$  и  $\Psi$  — функции класса  $Q$ .

Действительно, то, что  $\mathcal{H}$  — оператор Эрмита, очень важно. Это следует из вида волновой функции  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ . Энергия системы, описываемая функцией  $\Psi$ , есть действительная величина, поэтому оператор, дающий величину  $E$ , должен быть эрмитовым. Для доказательства последнего можно использовать тот факт, что функции класса  $Q$  должны быть конечными, т. е. должны стремиться к нулю в бесконечности.

Гамильтониан  $\mathcal{H}$  составлен из двух операторов дифференциального типа  $\partial^2/\partial q^2$  и оператора умножения. Так как порядок умножения с простым оператором умножения несуществен, то последний должен быть эрмитовым. Это условие не является необходимым для дифференциального оператора, и то, что он является эрмитовым, надо проверить. Используя  $\partial^2/\partial x^2$  можно записать

$$\begin{aligned} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \, dx \, dy \, dz &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \, dy \, dz \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \\ &- \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \, dx \, dy \, dz \end{aligned} \quad (3)$$

В силу требования для функций класса  $Q$  функция  $\varphi^*$  должна быть равна нулю в бесконечности и, кроме того, первая производная  $\partial \Psi / \partial x$  тоже должна



быть конечной или равной нулю. Поскольку  $\Psi$  также относится к функциям класса  $Q$

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx dy dz = - \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx dy dz \quad (4)$$

Это равенство получается из уравнения (3), так как в нем первое слагаемое равно нулю. Таким образом

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} dx dy dz = - \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx dy dz \quad (5)$$

т. е. оператор типа  $\partial^2 / \partial q^2$  есть оператор Эрмита. Итак, поскольку оператор Гамильтона состоит из суммы эрмитовых операторов, он сам является оператором Эрмита.

## СИСТЕМЫ ОБОЗНАЧЕНИЙ В ТОЧЕЧНОЙ СИММЕТРИИ

В кристаллографии для обозначения точечной симметрии используют систему Германа—Могена. Эта система обозначений была использована в гл. 6. Однако в инфракрасной спектроскопии и различных других областях химии предпочитают систему обозначений Шенфлиса. По этой причине проведем подробное сравнение обозначений точечной симметрии в этих двух системах.

В системе Германа—Могена для указания оси симметрии используют число, соответствующее порядку этой оси; для обозначения плоскости зеркального отражения — букву «*m*», а для обозначения инверсионной оси — число, соответствующее порядку оси, с чертой наверху. В обеих системах обычно указывают наименьшее число элементов симметрии, необходимых для определения данной точечной группы.

В системе Шенфлиса для обозначения оси симметрии используют букву *C*; порядок оси указывают индексом справа внизу, т. е.  $C_n$ . Общее обозначение для плоскости симметрии  $\sigma$  и ее ориентацию по отношению к главной оси обозначают индексом *v*, если она вертикальная, *h*, если она горизонтальная, и *d*, если она диагональная. Если ось симметрии лежит в плоскости симметрии, то плоскость обозначают только индексом. Например, ось симметрии *n*-го порядка, проходящую через вертикальную плоскость симметрии, обозначают через  $C_{nv}$ . Вместо инверсионных осей, принятых в системе Германа—Могена, в системе Шенфлиса используют зеркально-поворотные оси  $S_n$ . Кроме того, в системе Шенфлиса введены специфические обозначения для указания геометрической формы. Ось симметрии и *n* двойных осей, перпендикулярных к ней, обозначают через  $D_n$ . Тетраэдрическую и октаэдрическую симметрии из-за их важности обозначают через *T* и *O*.

Сопоставление двух систем обозначений приведено ниже:

по Шенфлису	по Герману — Могену
-------------	---------------------

### 1. Нет осей симметрии

$C_1$	1
$C_s (\sigma)$	$\bar{2} = m$
$C_i$	$\bar{1}$

### 2. Простые оси симметрии

$C_2$	2
$C_3$	3
$C_4$	4
.	.
.	.
.	.
$C_n$	<i>n</i>

### 3. Оси симметрии лежат в плоскости симметрии

$C_{1v} = C_{1h} = \sigma$	$m = \bar{2}$
$C_{2v}$	$mm = 2m = \bar{2}m$
$C_{3v}$	$3m$
$C_{4v}$	$4m$ или $4mm$
$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$
$C_{\infty v}$	$\infty m$

### 4. Оси симметрии перпендикулярны плоскости симметрии

$C_{1h}$	$m$
$C_{2h}$	$2/m = \bar{1}m$
$C_{3h}$	$3/m = \bar{6}m$
$C_{4h}$	$4/m$
$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$

### 5. Зеркально-поворотные оси $n$ -го порядка

$S_1 = C_{1h} = \sigma$	$m$
$S_2$	$\bar{1}$
$S_3 = C_{3h}$	$3/m$
$S_4$	$\bar{4}$
$S_6$	$\bar{3}$

### 6. Ось симметрии $n$ -го порядка совместно с $n$ перпендикулярными двойными осями

$D_1 = C_2$	2
$D_2$	222
$D_3$	32
$D_4$	422
$D_6$	622

### 7. Ось симметрии $n$ -го порядка с $n$ перпендикулярными двойными осями и горизонтальной плоскостью симметрии

$D_{2h}$	$mmm = 2/m\bar{m}$
$D_{3h}$	$6m = 3/m\bar{m}$
$D_{4h}$	$4mm$ или $4/m\bar{m}$
$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$
$D_{\infty h}$	$\infty/m\bar{m}$ или $\infty/m\bar{m}$

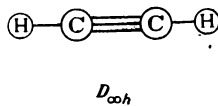
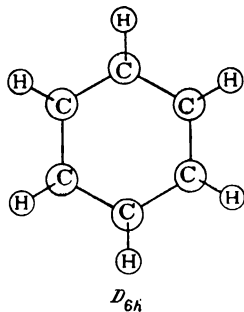
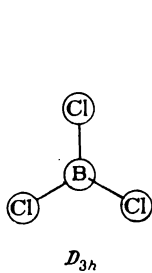
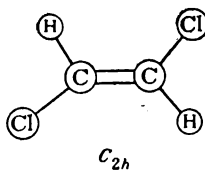
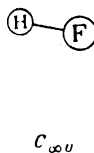
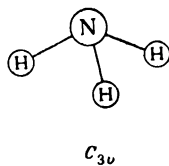
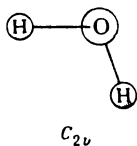
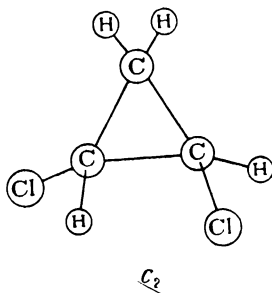
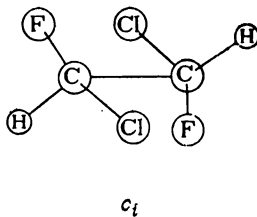
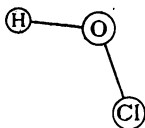
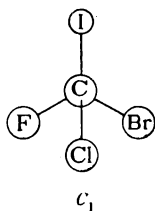
### 8. Ось симметрии $n$ -го порядка с $n$ перпендикулярными двойными осями и дигедральной плоскостью симметрии

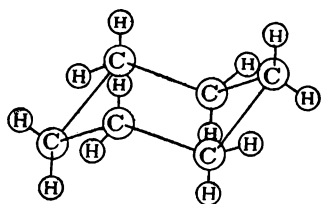
$D_{2d}$	$\bar{4}2m$
$D_{3d}$	$3m = \bar{6}2m$

### 9. Правильный тетраэдр (кубическая система) с четырьмя тройными и тремя двойными осями и октаэдр с четырьмя тройными и тремя четверными осями

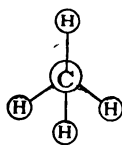
$T$	23	$O$	432
$T_h$	$m\bar{3} = \bar{2}3 = 2/m\bar{3}$	$O_h$	$m\bar{3}m$
$T_d$	$\bar{4}3m$		

Некоторые простые примеры соединений с этими точечными группами приведены ниже

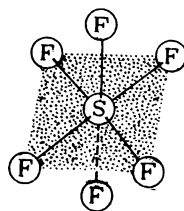




$D_{3d}$



$T_d$



$O_h$

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно черное тело 17 сл.  
Аддитивность атомных радиусов 268  
Активность 325  
  ионная средняя 326  
  коэффициент 325  
  — и диэлектрическая проницаемость 513 сл.  
  — в насыщенном растворе 520  
  — моляльный 515  
  — молярный 514, 519  
Амфиболы 282, 283  
Анизотропность 212  
Аррениуса теория электролитической диссоциации 350—352  
Ассоциация ионов см. Ион ассоциации  
Атом  
  «валентное состояние» 137  
  водорода 53 сл.  
  — волновое уравнение 53, 54  
  — волновые функции 66 сл.  
  — модель Бора 28 сл.  
  — оператор Гамильтона 164  
  — основное состояние 63, 68, 164—166  
  — потенциальная энергия 53  
  — спектр 22 сл.  
  — серии 23, 24, 31  
  — эмиссионный 91  
  — энергетические состояния 62, 164—166  
  водородоподобный, модель Бора 28 сл.  
  — волновые функции 67  
  — спектр линейчатый 32  
  гелия в возбужденном состоянии 296 сл.  
  — волновое уравнение 64, 298  
  — контурные диаграммы 299  
  излучение 30  
  модели 26—32  
  — Бора 28  
  — детерминистская 39, 40  
  — Резерфорда 27  
  — Томсона 26  
  парагелия, схема уровней 65  
  радиус см. Радиус атомный  
  — орбиты 30  
  состояния 73  
  термы, обозначения 73, 95, 96  
  углерода 188  
  электронное строение 93 сл.  
  электронные конфигурации 95, 96  
  электроотрицательность см. Электроотрицательность атомов  
  энергетическое состояние, обозначения 73, 95, 96  
Атомные веса 79  
  объемы, кривая Лотара Мейера 85, 107  
  спектры см. Атом водорода, спектр  
Атомный номер элемента  
  и частоты характеристических линий 91  
  и энергии атомных орбиталей 97  
Атомный номер элемента  
  — — ионизации 124 сл.  
  — — связи электрона 127  
  эффективный 398  
Атомный объем 86  
Ауриды 133  
  
Бальмера спектральная серия 23, 31  
  уравнение 23, 31  
Бенитоит 284  
Берилл 284  
Больцмана закон распределения 521  
Бора магнетон 471  
  модель атома 28 сл.  
  орбиты 30  
  теория 32 сл.  
  уравнение 91  
Борна—Габеры цикл 162, 338, 339, 341  
Борна уравнение 113, 517—519  
Браве решетки 249 сл., 253  
Бренстеда—Лоури протонная теория 352, 353  
Брэкетта спектральная серия 24, 31  
Бьеррума теория ионной ассоциации 521—523  
  
Валентность 143  
Валентных связей теория 168, 175 сл., 396, 400 сл.  
  координационных соединений 400 сл.  
  метод Полинга 401  
  направленные связи 187  
  резонанс 181  
Ван-дер-Ваальса силы 204 сл., 260, 266, 281  
Ван-Флека высокочастотный парамагнетизм 474  
Вариационные функции 166  
Вариационный метод 163 сл., 551, 552  
Вейса константа 474  
Вернера координационная теория 288, 379 сл.  
  постулаты 380, 381  
Взаимодействие  
  вибронное 421  
  ион—ион 534, 537  
  ион — растворитель 524 сл.  
  спин-орбитальное (*ls*-взаимодействие) 71, 72  
Вибронный механизм снятия запрета 489  
Виллемит 282  
Вина уравнение 18, 19  
Водородная связь 206—209  
  внутримолекулярная 209  
  межмолекулярная 207, 208  
  резонанс 208

Волновая функция 41 сл.  
 См. также Волновое уравнение анти-симметричная 171, 177, 202  
 вибронная 489  
 интерпретация 41 сл.  
 комплексно-сопряженная 43  
 контурные диаграммы 299  
 молекулярных орбиталей 170  
 нормированная 43 сл., 66, 67, 170  
 ортогональная 44 сл.  
 правильная 164, 551  
 радиальная 60  
 симметричная 171, 177, 202  
 спиновая 203  
 сферические гормоники 69 сл.  
 угловая составляющая 69 сл.  
 Волновое уравнение 41, 44 сл.  
 атома водорода 66 сл.  
 — гелия 297 сл.  
 молекулярного иона водорода 170  
 частицы в трехмерном ящике 49  
 Шредингера 163 сл.  
 Волновое число 23, 24

Гальваническая ячейка 322  
 Гамильтона оператор (гамильтониан) 163, 551, 554, 555  
 атома водорода 164  
 молекулы водорода 177  
 молекулярного иона водорода 146, 173  
 Германа—Могена обозначения элементов симметрии 220, 256, 556, 557  
 Гибридизация орбиталей 150, 151, 188 сл., 312  
 атомная 189 сл.  
 в комплексах 402, 403  
 в молекулах 193 сл.  
 с d-орбиталями 195, 446  
 $sp$  и  $sp^2$  193  
 $sp^3$  189 сл.  
 Гониометр контактный 214, 215  
 Гранаты 282

Дальтона теория атома 73 сл.  
 де Бройля длина волны 38  
 Дебая—Хюккеля теория 514, 515  
 уравнение 514  
 Деберейнера триады 79  
 Диамагнетизм 473  
 Диамагнитная восприимчивость 473  
 Диоксид 282  
 Дипольное приближение 486  
 Дирака теория 62  
 Дисперсионные силы 206  
 Дифракция 16, 290  
 Диэлектрическая проницаемость 512  
 и ионная ассоциация 521  
 и константа диссоциации кислот 543  
 — ионизации 542  
 и коэффициент активности 514  
 и растворимость 512, 513  
 и электропроводность 532, 533  
 таблица 513  
 Друде—Лоренца теория строения металла 278  
 Дэвиса и Риччи уравнение растворимости 519, 520  
 Dq 413, 443 сл., 492

Закон(ы)  
 излучения 18—20  
 Кулона 301, 302  
 Кюри 474  
 Кюри—Вейсса 474  
 октав 81  
 Паули 301, 302  
 постоянства граничных углов 214, 215  
 Зеемана эффект 34

Зона  
 валентная 281  
 запрещенная 281  
 проводимости 279

Излучение 20  
 абсолютно черного тела 17 сл.  
 дуализм 15, 35, 37  
 законы 18—20  
 тепловое 17  
 Изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) 321 сл.  
 Изомерия цис-транс 382, 384, 385  
 Инертные газы 100  
 Интеграл  
 момента перехода 486  
 перекрывания или ортогональности 183  
 слейтеровский 434  
 Интермедиат 464  
 Интерференция 15, 16  
 Ион(ы) 523, 524  
 ассоциация 520 сл.  
 — и диэлектрическая проницаемость 521  
 — кривая распределения 522  
 — степень 523  
 — теория Бьеррума 521—523  
 водорода молекулярный 169 сл.  
 — волновые функции 169  
 — оператор Гамильтона 146, 173  
 — устойчивость 173—175  
 — электронная плотность 170—173  
 — энергия 175  
 комплексный см. Комплексный ион  
 работа зарядки 518  
 свободный, термы 495  
 центральный 377  
 Ионная пара 512 сл., 526—528  
 контактная 528  
 сольватно-разделенная 526—528  
 типы 526

Квант энергии 20  
 Квантовая механика 37 сл.  
 принципы 38, 39  
 состояния 60, 61  
 теория 15 сл.  
 Квантовое  
 условие Бора 32  
 число 30, 31  
 — азимутальное 33, 60, 61  
 — возможные значения 92  
 — главное 33, 60  
 — магнитное 34, 59, 61, 74  
 — побочное 33, 34  
 — полного углового момента 72  
 — радиальное 33, 61  
 — разрешенные значения 61  
 — спиновое 62, 472  
 Кварц 278  
 Кирхгофа закон 17  
 Кислота(ы)  
 бескислородные 350, 369 сл.  
 жесткие и мягкие 361 сл.  
 каталитические свойства 352  
 классификация по Льюису 356, 362  
 константа ионизации 373  
 — равновесия 351, 353, 366  
 льюисовы 360, 362  
 муриева 349  
 неорганические кислородсодержащие 371, 374  
 показатель рК 369 сл.  
 реакция нейтрализации 355  
 сила см. Кислот и оснований сила  
 специфические свойства 348  
 электропроводность 352, 368

Кислот и оснований сила  
 бескислородных кислот 369 сл.  
 в кислых растворителях 368  
 льюисовых 360  
 неорганических кислородсодержащих  
 кислот 371 сл.  
 нивелирующий эффект 367  
 определение 366  
 в протонных растворителях 367  
 протонных 368, 369  
 Кислотно-основные теории  
 Аррениуса 350—352  
 Гей-Люссака 350  
 Дэви 349  
 Лавуазье, кислородная 349  
 протонная 352, 353  
 сольво-систем 354—355  
 Усановича 358  
 Клеchkовского правило заполнения орбиталей 94  
 Клешневидные соединения в неводных средах 547, 548  
 Ковалентная связь 109, 163 сл.  
 и атомные орбитали 170  
 и гибридизация 188 сл.  
 направленная 187  
 и теория валентных связей 175 сл.  
 — молекулярных орбиталей 168 сл.  
 Колямин 282  
 Комплекс (ы). См. также Координационные соединения  
 внешнеорбитальные 404  
 внутреннеорбитальные 404  
 высокоспиновые 404, 442  
 геометрическая форма 403  
 гиперлигатные 404  
 гипוליгатные 404  
 инертные 379, 449  
 квадратно-плоскостные 443—445, 468  
 клешневидные 547, 548  
 константа устойчивости 445, 451, 460, 548  
 с координационным числом 2, 3, 5, 7—9, 388  
 лабильные 379, 449  
 межатомные расстояния 443, 447  
 металлов, категории 394  
 низкоспиновые 404, 442  
 октаэдрические 384, 443—445, 464, 488, 489  
 — искажения 385, 386, 441 сл.  
 — правильные 439  
 с переносом заряда 499—501  
 правильной структуры 439  
 спин-свободные 404, 439, 479, 480, 482  
 спин-спаренные 404, 439, 479, 480, 482  
 стабильные 379  
 теплоты гидратации 459  
 тетрагональные 383  
 тетраэдрические 443—445, 489  
 — искажения 445  
 — правильные 439  
 типы 404  
 тригонально-призматические 385  
 устойчивость 449, 452 сл.  
 формулы Вернера 381  
 четырехкоординационные 384—386  
 шестикоординационные 384—386  
 Комплексный ион 377  
 ковалентное связывание 420—423  
 линейная координация 446  
 нормальный парамагнетизм 475  
 устойчивость 449 сл.  
 Комплексообразователь, категории 394  
 Комптона эффект 40  
 Константа  
 Больцмана 20  
 Вейсса 474  
 диссоциации слабых кислот 543  
 ионизации слабых кислот 542, 543

Константа  
 Кюри 474  
 Маделунга 161  
 Паскаля 474  
 спин-орбитального взаимодействия 434  
 экранирования 112, 113, 142, 143  
 Контурная поверхность 71  
 Координационная связь 401  
 дативная (семиполярная) 397  
 модель Сиджвика 397, 398  
 способ изображения Полинга 401  
 теория валентных связей 399—402 сл.  
 — Вернера 379 сл.  
 — кристаллического поля 409 сл., 419, 420  
 — молекулярных орбиталей 423 сл.  
 — поля лигандов 399, 433—435  
 термодинамика образования 450—452  
 Сиджвика модель 397, 398  
 электростатическая 408  
 Координационное число 150—153  
 Координационные соединения 377 сл.  
 категории 393—396  
 классификация 386 сл.  
 — по координационному числу 387  
 — по степени окисления 387  
 — по типу атомов лигандов 388—390  
 — связи 391, 392  
 — по электронной конфигурации 392  
 свойства 438 сл.  
 — кинетические 462 сл.  
 — магнитные 471 сл.  
 — спектральные 483 сл.  
 — стереохимические 438 сл.  
 — термодинамические 449 сл.  
 устойчивость 449, 452—461  
 Корпускулярная теория 15  
 Коэффициент  
 активности 325, 326, 513, 514  
 излучения 18  
 погашения мольный 284  
 поглощения молярный 487  
 смешивания 488  
 Кривые радиального распределения 68, 69  
 Кристалл (ы) 212 сл.  
 бикарбоната натрия 235  
 винной кислоты 235  
 внутренняя структура 242 сл.  
 ионные 266 сл.  
 — механизм образования 267, 268  
 — свойства 275, 276  
 кварца 213  
 классификация, методы 240, 242  
 — по симметрии 230 сл.  
 — по типу связи 259 сл.  
 ковалентные 277, 278  
 меди 232  
 металлические 278—281  
 многоатомных ионов 274, 275  
 молекулярные 260 сл.  
 моноклинной системы 235  
 морфология 215, 242  
 мочевины 239  
 персульфата калия 239  
 пирита 213, 233, 234  
 плотнейшая упаковка 260 сл.  
 развитие граней 244 сл.  
 раскалываемость 215, 216, 245  
 растворение 516, 517  
 свинцового блеска 213  
 сжимаемость 161  
 симметрия см. Симметрия кристаллов  
 со смешанными связями 281—284  
 совершенные 213  
 струвита 239  
 сульфата свинца 239  
 фигуры травления 241  
 флюорита 213  
 форма 214, 235, 239



Кристалл(ы)  
хлористого натрия 214  
циркона 239  
Кристаллическая решетка. См. Простран-  
ственная решетка  
Кристаллическая структура  
азота 264, 265  
алмаза 277  
антифлюоритовая 273  
бензола 265  
брома 264  
вюртцита 277  
галогенидов щелочных металлов 269,  
272  
графита 265  
иода 264  
каменной соли 268 сл., 270  
карбида кальция 275  
меди 247  
рубина 273, 274  
силикатов 281 сл.  
флюорита 273, 274  
хлористого цезия 268 сл., 271  
цинковой обманки 277  
Кристаллическое поле 409, 419, 420  
устойчивость комплексов 455—461  
Кристаллографические классы (точечные  
группы) 233—240, 253 сл.  
голоэдрические 231, 253  
обозначения 238, 239  
стереографические проекции 236, 237  
Кристаллографические системы (синго-  
нии) 230—232, 247, 248  
стереографические проекции 232  
таблица 231  
Кристобалит 278  
Критерий наибольшего перекрывания  
187  
Кулона закон 301, 302  
Кюри закон 474  
Кюри—Вейсса закон 474

Лаймана серия 24, 31  
Ланде фактор 472  
Лапласа оператор 41, 64, 163, 165,  
177  
Лежандра уравнение 59  
Лейцит 284  
Лиганд(ы)  
групповые орбитали 425, 426, 428—430  
дентатность 378  
классы симметрии 425  
монодентатные 378, 391, 392, 432  
нефелоксетический ряд 421  
обозначения 382  
поле неоктаэдрическое 418  
— октаэдрическое 412, 417  
— сильное 411, 413, 414, 444  
— слабое 411, 413, 414, 444, 491—497  
полидентатные 378, 452  
реакции замещения 462—468  
ряд транс-влияния 468  
свойства 454  
хелатообразующие 378, 445  
Линейная комбинация атомных орбиталей  
(ЛКАО) 169, 424  
Линнета теория двойного квартета  
197 сл.  
Лондона уравнение 206  
К-Лучи 89  
L-Лучи 89  
Льюиса  
критерии 355  
теория 355—358  
Льюиса—Лежюра правило октета 197  
Льюиса—Рэнделла метод определения элект-  
тродного потенциала 326  
Лягерра полином 60

Магнетизм, виды 472 сл.  
комплексов с тяжелыми атомами 481,  
482  
природа 471  
Магнетон Бора 471  
Магнитная восприимчивость 472, 474, 475  
молярная 475  
Магнитное разбавление 477  
Магнитный момент 475  
ионов (таблица) 479  
орбитальный 471, 475  
— погашение 479  
свободного электрона 472  
спиновый 471, 472, 475  
Маделунга константа 161  
Межмолекулярное притяжение. См. Ван-  
дер-Ваальса силы  
Межъядерное расстояние 114, 118  
Менделеева периодическая система элемен-  
тов 84 сл.  
Металлы  
комплексообразователи, классифика-  
ция 389  
теория строения 278 сл.  
энергетические уровни 279, 280  
Методы (ы)  
валентных связей см. Валентных свя-  
зей теория вариационный 163 сл.  
— возмущений 163  
квантовой механики 163 сл.  
линейной комбинации атомных орби-  
талей (ЛКАО) 169, 424  
самосогласованного поля 64  
Хартри 64  
Механизм  
«заимствования интенсивности» 489, 490  
реакций замещения в комплексах 464—  
467  
Микроскоп  $\gamma$ -лучевой 39  
Миллера индексы 256—259  
Модель пространственно-неспаренных ор-  
биталей 201  
Мозли уравнение 91  
Молекула (ы)  
азота, МО 185, 186  
водорода 176 сл.  
— волновая функция 176, 196  
— кривые потенциальной энергии 177  
— оператор Гамильтона 177  
— резонанс 181  
— энергетические состояния 177—179  
— энергия взаимодействия, расчет 179,  
180  
воды, перекрывание орбиталей 187  
— ось симметрии 218  
— плоскости симметрии 222  
гелия, МО 185, 299  
геометрические формы 303 сл., 309, 310  
двухатомные 182 сл.  
длина связи 318  
кислорода, МО 185, 186  
— электронные структуры 199  
электронные структуры 200, 201  
элементов переходных 306, 307  
Мультиплетное расщепление 475—478  
Мультиплетность 73  
Мусковит 284

Неводные растворы 505 сл.  
взаимодействие ион — растворитель  
524 сл.  
дифференцирующие растворители 528—  
530  
диэлектрическая проницаемость 512 сл.  
измерение pH 543—547  
ионная ассоциация 520 сл.  
ионные пары 521 сл.  
классификация растворителей 506 сл.  
клетчатые соединения 547

Неводные растворы  
 константа ионизации 542  
 коэффициент активности 513  
 растворимость 516  
 реакции 507 сл.  
 сольватация 532, 633  
 числа сольватации 530 сл.  
 шкала рН 545, 546  
 электродные потенциалы 538 сл.  
 эффект среды 534 сл.  
*Нерста* уравнение 323, 324, 539, 540  
 Нефелоксетический ряд  
 лигандов 421  
 металлов 435  
 Нивелирующий эффект растворителя 367, 368  
 Нормирующий множитель 44

Окислительные потенциалы 328 сл.  
 в неводных растворах 509  
 периодичность 338—341  
 применение 342—345  
 таблица 330—337, 340, 341

Орбита электронная 33

Орбиталь (и)  
 атомная 69, 70, 428—430  
 — заполнение 94 сл.  
 — классификация по симметрии 425  
 — комплексов 428, 429  
 — конфигурации 70  
 — линейная комбинация (метод ЛКАО) 169  
 — энергия, зависимость от атомного номера 97  
 гибридная (см. также Гибридизация орбиталей)  
 — образование 191  
 — относительная прочность 195  
 групповые 425, 426, 428—430  
 комбинирующиеся 183  
 контурная поверхность 71  
 молекулярные, волновая функция 169, 170  
 — заселенность 186  
 — классификация по симметрии 425  
 — комплексов 425 сл.  
 — конфигурация 428—431  
 — лигандов 425  
 — образование 170, 184 сл., 426—429  
 — одноэлектронная 168  
 — порядок заполнения 184  
 — трехцентровая 197  
 — энергия, диаграмма 419, 430  
 неопделенной и связывающей пар электронов 308  
 несвязывающая 194  
 перекрывание 183, 187, 407, 431  
 разрыхляющая 184, 426, 430  
 расщепление 412, 417  
 связывающая 170, 184, 195, 426, 430

Орбитальный угловой момент 72

*Орбеля* диаграмма 491—497

Ортоклаз 284

Основания; теории 349 сл. См. также Кислота. Кислот и оснований сила, Кислотно-основные теории

Основное состояние 73, 475

Ось (и) симметрии 218, 219  
 винтовая 255, 256  
 главная 222  
 двойная (второго порядка) 218—220, 225  
 инверсионная 218, 224  
 кристаллографические 230, 248, 249  
 куба 226  
 первого порядка 219  
 разрешенные 220, 221  
 тождественная 219  
 тройная (третьего порядка) 219, 220, 225

Ось (и) симметрии  
 четверная 220, 225  
 шестерная 220  
 Осциллятор 20

Парамагнетизм 472, 474 сл.  
 виды в комплексах 475—483  
 высокочастотный Ван-Флека 474  
 температурно-независимый (ТНП) 472, 474

Парамагнитный момент 471

Параметр(ы)  
 межэлектронного взаимодействия 434  
 — отталкивания 421, 434  
 Рака 434  
 расщепление кристаллическим путем 413, 415—418, 432  
 спин-орбитального взаимодействия 434  
*SR* 157

*Паскаля* константы 474

*Паули* закон 301, 302  
 принцип исключения 73, 92, 202—204, 296

*Пашена* спектральная серия 24, 31

Периодическая система элементов 78 сл.

Периодическая таблица элементов

длинная форма 86, 87

Лонгэ—Хиггинса 99

Лотара Мейера 84

Менделеева 84

— первоначальная 82

Ньюлендса 81

Одлинга 82

Периодический закон 78 сл., 83 сл.  
 связь с электронным строением атомов 92 сл.

Пироксен 282, 283

*Пирсона* концепция  
 кислот и оснований 362 сл.

*Планка*

закон распределения 20

квантовая гипотеза 20

Полевой шпат 284

*Полинга* принцип

электронейтральности 406

Полоса переноса заряда 427

Поляризация 512

Постоянная

Планка 20, 28

Ридберга 23, 24

Стефана—Больцмана 18

Потенциал

ионизации см. Энергия ионизации

ионный 453

отдельного электрода 341, 342

получающей 345

стандартный электродный 147

Правило отбора 486

Лапорта 486 сл.

механизм нарушения 487—490

Правильные структуры 439

искажения 439, 440

электронные конфигурации 439, 440

Принцип

неопределенности Гейзенберга 39—41

Паули 73, 92, 202—204, 296

суперпозиции 46

Проекционный круг 228

Пространственная решетка 243

Бравэ 249 сл., 253

двухмерная 244

кубическая 243, 244, 249, 251

тетрагональная 248, 250—252

триклинная 249

узлы 243

Пространственные группы 256

*Пфунда* спектральная серия 24, 31

Радиальное уравнение

## Радиус

анионов 111, см. также Радиус ионный  
атомный 107—109, 112, 116, 121  
— таблица 108, 112, 122  
Брэгга—Слейтера 108, 114—118  
— таблица 115  
ван-дер-ваальсов 108, 120  
— таблица 120  
главного максимума плотности см.  
Радиус орбитальный  
изoeлектронных ионов 113, 120  
— таблица 120  
ионный 110—113, 116, 122  
— аддитивность 110, 111  
— по Гольдшмидту 112  
— кажущийся 111, 112  
— комплексов 446—449  
— и кристаллическая структура 271 сл.  
— октаэдрические 446, 447  
— отличие от атомного 114, 118  
— по Полингу 113, 115  
— таблица 115, 122  
«истинный» 118  
катионов 111, см. также Радиус ионный  
ковалентный 107—109, 112, 313  
металлический 107, 109, 121, 122  
несвязанных атомов 108  
одновалентный 113  
определенный по карте электронной  
плотности 112, 116, 118  
орбитальный 108, 114, 116—118  
— таблица 117  
периодичность 119 сл.  
*Рамана* эффект 292  
Рамановские частоты 292  
Растворимость 516 сл.  
Растворители  
выбор 505  
дифференцирующие 528, 529  
диэлектрическая проницаемость 513  
классификация 506, 507  
координирующие 530  
некоординирующие 531  
нивелирующий эффект 367, 368  
родственные 507  
**Реакции**  
аквотации (кислотного гидролиза) 463, 467  
анаии 463, 467  
замещения лиганда 462—468  
кислотно-основные 508  
комплексов 462 сл.  
в неводных растворах 507 сл.  
обмена 463, 507  
окисления—восстановления 469, 470, 508—510  
основного гидролиза 463  
с переносом электрона см. Реакции окисления—восстановления соль-волиза 511  
с участием комплексов 462 сл.  
*Резерфорда* модель атома 27  
Резонанс 181  
*Ридберга*  
постоянная 23, 24, 31  
уравнение 24  
*Риччи* уравнение 373  
*Рэлея—Джонса* уравнение 18, 19  
**Свет** монохроматический, дифракция 16  
Световой луч, дифракция 42  
Связь химическая 159 сл.  
валентная 159  
водородная 206—209, см. также Водородная связь  
длина 108, 109, 289  
— связь с энергией 109  
ионная 160—163  
ковалентная см. Ковалентная связь

## Связь химическая

координационная см. Координационная связь  
кратные 309, 405—408  
Рассела—Саундерса (*LS*-связь) 72  
трехцентровая 194 сл.  
углы 290, 308, 313—315  
энергия 127  
*jj*-Связь химическая 72, 74, 75  
*π*-Связь химическая 193, 194  
в комплексах 406, 431  
*σ*-Связь химическая 193, 194  
*Сиджвика* модель координационной связи 397 сл.  
Сила осциллятора 486  
Силикаты 281 сл.  
Силовая постоянная 109  
Симметрия кристаллов 215 сл.  
классы см. Кристаллографические классы  
куба 225, 226  
операции 217 сл., 254 сл.  
— винтовой поворот 255  
— трансляция 254  
оси см. Оси симметрии  
плоскость 222, 223  
— индексы Миллера 257—259  
— скользящего отражения 255, 256  
пространственные группы 254—256  
точечная 217 сл.  
— система обозначений 556—559  
центр 218, 224  
элементы 217 сл., 234  
— обозначения 219, 220, 556—559  
Синглетное состояние 73, 203  
**Спектр**  
атома водорода см. Атом водорода  
атомный 22 сл., 71 сл.  
излучения абсолютно черного тела 19  
ИК 291  
комбинационного рассеяния 292  
комплексов с переносом заряда 499—501  
— ширина и форма полос 490, 491  
линейчатый 22, 23, 32  
поглощения 416, 484 сл. 527, 528  
рамановский 292  
рентгеновский 89  
серии 23, 24, 26  
тонкая структура 32  
электромагнитный 292  
— деление 25  
— колебательный 291  
— области 291  
— электронный 291, 484 сл.  
эмиссионный 91  
Спектральные линии 23, 24  
серии 23, 24, 31  
*K*- и *L*-серии 90  
Спектрометр Брэгга, рентгеновский 90  
Спин 61, 62  
Спиновой угловой момент 72  
Спираль де Шанкуртуа 80  
Сродство к электрону 131—133  
Стандартное состояние 324  
Степень окисления элементов 143 сл.  
высшая 155  
инертных газов 149, 150  
переходных (таблица) 152, 153  
— внутрирядных (таблица) 155, 156  
правила определения 144  
типичных 144—149  
Степень сольватации см. Число сольватации  
Стереографические проекции (стереограммы) 227—230  
кристаллов моноклинной системы 235  
куба 240  
Стереохимия 288 сл., 438 сл.  
комплексов Вернера 288

## Стереохимия

- координационных соединений 438—449
- неорганических соединений 288 сл.
- правила 300, 305 сл.
- правильных структур 439
- искажения 440 сл.
- теории 294 сл.
- экспериментальные методы 289 сл.
- дифракционные 290
- резонансные 293
- спектроскопические 291
- Стефана*—*Больцмана* постоянная 18
- Струвит 239
- Сфера внутренняя координационная 377
- Сферические гормоники 60, 68

*Танабе*—*Сугано* диаграмма 498—500

«Теллурова» спираль 80

Теорема вариационная 551

## Теория

- валентных связей см. Валентных связей теория двойного квартета Линнета 197 сл.
- Дебая — Хюккеля усовершенствованная 540
- ионной ассоциации Бьеррума 521—523
- кислот и оснований см. Кислотно-основные координационная Вернера 379 сл.
- координационной связи см. Координационная связь кристаллического поля см. Кристаллическое поле
- модифицированная 424, см. также Теория поля лигандов Льюиса 355—358
- молекулярных орбиталей 168 сл.
- координационных соединений 423 сл.
- — — л-связывание 431—433
- молекулы водорода 176 сл.
- молекулярного иона водорода 169 сл.
- отталкивания электронных пар валентного уровня 296 сл.
- поля лигандов 397, 399, 424, 433, 434
- сольво-систем 354, 355, 508
- стереохимические 294 сл.
- электролитической диссоциации Аррениуса 350—352
- электростатическая координационных соединений 408 сл.

## Термы

- 24
- комплексных ионов 492, 493, 495—498, 500
- обращение 493
- обозначения 72, 95, 96
- свободных ионов 456
- расщепление 457
- «центр тяжести» 456

*Томсона* модель атома 26

Тортвейтит 284

Точечные группы. См. Кристаллографические классы

Транс-влияние 468

Тремолит 284

Триады Деберейнера 79

Тридимит 278

Триpletное состояние 73, 203

Туннельный эффект 510

Угловая корреляция 300

Угловой момент 72

## Уравнение

- Бальмера 23
- Борна 113, 517—519
- Вина 18, 19
- Дебая — Хюккеля 514
- Лежандра 59

## Уравнение

- Нернста 323, 324
- Планка 20
- Рэлея — Джинса 18, 19 —
- стоячих волн 44
- Ф-уравнение 59
- Ф-уравнение 58
- Усановича* теория кислот и оснований 358, 359

## Фактор

- мягкость 363
- спектроскопического расщепления Ланде (*g*-фактор) 472
- Фенацит 282
- Фотон 21
- длина волны 38
- момент 38
- энергия 21, 37
- Фотоэлектрический ток 21
- эффект 21 сл.
- Фотоэлектрон 22
- Франка*—*Кондона* принцип 488
- Функция радиального распределения 69, 114, 116

Халькогениды 447, 461

Характеристические рентгеновские лучи 89

открытие 16

типы 89

*Хартри* метод 64

Химический

потенциал 323

сдвиг 293, 422, 531

*Хунда* правила 73, 74

Цеолит 284

Циркон 239, 282, 284

Цис-транс-изомерия 382

## Частица(ы)

- волновая функция 42
- в одномерном ящике 47 сл.
- в трехмерном ящике 49 сл.
- энергия 49, 51
- Частота колебаний 23
- Число (*a*)
- координационное 378
- сольватации 525, 530—532
- «Чисто спиновая формула» 478

*Шенфлиса* обозначения элементов симметрии 219, 220, 222, 556—559

Шкала pH в неводных средах 545, 546

## Щелочные металлы

- спектральные серии 24, 26
- электронные конфигурации 98

Экранирующий эффект 123

Электрод каломельный 544

Электродвижущие силы 321 сл.

Электродные потенциалы

в неводных средах 509, 538 сл.

соглашения о знаках 327, 328

стандартные 324 сл., 538 сл.

— методы определения 325, 326

## Электрон

- волновая природа 38, 40, 41
- функция 43 сл.
- дифракция 290
- длина волны 290
- дуализм 38

**Электрон**  
 момент 40  
 — магнитный 471, 472  
 — орбитальный угловой 72  
 — спиновой угловой 72  
 орбиты круговые 28—30, 33  
 — эллиптические 32, 33  
 основное состояние 29  
 открытие 16  
 переходы см. Электронные переходы  
 потенциальная энергия 62  
 разрешение состояния по Расселу—  
 Саундерсу 73, 74  
 распределение в атоме 93  
 — в комплексе 403, 413, 414  
 реакции переноса 469, 470  
 сольватационный 510  
 спин 61, 62  
 средняя энергия спаривания 413, 415  
 энергетические уровни 29, 33  
 энергия 22, 30, 55, 62  
 — разрешенные значения 63

**Электронная (ые)**  
 конфигурации атомов 95, 96  
 корреляция 297  
 пара  
 — неподеленная 305, 308, 309  
 — расположение на валентных уров-  
 нях 303, 304  
 — связывающая 305, 308, 309  
 переходы, дипольные 486  
 —  $d-d$  484  
 — запрещенные по Лапорту 486, 487  
 — по мультиплетности 486  
 — по спину 486  
 — интенсивность в спектре 486, 487  
 — интралигандные 485  
 — правила отбора 486—490  
 плотность, делокализация 316  
 — карта распределения 110  
 — распределение 317  
 — средняя в атоме 157

**Электронный парамагнитный резонанс**  
 (ЭПР) 294, 423

**Электроотрицательность** атомов 133 сл.  
 орбитальная 134, 138  
 периодичность 135, 136  
 по Малликену 135—137  
 по Оллреду—Рохову 135, 136, 141  
 по Полингу 135—137  
 принцип выравнивания 141, 142  
 связевая 134, 139  
 таблица 135, 136  
 шкалы 134, 140, 141

**Электропроводность** неводных растворов  
 532, 533

**Элемент(ы)**  
 валентность 143  
 классификация 100 сл.  
 — периодическая 88 сл.  
 переходные 101, 126, 128, 151 сл.  
 — внутрирядные 102, 155 сл.  
 периодическая система см. Периоди-  
 ческая система элементов  
 периодическое сходство 97 сл.  
 периодичность свойств 105 сл.  
 спектры характеристические 89  
 сходство к электрону 131 сл.

**Элемент(ы)**  
 степень окисления 143 сл.  
 типичные 100, 101, 144 сл., 150, 151  
 электроотрицательность 133 сл.  
 энергия ионизации см. Энергия иони-  
 зации

**Элементарная ячейка** 216, 245, 253  
 базоцентрированная (C) 252  
 граноцентрированная (F) 247, 249, 251  
 объемноцентрированная (I) 250, 252  
 примитивная (P) 246, 251, 252  
 ромбоэдрическая (R) 247, 252  
 типы 246, 247, 253

**Энергетические уровни** 75  
 вырождение 33, 52 сл., 65, 71  
 — обозначения 456  
 диаграммы 491—500  
 — Оргела 491—497  
 — Танабе—Сугано 498—500  
 дискретные 28  
 расщепление в магнитном поле 476  
 — в октаэдрическом поле 457, 458  
 — в тетраэдрическом поле 456  
 — энергия  $\Delta_0$  413 сл., 432, 441 сл.,  
 493  
 эффект Яна—Теллера 442

**Энергия**  
 активация кристаллическим полем  
 (ЭАКП) 465, 466  
 ионизации (потенциал ионизации)  
 123 сл.  
 — и атомный номер 124 сл.  
 — изменение 124  
 — таблица 125  
 — типичных элементов 145  
 — и электронная конфигурация 129  
 кристаллической решетки 161, 162, 267  
 межэлектронного отталкивания для  
 свободных ионов 458, см. также  
 Интеграл слейтеровский  
 нулевая 161, 162  
 отталкивания ионов 160  
 сходство валентных состояний 137, 138  
 — к электрону 131—133  
 стабилизации из-за эффекта Яна—  
 Теллера 441  
 — кристаллическим полем (ЭСКП) 413,  
 443, 444, 455 сл., см. также  $Dq$ ;  
 Энергетические уровни, расщеп-  
 ление, энергия  $\Delta_0$

**Энстатит** 284

**Эрмита оператор** 166, 167, 553—555

**Эффект**  
 нефелоксетический 421  
 Рамана 292  
 сольватации 525, 526  
 среды 534—537  
 л-транс- 469  
 о-транс- 469  
 хелатный 454, 457  
 Яна—Теллера 440—443

**Эффективный заряд** ядра 112, 123, 142,  
 143, 154, 453

**Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)**  
 293, 294

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)** 293,  
 422, 531, 532

**М. КЛАЙД ДЕЙ, ДЖОЕЛ СЕЛБИН**

---

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

---

Редактор *Г. И. Белан*

Технический редактор *Г. И. Косачева*

Художник *А. Я. Михайлов*

Корректор *М. С. Хрипунова*

Сдано в наб. 3/XI 1975 г. Подп. к печ. 9/II 1976 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 2.  
Усл. печ. л. 35,5. Уч.-изд. л. 36,88. Тираж 21 000 экз.  
Зак. 619. Изд. № 822. Цена 2 р. 75 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромьнка, 13, корп. 2

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10



2p. 75k.