

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Л. Паулинг*

1. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы обладают целым рядом характерных свойств: высокой тепло- и электропроводностью, металлическим блеском, ковкостью, способностью замещать водород в кислотах и т. д. Особенно характерны эти свойства для элементов нижней левой части периодической таблицы.

Лорентц¹ создал теорию металлов, объясняющую качественно некоторые характерные свойства. Последние годы эта теория усиленно разрабатывается на базе квантовомеханических представлений. Согласно этой теории, кристаллическая решетка металла построена из жестких сфер (катионы металлов), в промежутках между которыми движутся свободные электроны. Предположение о свободных электронах в металле позволяет объяснить весьма просто металлический блеск и другие оптические свойства, высокую тепло- и электропроводность, высокие значения теплоемкости и энтропии и некоторые другие свойства металлов. Одной из интересных особенностей металлов является малый и независимый от температуры парамагнетизм. Рассмотрение этого явления Паули в 1927 г.² положило начало современной электронной теории металлов. Фундаментальное предположение этой теории состоит в том, что в металле имеется непрерывный или частично непрерывный ряд энергетических уровней для «свободных» электронов. При абсолютном нуле N электронов занимают попарно $\frac{N}{2}$ наиболее низких уровней. В соответствии с принципом Паули, спины электронов каждой пары должны быть направлены в противоположные стороны, так что во внешнем магнитном поле спиновые магнитные моменты электронов не ориентируются. При более высоких температурах некоторые из этих пар разделяются, причем один из электронов пары переходит на более высокий энергетический уровень. Спин-моменты неспаренных электронов обуславливают парамагнитную восприимчивость металлов. Число неспаренных электронов растет с повышением температуры, но роль спина одного неспаренного электрона в определении парамагнитной восприимчивости понижается с повышением температуры. Количественное рассмотрение этих двух эффектов привело к температурно-независимой парамагнитной восприимчивости наблюдаемого порядка величины.

Квантовомеханическая теория металлов разработана Зоммерфельдом и рядом других исследователей³⁻¹². Изложение ее не входит в задачу настоящего очерка, и мы будем рассматривать проблему строения металлов с более химической точки зрения. Это рассмотрение не конкурирует с физико-теоретическим, а является другим подходом к той же цели.

2. ПРИРОДА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Рассмотрим кристалл лития. Он состоит из атомов лития, расположенных в узлах центрированной кубической решетки, как показано на рис. 1. Каждый атом имеет восемь ближайших соседей, расположенных в углах куба. Расстояние до каждого из соседей равно 3,04 Å. Весьма интересно, что

* Гл. XI книги Л. Паулинг, *The Nature of the Chemical Bond*, Oxford, Cornell, 1939. Перевод М. Е. Дяткиной под редакцией Я. К. Сыркина.

это расстояние близко к ожидаемому для одно- или двухэлектронной связи между двумя атомами лития. Расстояние одноэлектронной связи $\text{Li}-\text{Li}$ оценивается на основании квантовомеханических расчетов^{13, 14} в 3,02 Å; расстояние максимума функции распределения электрона от ядра¹⁵⁻¹⁶ в свободном атоме Li (1,6 Å) также показывает, что расстояние $\text{Li}-\text{Li}$ должно быть около 3,2 Å, так как расстояние $\text{H}-\text{H}$ в H_2^+ как раз равно удвоенному расстоянию максимума функции распределения электрона от ядра в атоме водорода.

Связи в кристалле лития могут быть как одно-, так и двухэлектронными. Эти связи не локализованы, а резонируют между разными парами атомов.

Установлено, что в добавление к восьми ближайшим соседям на расстоянии в 3,04 каждый атом лития имеет шесть соседей на расстоянии 3,51 Å (только на 15% дальше), и что могут образовываться связи также и с этими атомами. Кубическая центрированная структура может рассматриваться как имеющая координационное число 14 вместо 8. Картина металла как структуры, в которой одно- и двухэлектронные связи резонируют между несколькими положениями, предполагает, что максимальная стабильность должна быть вообще связана с максимальным координационным числом, так как с увеличением числа положений, между которыми могут резонировать связи, увеличивается резонансная энергия, стабилизирующая систему. Этот вывод находится в согласии с экспериментом; характерные структуры металлов являются двумя типами плотной упаковки сфер с координационным числом, равным двенадцати, или центрированной кубической структурой с координационным числом, равным примерно четырнадцати. В интерметаллических соединениях, содержащих атомы разных размеров, подчас достигается еще более плотная упаковка с большими координационными числами.

В дальнейшем, с изложенной точки зрения будут рассмотрены атомные структуры, межатомные расстояния и другие вопросы.

Если принять в качестве постулата, что атом в металле имеет много возможностей образования связей и что структуры с разными координационными числами мало отличаются по устойчивости, то этим можно объяснить характерную для металлов ковкость. Благодаря деформации кристалла некоторые атомы уходят из стабильных по отношению к соседним атомам положений. Это смещение сильно понижает прочность межатомных связей, и кристалл ломается из-за того, что конфигурация, возникшая после деформации, не устойчива. В металлах, однако, число и направления связей, которые могут быть образованы атомом с соседними атомами, не очень ограничены, и, следовательно, после деформации первоначальной структуры атом может образовывать связи, примерно столь же прочные, как и первоначальные. Благодаря этому металлы обладают специфической способностью восстанавливаться после деформации.

3. РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Структура с плотной упаковкой.

Если стабильность металлических кристаллов определяется числом связей, образованных на минимальных расстояниях, без участия длинных связей, то наиболее устойчивыми должны быть структуры с плотной упаковкой. В этих структурах образуются связи между каждым атомом и его двенадцатью ближайшими соседями, за которыми следуют атомы, более удаленные (на 41%), и потому связи с ними не имеют большого значения. Достойно внимания, что

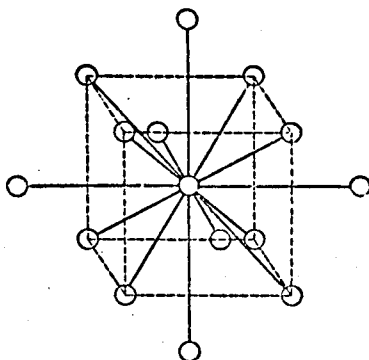


Рис. 1. Центрированная кубическая структура кристаллов лития и других металлов

из пятидесяти одного металлического элемента, приведенного в табл. 1, тридцать кристаллизуются в кубической или гексагональной плотной упаковке или в обоих этих упаковках. Аппроксимация атомов в металле, как совокупности взаимно притягивающихся сфер, согласуется с опытными величинами отношения осей $\frac{c}{a}$ в гексагональной плотной упаковке, приведенными в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Отношение $\frac{c}{a}$ в гексагональной плотной упаковке для различных металлов

Be 1,585	La 1,615	Tl 1,601	Ru 1,583
Mg 1,624	Ce 1,62	Zr 1,589	Os 1,579
Ca 1,64	Pr 1,620	Hf 1,587	Co 1,624
Y 1,587	Nd 1,608	Cr 1,626	Ni 1,64
Tl 1,600	Er 1,63	Re 1,615	Zn 1,856
			Cd 1,886

Из тридцати одного значения девятнадцать только на 4% отклоняются от теоретического значения $\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,633$, при котором двенадцать наименьших

расстояний равны. Исключение составляют лишь два вещества — цинк и кадмий; они будут рассмотрены ниже, вместе с некоторыми другими металлами, кристаллизующимися в структурах, получаемых деформацией плотных упаковок — с укорочением некоторых межатомных расстояний за счет других.

Кубическая и гексагональная плотные упаковки мало отличаются друг от друга; это подтверждается примерным равенством межатомных расстояний в структурах металлов, существующих в этих двух аллотропических формах (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Металл	Межатомные расстояния	
	Кубическая плотная упаковка (А 1)	Гексагональная плотная упаковка (А 3)
Ca	8,932Å	3,940; 3,955
Co	2,506	2,499; 2,507
Ni	2,487	2,490; 2,490
La	3,754	3,727; 3,754
Ce	3,637	3,630; 3,650
Tl	3,423	3,404; 3,450

Межатомные расстояния и металлические радиусы

В центрированной кубической структуре, обнаруженной у пятнадцати металлов, каждый атом образует восемь «сильных» и шесть «слабых» связей. Первые соответствуют наименьшим межатомным расстояниям в кристалле, а последние — расстояниям, увеличенным на 15%. Представляется вероятным, что для некоторых металлов эта структура устойчивей плотной упаковки, так как 8 сильных связей и 6 слабых могут дать большую полную энергию, чем 12 эквивалентных связей в плотноупакованных структурах. Общее наблюдение, что возрастание силы связи сопровождается уменьшением межатомного расстояния, подсказывает, что радиус атома металла с координационным числом, равным двенадцати, должен быть несколько больше, чем при координационном числе, равном восьми. Разница, найденная эмпирически,

Это может быть объяснено тем¹⁷, что из пяти *d*-орбит приблизительно только 2,5 могут участвовать в образовании связей (при гибридизации с *s*- и *p*-орбитами). Подтверждением этой теории являются наблюдаемые значения магнитных моментов насыщенных ферромагнитных металлов; эта же теория позволяет разумно объяснить самое явление ферромагнетизма.

В табл. 4 собраны значения металлических радиусов для координационных чисел 12 и 8, нанесенные на плавную кривую на рис. 2. (Опытные значения для некоторых металлов несколько отклоняются от плавной кривой; причина этого отклонения неизвестна). Весьма интересно, что металлические радиусы элементов переходных групп и других металлов очень близки к ковалентным радиусам для этих атомов. Октаэдрические ковалентные радиусы вообще несколько меньше металлических радиусов для координационного числа восемь, как и следовало ожидать, из-за уменьшения координационного числа. Эта тесная связь между металлическими и ковалентными радиусами является существенным подтверждением идеи о том, что металлические связи являются резонирующими ковалентными связями.

Табл. 4 подобна таблице металлических радиусов, опубликованной в 1929 г. Гольдшмидтом¹⁸. Интересно, отметить, что первоначально Гольдшмидт¹⁹ собрал ряд «атомных радиусов» для некоиных кристаллов без различия между металлами и другими некоиными кристаллами, как-то: алмаз, сфалерит, шпирт и т. д. Только позднее было проведено различие между металлическими и ковалентными радиусами.

Металлические структуры, связанные с плотными упаковками

Цинк и кадмий кристаллизуются в структурах, сходных с гексагональной плотной упаковкой; отличие заключается только в отношении $\frac{c}{a}$, которое имеет, соответственно, значения 1,856 и 1,896. Эти значения примерно на 15% больше, чем для плотной упаковки сфер. Вследствие этого расстояние атома от шести его ближайших соседей в плоскости заметно меньше, чем расстояние от остальных шести соседей (трех выше этой плоскости и трех — ниже). Для цинка эти межатомные расстояния равны 2,660 и 2,907 Å, а для кадмия — 2,978 и 3,287 Å. Теоретические значения для координационного числа 12 лежат для обоих элементов между этими значениями.

Из межатомных расстояний можно вывести заключение, что связи в гексагональных слоях атомов в этих металлах прочнее, чем связи между слоями. Это заключение подтверждается свойствами кристаллов, для которых характерны слоистость и большие значения сжимаемости, коэффициента теплового расширения и электрического сопротивления в направлении, перпендикулярном плоскости основания, чем в направлении самой плоскости. Более того, измерения интенсивностей отраженных рентгеновских лучей показали, что константа возвращающей силы больше для колебаний в плоскости, в которой находятся шесть ближайших соседей²⁰⁻²⁴.

Структура ртути (*A* 10) близка к структурам цинка и кадмия; она получается из кубической плотной упаковки сжатием куба вдоль одной из осей третьего порядка; гексагональные слои атомов находятся ближе друг к другу, чем в плотной упаковке. Каждый атом ртути имеет трех соседей в слое над ним и трех — в слое под ним на расстоянии 2,999 Å и шесть в том же слое, на несколько большем расстоянии — 3,463 Å. Итак, ртуть, как и цинк и кадмий, образует шесть сильных и шесть слабых связей, но она отличается от Zn и Cd направлением этих связей. В структурах селена и теллура, мышьяка, сурьмы и висмута и кремния, германия и серого олова атомы имеют соответственно два, три и четыре ближайших соседа. В этих структурах имеются ковалентные связи между каждым атомом и его ближайшими соседями. Число этих связей соответствует обычной валентности элементов и правилу октетов. Юм-Розери²⁵ предположил, что число ближайших соседей должно возрастать при переходе справа налево в периодической таблице, доходя до пяти для Ga, In и Tl (и возможно для V и Al), шести — для Zn, Cd и Hg; семи — для

Cu, Ag, Au и т. д. Это правило не имеет общего характера, но нужно отметить совпадение с экспериментом для структур Cd, Zn и Hg. С теоретической точки зрения правило Юм-Розери не рассматривалось. Применение обычной теории валентности к Zn, Cd и Hg позволяет ожидать, что каждый атом образует две связи. Десять из двенадцати внешних электронов могут рассматриваться, как занимающие пять орбит $3d$, $4d$ и $5d$, как в двухвалентных ионах. Таким образом, остается два электрона для образования связей. Однако возможно, что атомы в металле используют максимальное число орбит для образования связей. Иначе говоря, имеется девять орбит — пять $3d$, одна $4s$ и три $4d$ — для Zn и соответствующие орбиты с большими главными квантовыми числами для Cd и Hg. Двенадцать электронов могут быть расположены на этих орбитах, причем 6 электронов попарно насыщают свои спины, а оставшиеся 6 неспаренных электронов на шести орбитах идут на образование шести ковалентных связей атома с его соседями, в соответствии с правилом Юм-Розери. Нельзя предсказать, будут ли эти шесть связей локализованы или же будут резонировать между двенадцатью положениями плотной упаковки (в Zn, Cd и Hg ковалентные связи не локализованы полностью, но чаще осуществляются между ближайшими соседями, чем между более отдаленными атомами). Возможно, что вопрос относительно локализации связей в основном определяется топологическими свойствами структуры с локализованными связями. Структуры Zn, Cd и Hg с шестью сильными связями просты и стабильны; с другой стороны, трудно расположить атомы в решетке так, чтобы каждый атом образовывал семь сильных и пять слабых связей, как этого требует правило Юм-Розери для Cu, Ag и Au; в связи с этим возможно, что указанные металлы кристаллизуются в плотной упаковке с семью ковалентными связями, резонирующими между 12-ю положениями. Не оправдывается и предсказание о пяти сильных связях для Ga, In и Tl. В Ga каждый атом имеет одного соседа на расстоянии 2,447 Å, двух — на 2,706 Å, двух — на 2,736 Å и двух — на 2,795 Å; остальные отстоят на 3,73 Å и дальше. Можно предположить, что из многих электронных структур, участвующих в резонансе с нормальным состоянием металла, значительную роль играет одна, соответствующая занятию шести орбит (пять $3d$ - и одна $4s$ -) спаренными электронами с оставлением только одного неспаренного электрона для образования связи. Индий кристаллизуется в тетрагональной структуре, соответствующей кубической плотной упаковке, удлинненной на 7% вдоль одной из осей четвертого порядка. При этом каждый атом имеет четырех ближайших соседей на расстоянии 3,242 Å и восемь — на расстоянии 3,370 Å; эта структура могла возникнуть при попытке приблизиться к структуре с пятью локализованными сильными связями. Таллий кристаллизуется и в гексагональной и в кубической плотной упаковках.

Уран известен в двух модификациях — одна в кубической плотной упаковке и другая со сложной структурой²⁶ с орторомбической симметрией, получающейся из гексагональной плотной упаковки посредством деформации, при которой каждый атом приобретает четырех ближайших соседей на расстоянии 2,80 Å. Тенденция атома урана в кристалле металла к образованию четырех сильных связей объясняется тем, что два из шести валентных электронов находятся на стабильной $7s$ -орбите, а четыре электрона образуют связи. Интересно отметить, что четыре ближайших соседа каждого атома находятся в четырех из пяти вершин тригональной бипирамиды; пятая вершина занята парой несвязывающих электронов, и конфигурация такова же, как в молекулах PF_5 , PF_5Cl_2 и PCl_5 .

Другие металлические структуры

В кремнии, германии и сером олове, которые кристаллизуются в структуре алмаза, каждый атом имеет четырех ближайших соседей, окружающих его тетраэдрически; в этих веществах, так же как и в мышьяке, сурьме, висмуте, селене и теллуре, ковалентные связи определяют конфигурацию.

Белое олово кристаллизуется в тетрагональной структуре (А 5), которая может быть описана, как структура алмаза с значительным укорочением

одной из граней куба. Тетраэдр, образованный четырьмя атомами около каждого атома на расстоянии $\text{Sn} - \text{Sn} = 3,016 \text{ \AA}$, сильно сплюснен (четыре связи лежат почти в одной плоскости); кроме того, имеются два соседа на расстоянии $3,175 \text{ \AA}$ — один над и один под средней плоскостью сплюсненного тетраэдра. Недавно открытая модификация вольфрама кристаллизуется в кубической структуре (А 15). Атомы вольфрама в этом кристалле бывают двух типов; атомы первого имеют двенадцать ближайших соседей на расстоянии $2,816 \text{ \AA}$ и восемь — на расстоянии $2,519 \text{ \AA}$; атомы второго типа — четыре на расстоянии $2,816 \text{ \AA}$ и восемь на расстоянии $3,085 \text{ \AA}$; так что эффективное координационное число равно четырнадцати. Эта структура может рассматриваться как переходная между плотной кубической упаковкой с координационным числом, равным двенадцати, и кубической центрированной структурой с эффективным координационным числом, равным четырнадцати.

Марганец является весьма своеобразным металлом; он кристаллизуется в трех модификациях, каждая с необычной структурой. В α -модификации, со структурой (А 12) имеются четыре типа атомов марганца; каждый атом имеет от двенадцати до шестнадцати соседей на расстояниях между $2,24 \text{ \AA}$ и $2,96 \text{ \AA}$. В β -модификации (А 13) имеются два типа атомов; атомы каждого сорта имеют по двенадцать соседей на расстояниях между $2,36 \text{ \AA}$ и $2,67 \text{ \AA}$. Структура γ -марганца получается из плотной кубической упаковки, если удалить край элементарного куба; каждый атом имеет восемь соседей на расстоянии $2,585 \text{ \AA}$ и четыре — на расстоянии $2,669 \text{ \AA}$. Решетка хрома является модификацией структуры (А 12) со структурой (А 2) и (А 3). Причины стабильности этих модификаций марганца и хрома до сих пор непонятны.

4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлические радиусы для каждого из трех рядов элементов переходных групп имеют, как мы видели, минимумы между шестым и десятым атомами ряда. Мы интерпретировали это как результат наличия металлических связей максимальной возможной силы. Когда число электронов на атом возрастает от одного до шести, имеет место соответствующее увеличение числа спаренных электронов, участвующих в связях атомов в металле. При дальнейшем увеличении числа электронов на атом число связывающих электронов сперва остается постоянным (около шести), а затем уменьшается, как это следует из принципа Паули. Увеличение силы связи до максимума проявляется не только в межатомных расстояниях, но и в других свойствах металлов. Тесно связанные свойства — плотность и атомный объем — проходят соответственно через максимум и минимум у никеля, рутения и осмия. Сжимаемость элементов первой переходной группы проходит через минимум у никеля; ее значения (умноженные на 10^7) при 20° равны $\text{K} - 31,7$; $\text{Ca} - 5,7$; $\text{Cr} - 0,9$; $\text{Mn} - 0,84$; $\text{Fe} - 0,63$; $\text{Ni} - 0,40$; $\text{Cu} - 0,75$; $\text{Zn} - 1,7$ и $\text{Ga} - 2,1$. Предел текучести, сопротивление на разрыв и твердость все проходят через максимум между шестым и десятым элементами каждого ряда. Точки плавления элементов точно так же указывают на максимальную силу связи в этой области*.

При первом рассмотрении кажется странным, что, например, шесть внешних электронов атома железа участвуют в образовании связей в металле, тогда как обычно железо двух- или трехвалентно, и считается, что железо имеет два или три валентных электрона. Однако в комплексных карбонилах, цианидах и нитридах переходных элементов в образовании связей участвуют все внешние электроны атома металла, так что наша картина структуры металлов подтверждается структурой этих комплексов. Интересно отметить, что наблюдаемый радиус марганца (рис. 2) лежит ниже кривой других элементов, что соответствует аномальным значениям плотности, атомного объема, сжимаемо-

* Существование экстремумов в различных свойствах элементов переходных групп у десятого атома каждого ряда обсуждалось Берналом¹⁷ в связи с природой металлической связи. Однако Бернал пришел к выводу, что характер взаимодействия в металлической связи существенно отличается от такового в ковалентной, тогда как мы считаем, что характер взаимодействия одинаков.

сти, точки плавления и других свойств этого элемента. Явление это непонятно, но оно может быть связано с аномальным радиусом марганца в соединениях MnS_2 , $MnSe_2$ и $MnTe_2$ и с тенденцией элемента кристаллизоваться в необычных структурах с значительными колебаниями межатомных расстояний.

5. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

За последние 15 лет были определены структуры кристаллов многих интерметаллических соединений и имеются некоторые достижения в разрешении трудной проблемы — выяснении причины стабильности этих соединений. Состав интерметаллических соединений вроде Sb_2Te_3 , $PtCu_3$, $MgZn_3$, Cu_3Zn_8 , KCd_3 и т. д. не связан с обычной валентностью металлов, и существенные факторы (относительные значения металлических радиусов, отношение числа валентных электронов к числу атомных ядер и т. д.) пока что еще мало понятны. В следующих параграфах будут описаны и разобраны некоторые простые структуры.

Интересно отметить, что многие сплавы, образующиеся первоначально с произвольным распределением атомов двух или более сортов, при отжиге приобретают упорядоченную структуру. Это явление усиленно изучалось в последние годы как теоретически, так и экспериментально²⁸⁻³⁵.

Структуры, основанные на элементарных решетках

Многие интерметаллические соединения имеют структуры с правильным распределением атомов двух или более сортов в узлах кубической, плотной гексагональной или центрированной кубической решеток. Среди веществ со структурами этого типа с плотной кубической упаковкой имеются следующие: $AuCu$, $PtCu$, $AuCu_3$, $PdCu_3$, $PtCu_3$, $CaPb_3$, $CaTi_3$, $CaSn_3$, $CePb_3$, $CeSn_3$, $LaPb_3$, $LaSn_3$, $PrPb_3$, $PrSn_3$. Вообще, в соединениях этого типа разница радиусов атомов невелика.

Среди интерметаллических соединений, которые имеют центрированную кубическую структуру (А 2), имеются бинарные соединения $CuPd$, $CuBe$, $CuZn$, $AgMg$, $FeAl$, $AgZn$, $AgCd$, $AuZn$, $AuCd$, $NiAl$ и $NdAl$ со структурой $CaCl_2$. В этих кристаллах каждый атом имеет в качестве ближайших соседей в углах куба восемь «чужих» атомов, тогда как в $NaFe$, $LiZn$, $LiCd$, $LiGa$, $LiIn$, $NaIn$ и $LiAl$, со структурой другого типа, основанной на (А 2), каждый атом имеет в качестве ближайших соседей четыре своих и четыре чужих атома. Кроме того, структуры, близкие к (А 2), обнаружены у $LaMg_3$, $CeMg_3$, $PrMg_3$, Fe_3Al , Fe_3Si , Sb_2Te_3 , Cu_2AlMn , Cu_3Al , Cu_3Sn и в γ -сплавах.

β -сплавы и γ -сплавы. Значение отношения числа валентных электронов к числу атомов

Юм-Розери³⁶⁻³⁸ в 1926 г. указал, что в интерметаллических соединениях с подобными структурами, при совершенно различном стехиометрическом составе, отношение числа валентных электронов к числу атомов постоянно. Так, например, β -фазы систем $Cu-Zn$, $Cu-Al$ и $Cu-Sn$ имеют аналогичные структуры, все основанные на структуре (А 2); их составы почти точно соответствуют формулам $CuZn$, Cu_3Al , Cu_3Sn . Считая медь одновалентной, алюминий — трехвалентным и олово — четырехвалентным, мы видим, что отношение числа валентных электронов к числу атомов во всех этих соединениях равно $\frac{3}{2}$.

$$CuZn: \frac{1+2}{2} = \frac{3}{2},$$

$$Cu_3Al: \frac{3+3}{4} = \frac{3}{2},$$

$$Cu_3Sn: \frac{5+4}{6} = \frac{3}{2}.$$

В этот же класс могут быть помещены $CuBe$, $AgZn$, $AgCd$, $AuZn$, $AgMg$ и Ag_3Al .

Еще более поразительны γ -сплавы, главным представителем которых являются Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ и $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$. Известны и соответствующие фазы некоторых других систем с составом Cu_5Cd_8 , Ag_5Zn_8 , Au_5Zn_8 , Ag_9Al_4 , Cu_9Ga_4 , $\text{Ag}_{31}\text{Sn}_8$, $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$, $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$ и т. д. Все эти кристаллы кубические, с 52 атомами в ячейке (27×52 для $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ в соответствии с утроенным значением a_0). Структура получается из центрированной кубической структуры A_2 с увеличением граней куба A_2 в три раза (куб содержит $3^3 \times 2 = 54$ атома), удалением двух атомов и небольшим смещением остальных. Атомы компонентов распределяются по-разному для различных стехиометрических составов.

Для γ -сплавов отношение числа валентных электронов к числу атомов имеет постоянное значение $\frac{21}{13}$:

$$\text{Cu}_5\text{Zn}_8: \frac{5+16}{13} = \frac{21}{13},$$

$$\text{Cu}_9\text{Al}_4: \frac{9+12}{13} = \frac{21}{13},$$

$$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8: \frac{31+32}{13} = \frac{21}{13},$$

$$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}: \frac{0+42}{26} = \frac{21}{13}.$$

Для того чтобы отношение сохранялось постоянным, нужно считать, что у Fe, Co, Ni, Rh, Pd и Pt число валентных электронов равно нулю.

Рассмотрение устойчивости γ -сплавов, проведенное Джонсом³⁹, показало, что число стабильных орбит в γ -структуре как раз таково, что на один атом приходится $\frac{21}{13}$ валентных электронов, с электронной парой на каждой устойчивой орбите. Бернал⁴⁰ отметил, что три γ -сплава идеального состава Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 и $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ диамагнитные (соответственно спариванию электронов), тогда как металлы вообще обнаруживают слабый парамагнетизм.

Структуры с упаковкой атомов разных размеров

Многие структуры интерметаллических соединений возникают в результате стремления расположить как можно плотнее сферические атомы разных размеров и создать как можно больше металлических связей. Кристаллом этого типа является MgZn , в котором координационное число цинка равно 12, а магния — 16. Наблюдаемые межатомные расстояния близки к сумме радиусов, приведенных в табл. 4 (эти значения приведены здесь в скобках): $\text{Zn—Zn} = 2.66$ (2.74); $\text{Zn—Mg} = 3.02$ (3.07) и $\text{Mg—Mg} = 3.17$ (3.20 Å). В Al_4Ba координационное число бария равно 20; атом бария имеет 16 соседних атомов алюминия на расстоянии 3.47—3.59 Å (3.67 Å) и 4 атома бария на расстоянии 4.53 Å (4.48 Å).

Другими соединениями этого типа являются MgZn , MgZn_2 , Cu_2Mg , Au_2Pb , Au_2Bi , CuAl_2 и ZrW_2 . Вообще, межатомные расстояния в этих кристаллах близки к соответствующим суммам радиусов из табл. 4 и связи являются нормальными металлическими связями.

Другие металлические структуры

Благодаря усилиям ряда исследователей, главным образом Бредли, Уэстрена и Фрегмена, за последние 15 лет были определены рентгенографически структуры многих других интерметаллических соединений, кроме описанных выше. Некоторые из них — простые, как, например, Mg_2Sn со структурой флюорита CaF_2 или SnSb со структурой NaCl . Другие структуры — сложные, как Cu_5Si_4 с шестью атомами меди и шестнадцатью атомами кремния в элементарном кубе с гранью 9.69 Å.

До сих пор не сформулированы общие принципы, определяющие ту или иную структуру интерметаллических соединений. Хотя имеется известный прогресс в систематизации и точной постановке проблемы, однако и по настоящее время металлическая связь является наименее понятной среди других типов химических связей.

6. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С БОРОМ, УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ

Некоторые из соединений металлов с бором, углеродом и азотом имеют структуры, которые могут рассматриваться как плотные металлические упаковки или другие простые структуры с включением небольших неметаллических атомов в промежутках между атомами металла⁴¹. AlN со структурной вурциита может рассматриваться как алюминиевая плотная гексагональная упаковка с атомами азота в тетраэдрических положениях. В этом кристалле атом азота образует ковалентные связи с четырьмя соседними атомами алюминия. ScN , TiN , ZrN , VN , NbN , TiC , ZrC , VC , NbC , TaC имеют структуру NaCl и состоят из атомов металла в плотной кубической упаковке с атомами азота или углерода в октаэдрических положениях. Так как атомы первой строчки периодической таблицы не могут образовывать больше четырех ковалентных связей, то представляется вероятным, что октаэдрическая координация шести атомов металла вокруг каждого легкого атома включает резонанс ковалентных связей между шестью положениями. Структура Fe_3N примерно такая же; атомы железа имеют плотную кубическую упаковку с атомами азота в центрах октаэдров, образованных шестью атомами железа (элементарная ячейка: 4Fe в 000 , $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 , $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; N в $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$).

Цементит Fe_3C имеет интересную структуру, включающую и октаэдрическое и тригонально-призматическое расположение атомов железа вокруг атома углерода. Борид железа FeB содержит тригональные призмы из атомов железа вокруг атомов бора; расстояние $\text{Fe}-\text{B}$ составляет примерно $2,15 \text{ \AA}$, что приблизительно равно сумме ковалентных радиусов. Однако каждый атом бора имеет также два соседних атома бора на расстоянии $1,77 \text{ \AA}$, так что в структуре имеются и ковалентные связи $\text{B}-\text{B}$. Более далеко зашел процесс образования связей $\text{B}-\text{B}$ в бориде алюминия AlB_2 , который имеет очень простую гексагональную структуру, состоящую из гексагональных слоев, образованных атомами бора, похожую на решетку графита*.

Атомы алюминия рассыпаны между слоями. Расстояние $\text{B}-\text{B} = 1,73 \text{ \AA}$. В CaB_6 , LaB_6 и других боридах MB_6 имеются структуры, включающие трехмерный остов из атомов бора, каждый из которых окружен пятью соседними атомами бора на расстоянии $1,72 \text{ \AA}$.

7. ПЕРЕХОД ОТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ К КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Систематизация веществ на основе их структур

Имеется несколько рядов аналогичных веществ, связи в которых являются промежуточными между чисто металлической и чисто ковалентной связями. Например, в ряду: C (алмаз), CSi , Si , Ge , Sn (серое) (все с тетраэдрической структурой) металлические свойства появляются впервые у карборунда и затем проявляются все сильнее и сильнее. Многие соединения металлов переходных групп с неметаллическими элементами или металлоидами, как то: пирит FeS_2 , арсенипирит FeAsS , скутерудит Co_2As_4 и т. д., которыми могут быть приписаны электронные структуры с локализованными ковалентными связями, обладают металлическим блеском, электропроводностью и другими металлическими свойствами, усиливающимися с увеличением электроположительного или металлического характера составляющих элементов.

Доказательств прямого перехода от чисто ионного типа связи к металлической имеется немного. В каждом ряду веществ, в котором есть переход от

* Интересно, что атомы щелочных металлов могут быть введены подобным образом⁴²⁻⁴⁵ в промежутки между слоями атомов углерода в графите с образованием соединений KC_8 и KC_{16} .

чисто ионной к ковалентной связи, имеется также дальнейший переход к металлической связи*. Это является лишним доказательством того, что металлическая связь по природе своей подобна ковалентной, с дополнительной свободой движения электронов. Вообще говоря, можно провести систематизацию веществ по типу связи — от чисто ионной, через ковалентную к металлической**.

Полная систематизация веществ по типу связи очень трудна из-за сложности проблемы; необходимо описывать связи различных типов, которые могут встречаться в структуре одного вещества, их отношения, а также характер получающейся структуры.

По мере того как мы будем получать все больше и больше данных о структуре молекул и кристаллов, можно надеяться, что будут достигнуты новые успехи и будут открыты новые принципы, которые позволят упорядочить область структурной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Lorentz, The Theory of Electrons (есть русский перевод, Л.—М. 1934).—2. W. Pauli, Z. f. Phys., **41**, 81, 1927.—3. A. Sommerfeld, W. Houston a. C. Eckart, Z. f. Phys., **47**, 1, 1928.—4. U. Frenkel, Z. f. Phys., **47**, 819, 1928.—5. W. Houston, Z. f. Phys., **48**, 449, 1928.—6. F. Bloch, Z. f. Phys., **52**, 555, 1928.—7. A. Sommerfeld a. N. Frank, Rev. Mod. Phys., **3**, 1, 1931.—8. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handbuch der Physik, Band 24.—9. J. Slater, Rev. Mod. Phys., **6**, 209, 1924.
10. N. Mott a. H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936.—11. A. Wilson, The Theory of Metals, Cambridge, 1936.—12. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin, 1937.—13. L. Pauling a. J. Sherman, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1450, 1937.—14. H. James, J. Chem. Phys., **3**, 9, 1935.—15. J. Hargreaves, Proc. Cambr. Phil. Soc., **25**, 75, 1929.—16. E. Wilson, J. Chem. phys., **1**, 210, 1933.—17. L. Pauling, Phys. Rev., **54**, 899, 1938.—18. V. Goldschmidt, Trans. Farad. Soc., **25**, 253, 1929.—19. V. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Oslo, 1926.
20. G. Brindley, Nature, **137**, 315, 1935; Phil. Mag., **21**, 790, 1936.—21. C. Zener, Phys. Rev., **49**, 122, 1936.—22. G. Brindley a. P. Redley, Nature, **140**, 461, 1937.—23. G. Jauncey a. W. Bruce, Phys. Rev., **51**, 1062, 1067, 1937.—24. W. Bruce a. P. McNatt, Phys. Rev., **51**, 1065, 1937.—25. W. Hume-Rothery, Phil. Mag., **9**, 65, 1930; **11**, 694, 1931.—26. C. Jacob a. B. Waren, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2588, 1937.—27. J. Bernal, Trans. Faraday Soc., **25**, 367, 1929.—28. G. Tamman, Lehrbuch der Metallographie, Leipzig, 1921.—29. G. Tamman u. O. Heusle, Z. anorg. Chem., **150**, 349, 1926.
30. U. Dehlinger a. L. Graf, Z. f. Phys., **64**, 359, 1930.—31. A. Bradley a. A. Jay, Proc. Roy. Soc., **A 136**, 210, 1932.—32. W. Bragg a. E. Williams, Proc. Roy. Soc., **A 154**, 699, 1934; **A 151**, 500, 1935.—33. H. Bethe, Proc. Roy. Soc., **A 150**, 552, 1935.—34. R. Peierls, Proc. Roy. Soc., **A 154**, 207, 1936.—35. F. Nix a. W. Schockley, Rev. Mod. Phys., **10**, 1, 1938.—36. W. Hume-Rothery, J. Inst. Met., **35**, 295, 1926.—37. A. Westgre u. G. Phragmen, Z. Metallkd., **18**, 279, 1926; Metallwirtsch., **7**, 700, 1928; Trans. Farad. Soc., **25**, 379, 1929.—38. W. Hume-Rothery, The Metallic State; есть русский перевод, М. Л., 1939.—39. H. Jones, Proc. Roy. Soc., **A 144**, 225, 1934.
40. J. Bernal, Trans. Faraday Soc., **25**, 367, 1929.—41. G. Hägg, Z. f. phys. Chem., **B 6**, 221, 1929; **B 12**, 33, 1931.—42. K. Fredenhagen u. G. Cadendach, Z. anorg. Chem., **153**, 249, 1926.—43. K. Fredenhagen u. K. Suck, Z. anorg. Chem., **178**, 353, 1929.—44. A. Schleede u. M. Wellmann, Z. f. phys. Chem., **B 18**, 1932.—45. W. Rüdorff u. U. Hofmann, Z. anorg. Chem., **238**, 1, 1938.—46. H. Grimm, Naturwiss., **17**, 535, 1929; Angew. Chem., **47**, 53, 1934.

* AgF является промежуточным веществом между солью и металлом. Это желтый, проводящий электричество кристалл, состоящий из плотно упакованных слоев... AgAgFAgAgFAgAgFAgAg... Связи между слоями Ag в основном металлические, а между Ag и F — ионно-ковалентные.

** Такие попытки были предприняты Гриммом⁴⁶, хотя он и не указывает веществ, промежуточных между солями и металлами.