

О.С. СИРОТКИН, А.М. ТРУБАЧЕВА, Р.О. СИРОТКИН

О СООТНОШЕНИИ ТРЕХ КОМПОНЕНТ ХИМИЧЕСКОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

(Казанский государственный энергетический университет)

Сегодня очевидно, что реальные гомо- и гетероядерные соединения имеют по существу промежуточный тип химической связи между тремя предельными (ковалентной, металлической и ионной). В работе показана целесообразность расчета всех трех компонент гетероядерного химического взаимодействия элементов на примере некоторых интерметаллидов. В работе также предложен способ их расчета и показаны его преимущества перед ранее предложенными методиками.

Актуальность исследований по качественной и количественной оценке вклада главных ти-

пов химических связей (ковалентной, металлической и ионной) в реальные гетероядерные связи

достаточно очевидна ввиду того, что последние всегда по существу являются промежуточными (смешанными) между тремя предельными.

По ранее известным в литературе данным, гетероядерным соединениям приписываются различные типы химических связей [1, 2], которые часто противоречат друг другу. В химической энциклопедии не указывается то, что гетеросоединения должны иметь тройной тип связи. Так для интерметаллидов [3] указывают ковалентно-металлический тип (Ni-As), металлический тип (Ni-In), ионно-ковалентный тип связи (Ni-Te) и так далее. При этом по ранее известным в литературе методикам оценки компонент связи, (по данным Полинга) невозможно объяснить рост металлических свойств в ряду соединений Mg – C, Mg – Si, Mg – Ge, Mg – Sn, Mg – Pb. Причем, именно у последнего интерметаллида этого гомологического ряда (Mg₂Pb) степень металличности должна преобладать над ковалентностью, объясняя факт наличия у него типичных металлических свойств. При этом трудно предположить, что при превращении гомосоединений Mg и Sb в гетеросоединение Mg₃Sb₂, то есть при преобразовании преимущественно металлических гомосвязей магний – магний (Mg⁺(-)Mg⁺) и сурьма – сурьма (Sb⁻(-)Sb⁺) (характеризуемых значительной долей металличности [2]) в гетеросвязь Mg – Sb, последняя полностью потеряет металлическую компоненту.

В настоящей работе нами использован [4] следующий способ расчета основных компонент химической связи для гетероядерных соединений.

1. Рассчитываются степени ковалентности (C_к) и ионности (C_и) по формулам

$$C_k = \exp(-0.18 \cdot \Delta\chi^2) \quad (1)$$

$$C_{и} = 1 - \exp(-0.18 \cdot \Delta\chi^2) \quad (2)$$

где Δχ – разница электроотрицательностей (ЭО) элементов.

2. Определяем χ_{ср} пары элементов, образующих химическую связь по формуле

$$\chi_{ср} = (\chi_{Э1} + \chi_{Э2}) / 2 \quad (3)$$

где χ_{Э1} и χ_{Э2} – электроотрицательности первого и второго элементов в химической связи, соответственно.

3. Степени ковалентности (C_к) и металличности (C_м) рассчитываются по формулам

$$C_k = k \cdot \chi_{ср} \quad (4)$$

$$C_m = 1 - k \cdot \chi_{ср} \quad (5)$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий стопроцентную ковалентность связи F – F и ее ЭО, равную 3.953.

4. Сумма значений компонент гетероядерной химической связи по формулам (2), (4) и (5) принимается за 100%.

5. Приведенные значения компонент химической связи (C_{кпр}, C_{мпр}, C_{ипр}) гетероядерной химической связи определяются по следующим формулам:

$$C_{кпр} = \frac{C_k}{1 + C_{и}} \quad (6)$$

$$C_{мпр} = \frac{C_m}{1 + C_{и}} \quad (7)$$

$$C_{ипр} = \frac{C_{и}}{1 + C_{и}} \quad (8)$$

Данная методика опирается на понимание необходимости оценки C_м как в гомоядерной связи (простейшего случая), в которой присутствуют только степени ковалентности и металличности, так и в гетеросвязи. Данная необходимость опирается на взгляды Л. Полинга, рассматривающие гетероядерную связь в рамках квантовомеханических подходов как наложение ионной компоненты на ковалентную, с соответствующим учетом подобного же наложения на последнюю – металлической составляющей (в рамках единой универсальной модели химической связи) [5].

Следующим шагом являлась проблема учета природы химических элементов. Ранее нами рассчитаны данные по расчету степеней химических связей на основе различных коэффициентов (k) в уравнении 4. Это было связано с тем, что в образовании химической связи участвуют элементы различной природы. Представляет интерес сравнить эти данные с расчетами степеней ковалентности, металличности и ионности для одинаковых (усредненных) коэффициентов. Их значения приведены в таблице 1.

Сравнение полученных данных показывает, что степени ионности по двум вариантам не изменяются; степени ковалентности изменяются в пределах от 5,078% до 18,944%; а степени металличности приведенных связей изменяются в пределах от 15,020% до 36,218%. Это можно объяснить большой разницей в коэффициентах, влияющих на природу элементов в связи, а также на ее природу в целом для связей типа s-p и малым их различием для связей типа d-p. Наш взгляд более реально описывают положение одинаковые коэффициенты, так как природу связи уже учитывают значения ЭО элементов, приведенные в уточненной нами шкале ЭО Оллреда – Рохова (см. табл. 2), так как эти величины получены с учетом как ковалентных, так и металлических их радиусов.

Сравнение значений степеней ковалентности, металличности и ионности для некоторых интерметаллидов

связь	K _э	K _{ср}	K _{один}	Методика II (K _{ср})			Методика II (K _{один})			Изменение в %		
				C _к	C _м	C _и	C _к	C _м	C _и	C _к	C _м	C _и
Mg-C	37.12; 25.3	31,21	25.3	48.492	28.866	22.642	39.305	38.053	22.642	18.945	24.142	0
Mg-Si	37.12; 25.3	31,21	25.3	47.796	44.962	7.242	38.741	54.017	7.242	18.945	16.763	0
Mg-Ge	37.12; 25.3	31,21	25.3	47.642	45.722	6.636	38.616	54.748	6.636	18.945	16.486	0
Mg-Sn	37.12; 25.3	31,21	25.3	47.246	47.396	5.358	38.295	56.347	5.358	18.945	15.885	0
Mg-Pb	37.12; 25.3	31,21	25.3	46.506	49.847	3.647	37.695	58.658	3.647	18.945	15.020	0
Ni-As	22.72; 25.3	24.01	25.3	47.237	51.222	1.541	49.765	48.694	1.541	5.079	4.935	0
Ni-In	22.72; 25.3	24.01	25.3	42.802	56.918	0.280	45.092	54.628	0.280	5.078	4.023	0
Ni-Te	22.72; 25.3	24.01	25.3	47.405	50.790	1.804	49.942	48.253	1.804	5.079	4.995	0

Таблица 2.

Уточненные значения электроотрицательностей элементов.

Электроотрицательность элементов (χ, X, ЭО)																	
Н 2.103 Водород																	
Li 0.926 Литий	Be 1.569 Бериллий	символ элемента - электроотрицательность название элемента -										Ge 1.944 Германий	B 2.017 Бор	C 2.702 Углерод	N 3.115 Азот	O 3.534 Кислород	F 3.953 Фтор
Na 0.89 Натрий	Mg 1.315 Магний											Al 1.760 Алюминий	Si 1.987 Кремний	P 2.238 Фосфор	S 2.599 Сера	Cl 2.917 Хлор	
K 0.817 Калий	Ca 1.048 Кальций	Sc 1.275 Скандий	Ti 1.408 Титан	V 1.627 Ванадий	Cr 1.720 Хром	Mn 1.733 Марганец	Fe 1.74 Железо	Co 1.845 Кобальт	Ni 1.85 Никель	Cu 1.95 Медь	Zn 1.84 Цинк	Ga 1.749 Галлий	Ge 1.955 Германий	As 2.146 Мышьяк	Se 2.581 Селен	Br 2.809 Бром	
Rb 0.771 Рубидий	Sr 0.961 Стронций	Y 1.2 Иттрий	Zr 1.31 Цирконий	Nb 1.44 Ниобий	Mo 1.530 Молибден	Tc 1.642 Технеций	Ru 1.641 Рутений	Rh 1.748 Родий	Pd 1.528 Палладий	Ag 1.546 Серебро	Cd 1.665 Кадмий	In 1.725 Индий	Sn 1.884 Олово	Sb 1.979 Сурьма	Te 2.171 Теллур	I 2.342 Йод	
Cs 0.735 Цезий	Ba 0.948 Барий	La 1.192 Лантан	Hf 1.293 Гафний	Ta 1.409 Тантал	W 1.521 Вольфрам	Re 1.628 Рений	Os 1.629 Осмий	Ir 1.727 Иридий	Pt 1.526 Платина	Au 1.519 Золото	Hg 1.626 Ртуть	Tl 1.681 Таллий	Pb 1.778 Свинец	Bi 1.886 Висмут	Po 1.952 Полоний	At Астат	

Примечание: Для s-элементов в расчетах электроотрицательности по методике Оллреда – Рохова [6] использованы металлические радиусы; для неметаллических p-элементов – ковалентные радиусы, металлических (типа Ti и Al) - металлические радиусы; для d-элементов в расчетах использовалась полусумма ковалентного и металлического радиусов. Однако для элементов, находящихся на границе между металлами и неметаллами и возможности их существования в виде двух форм (ковалентной – молекулярной и металлической), для последней с использованием металлического радиуса нами получены дополнительно следующие значения металлических ЭО: В (1.983); Al (1.620); Si (1.943); Ge (2.054); As (2.101); Se (2.395); Sn (1.932); Sb (2.001); Te (2.127); Bi (1.922).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Белашенко Д.К.** Неорганические материалы – 1996. Т. 32. № 2. С. 180-184.
2. **Тарасов В.В.** Проблемы физики стекла. М.: Стройздат. 1979. 256 с.
3. **Скаков Ю.А.** Интерметаллиды. Химическая энциклопедия. Т. 2. М. БРЭ. 1998. С. 478 – 486.
4. **Сироткин О.С., Трубочева А.М., Сироткин Р.О.** Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2005.
5. **Сироткин О.С.** Начало единой химии. Казань: ФЭН. 2003. -252 с.
6. **Allred A.L., Rochow E.G. J.** Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 5. P. 264 - 268 Pergamon Press Ltd., London.

Кафедра материаловедения
и технологии материалов