

# КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, ФИЗИКА КРИСТАЛЛОВ

УДК 448 + 548.3

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

А.С. Козлов<sup>1</sup>, А.Н. Захаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация  
e-mail: zakh-alex@yandex.ru

*Щелочные элементы при атмосферном давлении и стандартной температуре кристаллизуются изоструктурно, однако не по типу плотнейшей упаковки, а имеют объемно-центрированную элементарную ячейку. При этом для кристаллов металлов второй группы не наблюдается структурного изоморфизма. С увеличением атомного номера элементов второй группы меняется их кристаллическое строение. Легкие металлы второй группы имеют гексагональную плотноупакованную структуру, кальций и стронций — элементарную гранецентрированную ячейку, для бария и стронция характерна типичная для щелочных металлов объемноцентрированная структура. В настоящее время в литературе не существует единой точки зрения о причине отсутствия структурного изоморфизма у металлов второй групп. На основе данных физико-химических свойств металлов второй группы, а также зависимостей силовых характеристик атомов от заряда ядра, атомных и ионных орбитальных радиусов установлены корреляции, свидетельствующие о закономерном “разрыхлении” кристаллической структуры при переходе к барию и радио. Рассмотрены примеры, демонстрирующие согласованность изменения физико-химического поведения и кристаллического строения металлов второй группы. Сделан вывод о том, что число валентных *sp*-электронов является необходимым, но не достаточным условием выбора кристаллической упаковки.*

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, щелочноземельные металлы, силовые характеристики атомов.

## CHEMICAL IMPACT ON CRYSTAL STRUCTURE OF THE SECOND-GROUP METALS

A.S. Kozlov<sup>1</sup>, A.N. Zakharov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation  
e-mail: zakh-alex@yandex.ru

*Under the atmospheric pressure and standard temperature, alkali metals crystallize isostructurally, but not in the form of close packing. They have a body-centered cubic unit cell. No structural isomorphism is observed in crystal structures of group 2 metals. As atomic number of group 2 metals increases, their crystal structures change. The lightest metals, beryllium Be and magnesium Mg, are crystallized in the form of hexagonal close-packed structure, whereas calcium Ca and strontium Sr exhibit face-centered cubic unit cells. However, barium Ba and strontium Sr have*

*body-centered structures, typical of alkali metals. Nowadays, there is no any unified explanation of what causes the lack of structural isomorphism in group 2 metals. The authors find some correlations explaining a reasonable crystalline structure expansion towards barium Ba and radium Ra. It is done by considering physical and chemical properties of group 2 metals, as well as dependences of atomic force characteristics on nucleus charge, atomic, and ionic radii. There are examples showing a correlation between changes in physical and chemical properties and crystalline structures of group 2 metals. The number of valence sp-electrons is necessary but not sufficient for choosing a crystallization mode.*

**Keywords:** crystalline structure, alkaline-earth metals, atomic force characteristics.

Международный год кристаллографии, объявленный ЮНЕСКО в честь 150-летия открытия Периодического закона Д.И. Менделеевым, ознаменовал столетие использования рентгеновских лучей для изучения кристаллической структуры веществ [1, 2]. Развитие представлений о пространственном строении твердых тел позволило обнаружить и объяснить групповые свойства элементов и их соединений в зависимости от электронных характеристик их атомов в соответствии с Периодическим законом.

Особенности кристаллического строения элементов, в частности металлов, всегда вызывали интерес исследователей. Попытки объяснения кристаллического строения металлов с помощью анализа и обобщения их физико-химических свойств с бóльшим или меньшим успехом делались неоднократно [3]. Наибольшее распространение среди известных подходов получили представления о зонном строении металлов и их сплавов, которые опирались главным образом на теорию свободных электронов и их квантово-механическое поведение в периодическом силовом поле твердой фазы [4]. Несмотря на то, что зонная теория удовлетворительно объясняла общие физико-химические свойства металлов и, в частности, электрическую проводимость и тенденцию к плотнейшей упаковке, она не давала ответа на вопрос о причинах отклонения от этой закономерности, например, у щелочных элементов и других металлов.

Неплотнейшая упаковка (объемноцентрированная кубическая, ОЦК) у металлов при сопоставимых внешних условиях встречается достаточно часто [5]. В некоторых случаях ее даже пытались отнести к групповым свойствам. Так, ОЦК-структура устойчива при “стандартных” условиях в подгруппах ванадия, хрома, щелочных элементов. Такая особенность металлов не является случайной и каким-то образом связана со спецификой их электронного строения и химических свойств, что не могло остаться незамеченным. Исследуя природу сплавов, Хьюм-Розери установил корреляцию между электронным строением атомов и типом кристаллической решетки, обратив внимание на то, что составы  $\beta$ -фаз (ОЦК) отвечают соотношению 1,48 валентных электрона на 1 атом [6].

Ранее с учетом квантово-химического строения внешних энергетических уровней атомов металлов и представления об участии электронов в образовании металлической связи Н. Энгель [7] предложил обобщенную модель, объясняющую стабилизацию разных структурных типов в зависимости от числа валентных и предвалентных электронов. В общем виде выводы Энгеля были сформулированы с помощью нескольких правил [6], согласно которым кристаллическое строение металлов определяется средним числом неспаренных электронов, приходящихся на один атом.

Брюэр отмечает, что в соответствии с правилами Энгеля упаковка с объемноцентрированной элементарной ячейкой образуется при участии не более 1,5 *sp*-электронов на атом, в то время как для плотнейших упаковок (гексагональная плотнейшая упаковка, ГПУ, и гранецентрированная, ГЦК) требуется 1,75–2,25 и около трех *sp*-электронов [6].

Простота и наглядность представлений Энгеля–Брюэра не защитили их выводов от серьезной критики других исследователей, которые указывали на ряд исключений из эмпирической закономерности. Прежде всего, и на это обратил внимание сам Брюэр [6], кристаллическую структуру меди Cu, серебра Ag и золота Au невозможно объяснить без предположения о существовании трехзарядных катионных остовов в металлической фазе, что не коррелировало с электронным строением и, главное, с химическим поведением этих элементов. Для меди и серебра чрезвычайно нехарактерна степень окисления +3. В этом состоянии медь и серебро в химических соединениях крайне неустойчивы.

Несмотря на обнаруженные исключения из правил Энгеля, его представления в целом правильно описывают устойчивые при сопоставимых условиях структуры типичных металлов. Однако с необоснованно широким обобщением выводов Энгеля многие исследователи не согласны, приводя примеры с широко распространенным среди металлов полиморфизмом. Впрочем, их возражения, строго говоря, также нельзя признать обоснованными, поскольку сравнивать кристаллическое состояние металлов при различных температурах и давлениях, а полиморфизм кристаллических фаз проявляется именно в этих условиях, абсолютно некорректно.

Любопытная картина наблюдается для металлов второй группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), в которой, несмотря на сходство электронного строения внешних энергетических уровней щелл-аналогов [8], тип кристаллических решеток в сопоставимых условиях неодинаков.

При нормальном давлении и комнатной температуре легкие элементы второй группы кристаллизуются с образованием двухслойной

(Be, Mg) и трехслойной (Ca, Sr) плотнейших упаковок, в то время как самые тяжелые элементы этой группы барий и радий, имеют кристаллическую решетку с элементарной ОЦК-ячейкой. В этом случае представления Энгеля – Брюэра не дает однозначного объяснения причин “разрыхления” металлической структуры при переходе от легких элементов второй группы к тяжелым элементам-аналогам — барию и радю. В соответствии с Периодическим законом электронное строение внешнего энергетического уровня и число валентных электронов, что взято за основу в представлениях Энгеля – Брюэра, у указанных элементов одинаково.

В рамках представлений Энгеля – Брюэра элементы второй группы должны иметь кристаллическое строение, характерное для ГПУ. Однако это соблюдается только для самых легких элементов — бериллия и магния. Кальций и стронций при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении устойчивы в форме ГЦК-структур, что также плохо согласуется с требованием трех *sp*-электронов в соответствии с правилом Энгеля. Что касается бария и радия, то правилами Энгеля – Брюэра невозможно объяснить их кристаллическое строение.

Пример элементов второй группы указывает на то, что строение внешней электронной оболочки и число неспаренных валентных электронов как принципиально существенные свойства атомов не являются единственной причиной выбора устойчивой кристаллической формы. Не исключено также, что правила Энгеля – Брюэра не представляют собой доминирующий фактор в определении металлической упаковки, тем более что в некоторых случаях отсутствует какая-либо закономерность между кристаллическим строением, атомными свойствами металлов и физико-химическими свойствами металлических фаз.

В настоящей работе предпринята попытка связать отклонение от изоструктурности кристаллического строения элементов-аналогов второй группы с “химическими” факторами (свойствами) и закономерностями, следующими из Периодического закона. На примере щелочноземельных элементов второй группы отчетливо видна определенная корреляция структурных и физико-химических факторов. Разрыхление плотнейшей упаковки при переходе к тяжелым элементам (барю и радю) происходит на фоне изменений физико-химических свойств, сближающих их со свойствами щелочных элементов первой группы, для которых нехарактерна плотнейшая упаковка при стандартных условиях.

В литературе отсутствует общий взгляд на причины выбора того или иного способа кристаллизации металлических фаз, хотя определенные закономерности в группах совершенно очевидны. Изострук-

турность кристаллического строения щелочных металлов при нормальном давлении и комнатной температуре, несомненно, связана с общими закономерностями, вытекающими не только из физических, но и химических свойств этих элементов.

В основе рассмотренных ранее объяснений способов упаковки типичных металлов лежит допущение образования гибридных *делокализованных* химических связей с участием *sp*-валентных электронов [6]. Эта связь оказалась настолько специфической, что заняла в теории строения вещества особое место под названием “металлическая связь”. Полагается, что на существование металлической связи указывает основное свойство металлов — наличие электронов проводимости. Высокие координационные числа и ненаправленность металлической связи (хотя в литературе встречается противоположное мнение) также свидетельствуют о специфичности этого взаимодействия. Однако прямой корреляции кристаллическая структура–электронная проводимость обнаружено не было.

Наличие электронной проводимости (металлической или полупроводниковой) в некоторых химических соединениях (оксиды, сульфиды, карбиды, нитриды и т.п.) показало, что электропроводность не является единственной особенностью металлической связи. Таким образом, электронную проводимость в металлах можно рассматривать как необходимое, но не достаточное свойство металлической связи. Отсутствие структурного подобия у щелочноземельных элементов вполне соответствует особенностям их химических свойств и, в частности, их изменению в группе. Так, несмотря на то, что все элементы второй группы достаточно активные металлы, только два из них имеют первые энергии ионизации, сопоставимые с энергиями ионизации типичных металлов. Из всех металлов щелочные металлы характеризуются наименьшими значениями первых энергий ионизации  $I_1$  (рис. 1), которые принадлежат к интервалу 4,0... 5,4 эВ [8]. В этот интервал попадают значения  $I_1$  только двух элементов второй группы (Ba и Ra). Остальные элементы этой группы имеют более высокие значения энергии  $I_1$ .

Энергия ионизации характеризует свойства изолированных атомов в газовой фазе, однако в определенных пределах ее также можно использовать для условной оценки поведения атомов в кристалле. Так, рис. 1 наглядно иллюстрирует зависимость металлических свойств от заряда ядра, что отражается на значениях первых энергий ионизации, которые в соответствии с Периодическим законом монотонно убывают по мере увеличения порядкового номера элемента в группе.

Проявление у бария и радия свойств щелочных элементов заметно при сопоставлении электрохимических свойств этих элементов.

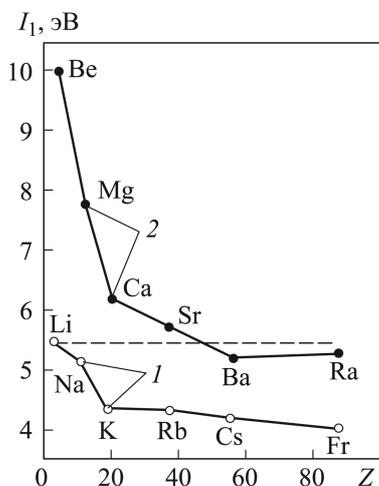


Рис. 1. Зависимость первых энергий ионизации  $I_1$  щелочных (1) и щелочноземельных (2) металлов от атомного номера  $Z$  [8]

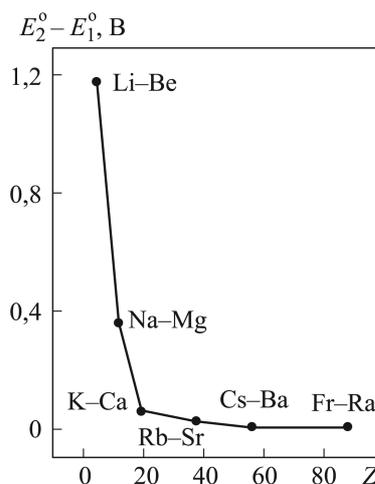


Рис. 2. Зависимость разности стандартных электродных потенциалов ( $E^\circ$ ) пар  $M(1^+)/M(E_1^\circ)$  и  $M(2^+)/M(E_2^\circ)$  элементов первой и второй групп [9] от атомного номера  $Z$

Значения электродных потенциалов, измеренные в водных растворах, демонстрируют ту же тенденцию: разность стандартных электродных окислительно-восстановительных потенциалов пар элементов одного периода второй и первой групп ( $\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$ ) неотличима от нуля только для двух пар  $Ra(2+)/Ra-Fr(1+)/Fr$  и  $Ba(2+)/Ba-Cs(1+)/Cs$  (рис. 2). Это свидетельствует о близости химических свойств бария и радия со свойствами их щелочных тип-аналогов — цезия Cs и франция Fr соответственно. Что касается свойств химических соединений, то различие элементов первой и второй групп, а также элементов второй группы, еще более резкое. Эта особенность наглядно проявляется при сопоставлении свойств гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Элементы первой группы образуют щелочи, хорошо растворимые в воде и в большинстве полярных органических растворителей. Напротив, во второй группе только гидроксиды бария и радия умеренно растворяются в воде, образуя сильные основания (щелочи). Растворимость остальных гидроксидов монотонно убывает в порядке уменьшения заряда ядра, а гидроксид  $Be(OH)_2$  не только практически нерастворим, но и проявляет амфотерные свойства, что совершенно нехарактерно для щелочных элементов.

Из всех элементов второй группы только барий аналогично щелочным металлам образует при нагреве на воздухе  $BaO_2$ . Пероксиды более легких щелочноземельных элементов получают только косвенным путем.

Перечень свойств тяжелых щелочноземельных элементов, указывающих на их закономерное сходство со свойствами щелочных металлов, не ограничивается перечисленными примерами. Следует отметить, что даже степень окисления +1 для щелочноземельных элементов в химических соединениях также нельзя считать слишком экзотичной. Электролиз расплава хлорида бария ( $\text{BaCl}_2$ ) приводит к образованию на катоде  $\text{BaCl}$ , что значительно затрудняет получение металлического бария электрохимическим способом. Таким образом, при переходе от легких элементов второй группы ( $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ) к барию и радю имеет место закономерное сближение физико-химических свойств с соответствующими характеристиками элементов первой группы. Это указывает на заметную групповую “неоднородность” щелочноземельных металлов, которая полностью игнорировалась в концепции Энгеля–Брюэра, в зонной теории, а также в других подходах к описанию кристаллического строения металлов и сплавов (например, теория свободного “электронного газа”).

Анализируя донорно-акцепторные свойства элементов второй группы, А.А. Годовиков показал, что электроотрицательность, сродство к электрону и другие энергетические и силовые характеристики у бериллия и магния не позволяют отнести легкие элементы второй группы к щелочным металлам, что полностью соответствует их химическим свойствам [3, 8].

Поскольку современные представления о природе металлической связи основаны на взаимодействии атомных орбиталей с делокализованными валентными электронами, заселяющими гибридные атомные орбитали [3, 6], вопрос о существовании ионизированных атомов (катионов) в кристаллической решетке не требует специального обсуждения. Вероятнее всего, существование катионов в узлах кристаллической решетки металлов, учитывая свободное движение валентных электронов в зоне проводимости, имеет динамический характер.

С одной стороны, уменьшение энергии ионизации существенно влияет на возрастание времени “жизни” ионизированного состояния, что в свою очередь должно вызывать кулоновское отталкивание положительно заряженных орбиталей металла. В связи с этим для элементов первой группы кулоновское отталкивание, скорее всего, будет больше по сравнению с кулоновским отталкиванием у металлов, обладающих более высокими значениями энергии ионизации, что приводит к “разрыхлению” плотнейшей упаковки. С другой стороны, для большинства известных металлов первые энергии ионизации принадлежат к интервалу 6,5...10,5 эВ [8], т.е. сопоставимы со значениями энергий бериллия и магния, однако далеко не все из них кристаллизуются

с образованием плотнейшей упаковки (например,  $\alpha$ -Fe). Таким образом, энергетические характеристики атомов не отражают специфики поведения металлов и не представляют собой однозначной функции их свойств.

В связи с этим Годовиков предложил оценивать склонность к ионизации с помощью силовых характеристик, поскольку именно сила кулоновского взаимодействия электрона с атомным остовом характеризует восстановительную способность металлов [8]. Согласно Годовикову [3, 8], донорно-акцепторные свойства элементов непосредственно связаны с силовыми характеристиками, полученными делением сродства к электрону  $F$  на орбитальный радиус атома  $r_{\text{орб}}$  ( $\gamma_{\text{орб}} = F/r_{\text{орб}}$ ) и  $n$ -й энергии ионизации  $I_n$  на соответствующие значения орбитальных радиусов катионов  $r_{\text{орб}}^{n+}$  ( $\gamma_{\text{орб}}^{n+} = I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$ ).

В координатах  $\gamma_{\text{орб}} - r_{\text{орб}}$  барий попадает на границу области щелочных катионов, в то время как кальций, стронций и магний располагаются в области основных элементов [3, 8]. Бериллий закономерно занимает место среди элементов, образующих амфотерные оксиды и гидроксиды.

Разработанный Годовиковым подход к описанию закономерностей в свойствах элементов основан на сопоставлении силовых характеристик, относящихся либо к незаряженным атомам ( $\gamma_{\text{орб}}$ ), либо к катионам с устойчивыми степенями окисления ( $\gamma_{\text{орб}}^{n+}$ ). Это в случае металлов второй группы предполагает существование двухзарядных катионов в металлической фазе. В химических соединениях такая форма металлов вполне очевидна, однако вопрос о достоверности существования исключительно двухзарядных катионов в металлическом состоянии остается открытым и требует специальных доказательств. При этом между числом “коллективизированных” электронов и физическими свойствами (электрическое сопротивление, теплоемкость, твердость, пластичность и т.п.) также отсутствует какая-либо устойчивая корреляция [10–12].

Энергия удаления второго электрона от катионов  $\text{Be}^+ - \text{Ra}^+ +$  в газовой фазе, которая использована Годовиковым для оценки величины  $\gamma_{\text{орб}}^{n+}$ , достаточно высока и принадлежит к интервалу 10,14... 18,21 эВ [8]. В твердой фазе за счет эффективного перекрытия атомных орбиталей увеличивается число допустимых квантовых состояний (энергетическая зона) и энергия связи электрона с атомным остовом уменьшается, что приводит к увеличению времени жизни катионов металла.

Однако использование величин  $\gamma_{\text{орб}}^{2+}$  для оценки свойств металлов не позволяет обнаружить связь между силовыми характеристиками и отсутствием изоструктурности в ряду шелл-аналогов второй группы. Этот вывод наглядно иллюстрируют данные, представленные на

рис. 3, на котором изображены зависимости  $\xi_{\text{орб}}^{n+} = I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$  от орбитального радиуса одно- и двухзарядных катионов металлов первой и второй групп, рассчитанные по соотношениям

$$\xi_{\text{орб}}^{1+} = I_1/r_{\text{орб}}^{1+}, \quad (1)$$

$$\xi_{\text{орб}}^{2+} = I_2/r_{\text{орб}}^{2+}, \quad (2)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — первая и вторая энергии ионизации;  $r_{\text{орб}}^{1+}$  и  $r_{\text{орб}}^{2+}$  — орбитальные радиусы ионов металлов первой и второй групп в соответствующих устойчивых степенях окисления.

Величины  $\xi_{\text{орб}}^{n+}$  закономерно отражают только общую тенденцию силовых характеристик в группе.

По мере увеличения порядкового номера элемента наблюдается уменьшение силовых характеристик атомов, поскольку эти характеристики ионов есть мера силы связи валентных электронов с ядром. При этом изменение силовых характеристик при изменении орбитальных радиусов ионов подчиняется различным зависимостям для металлов первой и второй групп, несмотря на то, что с увеличением атомного номера элемента поведение представленных функций одинаково и разность соответствующих величин соседних элементов монотонно убывает. Так, для цезия и бария, у которых наблюдается максимальное сближение этих зависимостей, величины  $\xi_{\text{орб}}^{1+}$  и  $\xi_{\text{орб}}^{2+}$  отличаются примерно в 3 раза (4,2 для цезия и 11,6 для бария), что не согласуется с заметным сходством их химических свойств.

Предположим, что не все внешние электроны атомов участвуют в образовании металлической связи в кристалле (об этом, в частности, свидетельствуют данные об удельном сопротивлении металлов [11]) и примем, что щелочноземельные металлы некоторое время также могут существовать в металлической фазе в виде однократно ионизированных катионов. Тогда в обоих случаях для оценки силовых характеристик можно использовать общее соотношение  $\xi_{\text{орб}}^{1+} = I_1/r_{\text{орб}}^{1+}$ .

Значения орбитальных радиусов однозарядных катионов элементов второй группы были вычислены с учетом изменения ионных радиусов для каждой пары щелочного и щелочноземельного металла  $\Delta r = r_{\text{орб}}^{1+} - r_{\text{орб}}^{2+}$  [8]. Полученные результаты представлены на рис. 4.

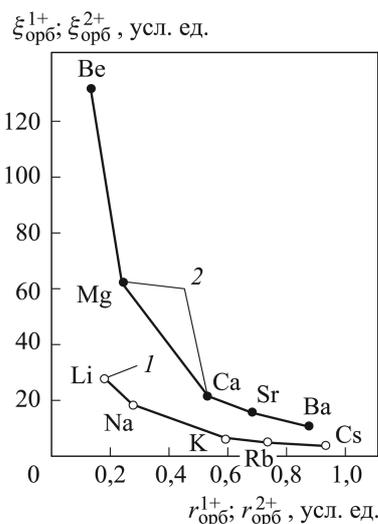
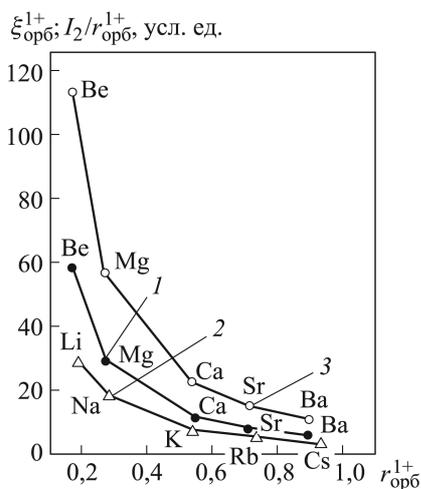


Рис. 3. Зависимость величин  $\xi_{\text{орб}}^{1+}$  и  $\xi_{\text{орб}}^{2+}$  от орбитальных радиусов  $r_{\text{орб}}^{1+}$  и  $r_{\text{орб}}^{2+}$  металлов первой (1) и второй (2) групп



**Рис. 4.** Зависимость величин  $\xi_{\text{orb}}^{1+}$  от орбитального радиуса  $r_{\text{orb}}^{1+}$  для элементов первой (1) и второй (2) групп и зависимость  $I_2/r_{\text{orb}}^{1+}$  для щелочноземельных металлов (3)

Согласно этим результатам, в координатах  $\xi_{\text{orb}}^{1+} - r_{\text{orb}}^{1+}$  также имеет место общая тенденция к уменьшению силовых характеристик атомов в группе, но в отличие от зависимостей, показанных на рис. 3, однозначно проявляется сходимость обеих серий (кривые 1 и 2) с увеличением атомного номера элемента.

Для сравнения приведем зависимость величины  $I_2/r_{\text{orb}}^{1+}$  от радиуса  $r_{\text{orb}}^{1+}$  для элементов второй группы (кривая 3, см. рис. 4), которая расположена существенно выше кривых 1 и 2. Таким образом, силовые характеристики, вычисленные по формулам (1) и (2), удовлетворительно описывают общие изменения физико-химических свойств элементов второй группы, обусловленные периодической зависимостью от атомного номера. Вместе с тем, зависимости  $\xi_{\text{orb}}^{1+}(r_{\text{orb}}^{1+})$  для элементов первой и второй групп сходятся с увеличением атомного номера металлов на фоне общей тенденции к уменьшению силовых характеристик. Так, для бария величина  $\xi_{\text{orb}}^{1+}$  практически принадлежит кривой  $\xi_{\text{orb}}^{1+}(r_{\text{orb}}^{1+})$  для щелочных металлов, т.е. фактически одновременно удовлетворяет обеим зависимостям, что свидетельствует о сближении свойств бария со свойствами элементов первой группы и полностью согласуется с химическим поведением этого элемента. Зависимость  $I_2/r_{\text{orb}}^{1+}(r_{\text{orb}}^{1+})$ , полученная для щелочноземельных элементов, проходит значительно выше для всех элементов второй группы и совершенно не совпадает с поведением зависимости  $\xi_{\text{orb}}^{1+}(r_{\text{orb}}^{1+})$  для элементов первой группы. Следовательно, можно предположить, что для тяжелых щелочноземельных элементов второй группы (Ba, Ra) силовые характеристики подчиняются общей закономерности, описывающей изменение зависимости  $\xi_{\text{orb}}^{1+}(r_{\text{orb}}^{1+})$  для щелочных металлов, что подтверждается сходством физико-химических свойств бария и радия со свойствами элементов первой группы.

Если использовать уравнение (1) для оценки силовых характеристик щелочных металлов, а для щелочноземельных металлов исходить из величин второй энергии ионизации, отнесенных к эффективным орбитальным радиусам для предыдущего по периоду элемента ( $\xi_{\text{эф}}^{2+} = I_2/r_{\text{эф}}$ ), то при сохранении общего поведения кривых 1 и 2

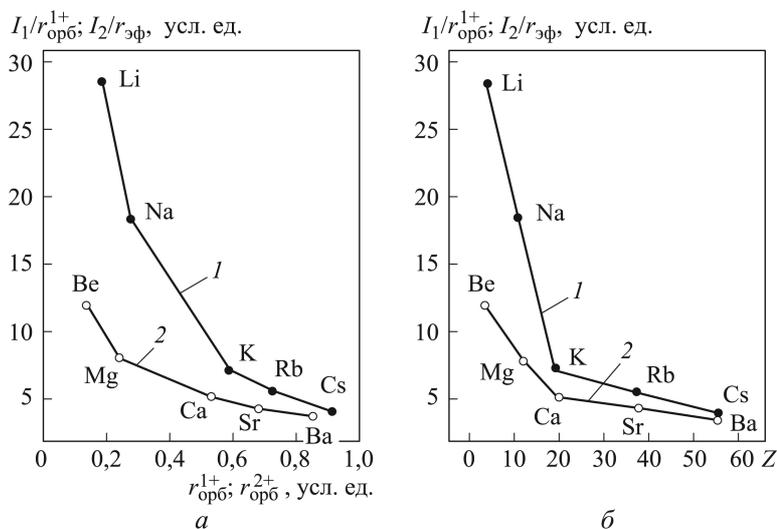


Рис. 5. Зависимости  $I_1/r_{орб}^{1+}$  и  $I_2/r_{эф}$  для элементов первой (1) и второй (2) групп от орбитальных радиусов  $r_{орб}^{1+}$  и  $r_{орб}^{2+}$  (а) и атомного номера  $Z$  (б)

(рис. 5) также обнаруживается практическое совпадение силовых характеристик для бария и цезия, как ближайших аналогов в Периодической таблице.

Сходство химических свойств бария и радия со свойствами щелочных металлов и отличие от легких шелл-аналогов отражается в структурных особенностях их кристаллов. Плотнейшая упаковка металлических фаз легких элементов второй группы (Be–Sr) при атмосферном давлении и комнатной температуре переходит в “разрыхленную” упаковку (ОЦК) у бария и радия, которая характерна для типичных металлов первой группы.

В заключение следует отметить, что в рассмотренных подходах к объяснению кристаллического строения веществ, в том числе элементов второй группы, учитывалось влияние лишь одного фактора — строения энергетических уровней атомов.

Многочисленные примеры и, в частности, явление полиморфизма, подтверждают вывод о том, что кристаллическое строение вещества есть функция не только строения энергетических уровней атомов и характера их заселения электронами. Не вызывает сомнения, что она также является функцией внешних параметров и, следовательно, весьма чувствительна к их изменению. При этом строение энергетических уровней атомов — имманентное свойство вещества, обусловленное исключительно его природой и не зависящее от внешних воздействий. Влияние внешних факторов отражается лишь на распределении электронов по квазинепрерывным допустимым квантовым состояниям в твердой фазе. Поэтому для достоверной оценки характера распределе-

ния электронов по энергетическим состояниям необходимо учитывать свойства, измеренные при сопоставимых условиях.

Энергетические характеристики атомов (энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и т.п.) зависят от внешних факторов, игнорирование которых может стать причиной отсутствия прямых корреляций. Например, табличные значения энергии ионизации, которыми пользуются исследователи, нормированы к абсолютно нулю температуры. При этом по определению кинетическая энергия удаляемого с атомной орбитали электрона также приравнивается к нулю, что справедливо только для идеализированного газового состояния. Поэтому выводы, полученные при использовании этих величин для объяснения свойств веществ при других условиях (например, при нормальном давлении и комнатной температуре в твердой фазе), строго говоря, не являются корректными, и только в некотором приближении могут рассматриваться в качестве их оценки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baur W.H. One hundred years of inorganic crystal chemistry — a personal view // *Crystallography Reviews*. 2014. Vol. 20. Iss. 2. P. 64–116.
2. Watkin D.J. Chemical crystallography — science, technology or a black art // *Crystallography Reviews*. 2010. Vol. 16. Iss. 3. P. 197–230. DOI:10.1080/08893110903483246
3. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, 1979.
4. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 256 с.
5. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
6. Электронная структура переходных металлов и их сплавов; под ред П. Бека. М.: Металлургия, 1966. С. 211–224.
7. Engel N. *Kem. Maanedstidende*. 1949. Vol. 5, 6. P. 8–10.
8. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. Вып. 480.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2007. 447 с.
10. Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твердого тела для инженеров. М.: Техносфера, 2012. 558 с.
11. Куттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во техн.-теор. лит-ры, 1957. 524 с.
12. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Физматгиз, 2009. 600 с.

## REFERENCES

- [1] Baur W.H. One Hundred Years of Inorganic Crystal Chemistry — a Personal View. *Crystallography Reviews*, 2014, vol. 20, iss. 2, pp. 64–116.
- [2] Watkin D.J. Chemical Crystallography—Science, Technology or a Black Art. *Crystallography Reviews*, 2010, vol. 16, iss. 3, pp. 197–230. DOI:10.1080/08893110903483246
- [3] Godovikov A.A. *Kristallokhimiya prostykh veshchestv* [Crystal chemistry of elements]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1979.

- [4] Urusov V.S., Eremin N.N. Kristallokhimiya [Crystal chemistry]. Moscow, MGU im. M.V. Lomonosova Publ., 2010, 256 p.
- [5] Egorov-Tismenko Yu.K. Kristallografiya i kristallokhimiya [Crystallography and crystal chemistry]. Moscow, KDU Publ., 2005. 592 p.
- [6] Bek P., ed. Elektronnaya struktura perekhodnykh metallov i ikh splavov [Electronic structure of transition metals and their alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966, pp. 211–224.
- [7] Engel N. Kem. Maanedstidende, 1949, vol. 5–6, pp. 8–10.
- [8] Godovikov A.A. Periodicheskaya sistema D.I. Mendeleeva i silovye kharakteristiki elementov [Mendeleev's periodic system of chemical elements and power characteristics of elements]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1981, iss. 480.
- [9] Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy khimii [Reference book on analytical chemistry]. Moscow, Al'yans Publ., 2007. 447 p.
- [10] Gurtov V.A., Osaulenko R.N. Fizika tverdogo tela dlya inzhenerov [Solid state physics for engineers]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2012, 558 p.
- [11] Kittel' Ch. Vvedenie v fiziku tverdogo tela [Introduction to solid state physics]. Moscow, Tekhn.-Teor. Lit. Publ., 1957. 524 p.
- [12] Abrikosov A.A. Osnovy teorii metallov [Fundamentals of metals]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 2009. 600 p.

Статья поступила в редакцию 27.04.2015

Козлов Алексей Сергеевич — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Kozlov A.S. — student, Bauman Moscow State Technical University.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Захаров Александр Николаевич — д-р хим. наук, профессор химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1.

Zakharov A.N. — D.Sc. (Chem.), Professor of Chemistry, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University.

Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory ul. 1, Moscow, 119991 Russian Federation.

**Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Козлов А.С., Захаров А.Н. Влияние химических факторов на кристаллическое строение металлов второй группы // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2015. № 5. С. 113–125.

**Please cite this article in English as:**

Kozlov A.S., Zakharov A.N. Chemical impact on chrystal structure of the second-group metals. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2015, no. 5, pp. 113–125.