

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6+544.163.2

ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И РАДИУСЫ АТОМОВ В СОЕДИНЕНИЯХ РЯДОВ ЭХ₃
(Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I)© 2022 г. К. Ф. Халитов^а, Ф. Г. Халитов^{б,*}^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия^б Казанский государственный энергетический университет, Казань, 420066 Россия

*e-mail: khalitovfar@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

На основе экспериментальных данных установлены взаимосвязи между длинами связей d и первыми потенциалами ионизации атомов и молекул. Получены функциональные зависимости для рядов соединений ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I) при замещении X или Э. Различные зависимости при варьировании Э или X объяснены их неодинаковым влиянием на электронные пары ионов Э³⁻. Предложен метод оценки величин ионных радиусов R_Э элементов N, P, As, Sb. Обсуждены взаимозависимости между значениями ионных радиусов, их дипольными моментами и величинами рефракций. Показано влияние заместителей X на величины радиусов R_Э. Оценены значения радиусов для сферически симметричных ионов R_Э(3-). Установлены линейные зависимости радиусов R_Э(3-), а также потенциалов ионизации соответствующих ионов Э³⁻ и атомов инертных газов от их эффективных зарядов.

Ключевые слова: длина связи, потенциал ионизации, соединения ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb), радиусы элементов N, P, As, Sb, дипольный момент

DOI: 10.31857/S0044453722110115

Разработка моделей, которые позволили бы с единых позиций интерпретировать экспериментальные данные, как спектральные, так и структурные, и получать дополнительную информацию, представляет интерес [1]. В частности, установление общих закономерностей изменения длин связей для определенных рядов соединений, зависимость их от радиусов атомов, образующих эти связи, электронного строения на основании различных моделей [2–5] необходимы при решении многих задач.

Ранее в работах [6–9] была предложена модель на основе параметров (ΔE , $\mu_{\text{Э}^{3-}}$), связанных с потенциалами ионизации и дипольными моментами (ДМ) ионов Э³⁻ соединений рядов ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I, CH₃, C₆H₅) и на базе экспериментальных данных были получены количественные соотношения между величинами разности (ΔE) первых потенциалов ионизации (ПИ) атомов Э и молекул ЭХ₃, валентными углами (α), дипольными моментами (μ) в основном и возбужденных состояниях, константами квадрупольного взаимодействия.

В данной работе на базе обсуждаемой модели с целью установления общих закономерностей и

оценки молекулярных параметров для рядов соединений вида ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I), проведен анализ изменения величин длин связей d , полученных в газовой фазе, при варьировании элементов Э и заместителей X. Ранее использованные в модели величины валентных углов, дипольных моментов, потенциалов ионизации, измерены в газовой фазе. Для сравнительного анализа использованы доступные в литературе величины рефракций R_n ионов Э³⁻ в кристаллической фазе.

Один из параметров обсуждаемой модели – величина ΔE , характеризующая потенциалы ионизации при варьировании Э и X в рядах соединений ЭХ₃ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I):

$$\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_{\text{H}}^{\text{Э}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{H}}^{\text{Э}}$ – первый потенциал ионизации молекулы, $E_i^{\text{Э}}$ – первый потенциал ионизации атома Э. Величина ΔE характеризует изменение энергии электронов неподеленных электронных пар (НЭП) иона Э³⁻ в молекуле при варьировании заместителей X [7]. Показано, что зависимости экспериментальных ДМ [7, 8] от величин ΔE для ря-

Таблица 1. Величины ΔE , длин связей d и дипольных моментов μ_{Θ^3-} ионов Θ^{3-} соединений ΘX_3 [7, 8, 10]

ΘX_3	ΔE , эВ	d , Å	μ_{Θ^3-} , D
NF ₃	1.56	1.365	0.12
PF ₃	-1.80	1.563	1.231
AsF ₃	-3.19	1.708	3.23
SbF ₃	-4.02	1.879	5.747
NCl ₃	3.84	1.7535	0.14
PCl ₃	-0.04	2.0426	1.355
AsCl ₃	-1.04	2.1621	2.433
SbCl ₃	-2.09	2.333	4.497
NBr ₃	4.44	1.856*	—
PBr ₃	0.52	2.22	0.989
AsBr ₃	-0.40	2.329	1.738
SbBr ₃	-1.40	2.49	3.857
NI ₃	5.43	2.024*	—
PI ₃	1.33	2.43	0.730
AsI ₃	0.70	2.557	1.242
SbI ₃	-0.42	2.719	3.105

* Рассчитаны по формуле (6).

дов ΘF_3 , ΘCl_3 , ΘBr_3 , ΘI_3 ($\Theta = N, P, As, Sb$) описываются функциями типа

$$\mu_{\text{мол}} = Y_0 + A \exp[-(B\Delta E)], \quad (2)$$

где Y_0 , A и B — постоянные для различных рядов.

В рядах молекул ΘX_3 , между дипольными моментами (μ_{Θ^3-}) ионов Θ^{3-} в молекулах и величинами ΔE , при варьировании Θ и фиксированных X , наблюдаются экспоненциальные, а при замещении атомов X и одинаковых Θ — линейные зависимости. Уравнения типа (1), (2) характеризуют относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Θ^{3-} относительно ядра при варьировании как центральных атомов Θ , так и заместителей X [7, 8].

АНАЛИЗ ДЛИН СВЯЗЕЙ $\Theta-X$

Длины связей $d_{\Theta-X}$ в молекулах зависят от величин радиусов атомов R_{Θ} и R_X , которые связаны с потенциалами ионизации валентных электронов [3, 5].

Поэтому можно ожидать определенных закономерностей в рядах ΘX_3 между длинами связей d и величинами ΔE при варьировании Θ и X [3, 5]. Экспериментальные значения длин связей для соединений ΘX_3 ($\Theta = N, P, As, Sb$; $X = F, Cl, Br, I$) приведены в табл. 1 [10].

Между величинами d и ΔE для рядов с постоянными Θ и варьированием X наблюдаются прямолинейные зависимости:

для ряда SbX_3 ($X = F, Cl, Br, I$)

$$d = 2.818 + 0.233\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.002), \quad (3)$$

для ряда AsX_3 ($X = F, Cl, Br, I$)

$$d = 2.404 + 0.219\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.014), \quad (4)$$

для ряда PX_3 ($X = F, Cl, Br, I$)

$$d = 2.063 + 0.279\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.011), \quad (5)$$

для двух NX_3 ($X = F, Cl$)

$$d = 1.099 + 0.170\Delta E. \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно оценить расстояния связей $N-Br$ и $N-I$. Согласно данным [7], в рядах $\Theta = N, P, As, Sb, Bi$ при одинаковых X потенциалы ионизации E_N^{\ominus} остаются постоянными (табл. 2).

Используя величины $E_N^{\ominus} = 10.09$ и 9.10 эВ соответственно для NBr_3 и NI_3 , из уравнения (6) получим для $d(N-Br) = 1.856$ Å и $d(N-I) = 2.024$ Å — значения, близкие к величинам $d(N-Br) = 1.778$ Å и $d(N-I) = 1.965$ Å для радикалов в газе [11, 12].

В рядах ΘX_3 с варьированием Θ и с фиксированным X наблюдаются экспоненциальные зависимости $d = Y_0 + A \exp[-\Delta E/t]$:

для ряда ΘF_3 ($\Theta = N, P, As, Sb$)

$$d = 1.289 + 0.138 \exp(-\Delta E/2.790). \quad (7)$$

В рассматриваемом интервале ошибки составляют ± 0.050 — для Y_0 , ± 0.049 — для A , ± 0.550 — для t ;

Таблица 2. Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации молекул ΘX_3 (E_N^{\ominus} , эВ)

X	N(14.53)	P(10.48)	As(9.81)	Sb(8.64)	Bi(7.29)	Среднее
F	12.97	12.28	13.00	12.66	12.96	12.77 ± 0.47
Cl	10.69	10.52	10.85	10.73	10.98	10.75 ± 0.23
Br	—	9.96	10.21	10.04	10.15	10.09 ± 0.13
I	—	9.15	9.11	9.06	9.09	9.10 ± 0.05
CH ₃	8.50	8.62	8.65	8.48	8.44	8.53 ± 0.12

Примечание. В скобках указан первый потенциал ионизации атомов Θ [7] (E_i^{\ominus} , эВ).

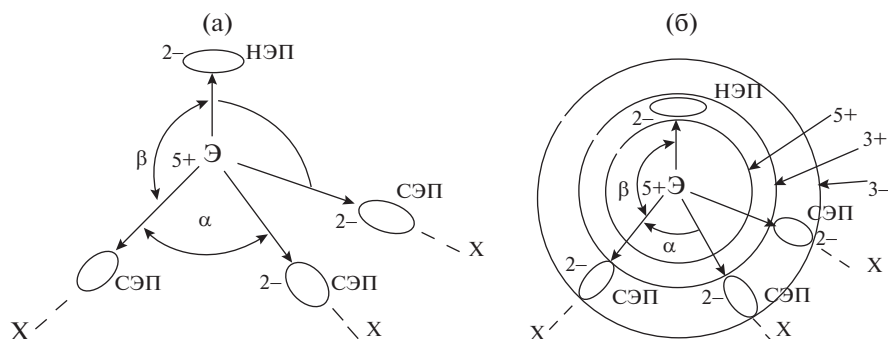


Рис. 1. Строение иона X^{3-} с тремя СЭП и одной НЭП (а) и радиусы R_X атомов X для состояний 5+, 3+, 2- (б).

для ряда XCl_3

$$d = 1.555 + 0.481 \exp(-\Delta E/4.357) \quad (8)$$

$(\pm 0.022, \pm 0.024, \pm 0.230);$

для ряда XBr_3

$$d = 1.424 + 0.858 \exp(-\Delta E/6.494) \quad (9)$$

$(\pm 0.102, \pm 0.106, \pm 0.977);$

для ряда XI_3

$$d = 1.540 + 1.110 \exp(-\Delta E/6.524) \quad (10)$$

$(\pm 0.305, \pm 0.302, \pm 2.659).$

Таким образом, между длинами связей молекул d и разностью ПИ (ΔE) в рядах X_3 с варьированием X и фиксированным X наблюдаются линейные зависимости ($E_i^{\text{X}} = \text{const}; E_{\text{H}}^{\text{X}} \neq \text{const}$, табл. 2). Для рядов с фиксированным X при варьировании центрального атома X наблюдаются экспоненциальные зависимости ($E_i^{\text{X}} \neq \text{const}; E_{\text{H}}^{\text{X}} = \text{const}$, табл. 2).

Различие функциональных зависимостей при замещении X или X в рядах X_3 можно объяснить следующим образом. В рядах с фиксированным X при варьировании заместителей X (F, Cl, Br, I) значение первого ПИ атома X E_i^{X} остается постоянным, а значение E_{H}^{X} меняется (табл. 2, уравнения (3)–(6)). В используемой модели (рис. 1) величина E_{H}^{X} является ПИ неподеленной электронной пары, который определяется суммой энергии притяжения к ядру и энергии отталкивания между НЭП и тремя связывающими электронными парами (СЭП) на валентной оболочке иона X^{3-} . В [6, 7] показано, что величина $\Delta E = E_i^{\text{X}} - E_{\text{H}}^{\text{X}}$ пропорциональна энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке. В рассматриваемом случае при постоянном значении составляющей E_i^{X} величины E_{H}^{X} определяются последовательным влиянием заместителей X на три

СЭП и соответственно на НЭП. Изменяется влияние положительного заряда X на электронные пары иона X^{3-} . Из уравнений (3)–(6) следует, что изменения влияния заместителей X на ион X^{3-} описываются прямой зависимостью.

В случае X = N, P, As, Sb и постоянного X в первом приближении влияние заместителей X остается постоянным, а ПИ E_{H}^{X} в пределах ряда не изменяется (табл. 2, уравнения (7)–(10)). Увеличение радиуса R_X в ряду X = N, P, As, Sb ослабляет влияние положительного заряда ядра на электронные пары иона X^{3-} и, соответственно, на потенциал ионизации атома $E_i \sim 1/R_X$.

Из формулы (1) следует $E_{\text{H}}^{\text{X}} = E_i - \Delta E$, т.е. при постоянных E_{H}^{X} и X в ряду X = N, P, As, Sb изменения E_i и величины энергии ΔE , пропорциональной энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке, равны. Величина E_{H}^{X} определяется энергиями притяжения к ядру и энергией отталкивания электронных пар на валентной оболочке. Величины E_i и углов α в этом ряду уменьшаются, а угол β (рис. 1а) увеличивается, т.е. расстояние между НЭП и СЭП увеличивается и, соответственно, уменьшается величина отталкивания НЭП и СЭП относительно СЭП и СЭП. В итоге при уменьшении E_i в ряду X = N, P, As, Sb происходит ослабление притяжения НЭП к ядру и ослабление отталкивания НЭП от трех СЭП. В целом противоположные величины энергий этих вкладов в E_{H}^{X} равны. Важность исследований зависимостей между энергиями притяжения к ядру и взаимного отталкивания электронов валентной орбитали обсуждается в работе [13].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН РАДИУСОВ ИОНОВ R_X И R_{X}

Длины связей можно представить в виде суммы атомных радиусов $d = R_{\text{X}} + R_X$. Ковалентные и ионные связи отличаются [3]. Во всех обсуждае-

Таблица 3. Величины радиусов ионов $R_{\text{Э}}$ и R_{X} , Å

1	2	3	4			5	6	7
			$R_{\text{Э}}(5+)$	$R_{\text{Э}}(3+)$	$R_{\text{Э}}(3-)$			
ЭX_3	$R_{\text{Э}}, \text{Å}$	$R_{\text{X}}, \text{Å}$						
NF_3	0.079	1.289	0.11	0.16	1.66	1.34	0.054	1.313
NCl_3	0.199	1.555				1.83	0.301	1.453
NBr_3	0.433	1.425				1.98	0.366	1.490
NJ_3	0.483	1.540				2.23	0.473	1.551
PF_3	0.264	1.289	0.34	0.44	2.11	1.34	0.231	1.318
PCl_3	0.486	1.555				1.83	0.603	1.449
PBr_3	0.792	1.424				1.98	0.721	1.490
PJ_3	0.905	1.540				2.23	0.892	1.550
AsF_3	0.434	1.289	0.46	0.64	2.29	1.34	0.405	1.318
AsCl_3	0.611	1.555				1.83	0.730	1.448
AsBr_3	0.912	1.424				1.98	0.827	1.487
AsJ_3	0.997	1.540				2.23	0.993	1.554
SbF_3	0.584	1.289	0.64	0.82	2.49	1.34	0.552	1.322
SbCl_3	0.777	1.555				1.83	0.884	1.445
SbBr_3	1.064	1.424				1.98	1.003	1.489
SbJ_3	1.184	1.540				2.23	1.172	1.551

мых соединениях полярные связи. Поэтому можно считать, что длина связи равна сумме радиусов ионов [3–5]. Анализ данных табл. 1 показывает, что для всех $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ разности длин связей, например для четырех пар соединений ЭF_3 и ЭCl_3 остаются постоянными: $d_{\text{Э-Cl}} - d_{\text{Э-F}} = \Delta d_{\text{Cl-F}} = 0.444 \pm 0.056$, $\Delta d_{\text{Br-Cl}} = 0.152 \pm 0.047$, $\Delta d_{\text{I-Br}} = 0.212 \pm 0.033$; т.е. в первом приближении сохранение величин разностей свидетельствует о малом влиянии на R_{X} замены $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$. Поэтому можно допустить, что в уравнениях (7)–(10) постоянные члены характеризуют R_{X} , а переменные экспоненциальные части определяют $R_{\text{Э}}$. Результаты расчетов приведены в табл. 3 (столбцы 2 и 3). Эти величины можно сравнить, например с приведенными в [5] радиусами для ионов $R_{\text{Э}}$ и R_{X} (табл. 3, столбцы 4, 5).

Известно, что при увеличении положительного заряда иона радиус уменьшается [3, 5]. Для сравнения с вычисленными радиусами в табл. 3 (столбцы 4 и 5) приведены рассчитанные в [5] $R_{\text{Э}}$ и R_{X} для зарядов (1–) ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- и (5+, 3+, 3–) для N , P , As , Sb . Действительно, сравнение литературных и полученных в настоящей работе значений R_{X} и $R_{\text{Э}}$ показывает, что закономерности изменения во всех рядах и порядки величин при варьировании Э и X качественно согласуются (табл. 3). При переходе от F к Cl , и далее к Br и I соответственно для всех Э ($\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) радиус $R_{\text{Э}}$ увеличивается на ~ 0.40 – 0.64 Å. Радиусы ионов R_{X} изменяются незначительно. Рас-

считанные в [5] значения $R_{\text{Э}}(5+)$ и $R_{\text{Э}}(3+)$ близки соответственно к величинам для ЭF_3 и ЭCl_3 (табл. 3, столбец 2). Полученные из квантово-химических расчетов значения радиусов сфер при максимальной концентрации электронов валентной оболочки $\text{N}(0.413 \text{ Å})$, $\text{P}(0.804 \text{ Å})$, $\text{As}(1.154 \text{ Å})$ [14] близки к величинам для ЭBr_3 и ЭI_3 (табл. 3, столбец 2).

В обсуждаемой модели (на базе ОЭПВО) рассматривается ион Э^{3-} молекул ЭX_3 (рис. 1а), включающий пять электронов атома Э и три электрона атомов X . На внешней оболочке иона находятся четыре электронные пары, между которыми действуют силы отталкивания. Увеличение электроотрицательности атомов X в ряду $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ сдвигает СЭП от ядра Э к X , увеличивает ДМ иона Э^{3-} (табл. 1), уменьшает угол α [7].

Согласно ионной модели [3, 15], сдвиг электронов валентной оболочки Э к X уменьшает радиус $R_{\text{Э}}$. Например, $R_{\text{Э}}$ для молекул ЭF_3 будет меньше, чем для ЭI_3 . Для сопоставления с используемыми в литературе радиусами атомов Э условно на схеме (рис. 1б) показаны окружности при зарядах $R_{\text{Э}}(5+)$ и $R_{\text{Э}}(3+)$. Эти радиусы соответствуют крайним состояниям атома Э . Первый случай соответствует отрыву от Э^{3-} всех четырех ЭП (НЭП и трех СЭП). Второй случай соответствует отрыву трех СЭП (рис. 1б). Окружность при заряде (3–), радиус которой $R_{\text{Э}}(3-)$ соответствует сферически симметричной электронной оболочке с углами $\alpha = \beta = 109.5^\circ$ и дипольным мо-

ментом $\mu_{\text{Э}}^{3-} = 0$ [7]. Для этой структуры иона энергии отталкивания всех электронных пар одинаковы [15, с. 39].

Полученные из уравнений (7)–(10) величины R_X и $R_{\text{Э}}$ должны удовлетворять и уравнениям (3)–(6). В уравнениях (3)–(6) переменная часть определяется производными $d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E)$, которые можно разложить на отдельные составляющие производные для Э и X:

$$d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E) = d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E) + d(R_X)/d(\Delta E).$$

Используя значения R_E и R_X (табл. 3, столбцы 2 и 3), полученные из уравнений (7)–(10), можно провести отдельно корреляции между ними и ΔE и записать уравнения зависимости $R_{\text{Э}} = f(\Delta E)$ и $R_X = f(\Delta E)$ для фиксированных Э. Например, для ряда SbX_3 (X = F, Cl, Br, I):

$$R_{\text{Sb}} = 1.244 + 0.172\Delta E \quad (11)$$

($r = 0.963, S_0 = \pm 0.090$),

$$R_{\text{X(Sb)}} = 1.578 + 0.064\Delta E, \quad (12)$$

откуда $d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E) = 0.172$, $d(R_X)/d(\Delta E) = 0.064$. В сумме они равны коэффициенту уравнения (3) $d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E)$. Сумма постоянных уравнений (11) и (12) равна постоянной уравнения (3). Аналогично для ряда AsX_3 (F, Cl, Br, I) имеем

$$R_{\text{As}} = 0.887 + 0.151\Delta E \quad (13)$$

($r = 0.944, S_0 = \pm 0.106$),

$$R_{\text{X(As)}} = 1.511 + 0.061\Delta E, \quad (14)$$

для ряда PX_3 (F, Cl, Br, I)

$$R_{\text{P}} = 0.611 + 0.211\Delta E \quad (15)$$

($r = 0.960, S_0 = \pm 0.100$),

$$R_{\text{X(P)}} = 1.452 + 0.074\Delta E, \quad (16)$$

для ряда NX_3 (F, Cl, Br, I)

$$R_{\text{N}} = -0.114 + 0.108\Delta E \quad (17)$$

($r = 0.927, S_0 = \pm 0.088$),

$$R_{\text{X(N)}} = 1.218 + 0.061\Delta E. \quad (18)$$

Для оптимизированных уравнений (11)–(18) всех рядов, согласно ожидаемому, производная $d(R_X)/d(\Delta E)$ характеризующая изменение R_X , мала в пределах 0.068 ± 0.007 , а для $d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E)$ от 0.108 до 0.211.

Расчитанные по уравнениям (11)–(18) $R_{\text{Э}}$ и R_X приведены в табл. 3 (столбцы 6 и 7). Разность величин составляет: $\Delta R_{\text{N}} = 0.418$, $\Delta R_{\text{P}} = 0.661$, $\Delta R_{\text{As}} = 0.588$, $\Delta R_{\text{Sb}} = 0.620$ Å. Примерно такой же порядок величин наблюдается для разности атомных (по Слейтеру) [3, стр. 140] и ионных с зарядами 3+ (табл. 3) радиусов для $\Delta R_{\text{N}} = 0.49$,

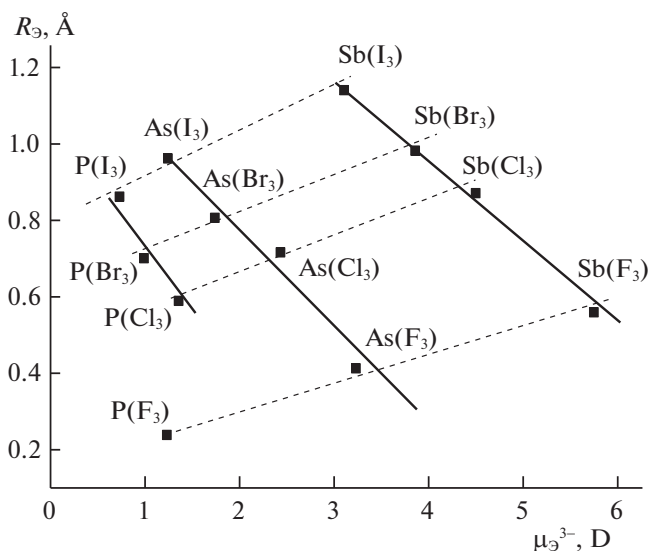


Рис. 2. Зависимости $R_{\text{Э}}$ от ДМ ионов Э^{3-} в соединениях EX_3 .

$\Delta R_{\text{P}} = 0.56$, $\Delta R_{\text{As}} = 0.51$, $\Delta R_{\text{Sb}} = 0.63$ Å. Средние величины для $R_{\text{N}} = 0.299$, $R_{\text{P}} = 0.612$, $R_{\text{As}} = 0.739$, $R_{\text{Sb}} = 0.902$ Å близки к значениям рассчитанных радиусов для заряда 3+ (табл. 3). Для R_X в рядах с варьированием Э наблюдаются незначительные изменения.

При замещении X в ряду I, Br, Cl, F увеличивается перенос электронов от Э к X. Это приводит к росту положительного заряда +Z на атоме Э и уменьшению $R_{\text{Э}}$ (рис. 1). Происходит увеличение заряда положительного конца диполя на Э относительно отрицательного иона X⁻. Значение ДМ иона Э^{3-} (рис. 1) увеличивается за счет смещения трех СЭП иона Э^{3-} к X [6–9]. Действительно (рис. 2), зависимости величин $R_{\text{Э}}$ от ДМ ионов Э^{3-} (табл. 1) [7, 8] описываются уравнениями:

$$R_{\text{Sb}} = 1.907 - 0.234\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (19)$$

($r = 0.998, S_0 \pm 0.023$),

$$R_{\text{As}} = 1.346 - 0.281\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (20)$$

($r = 0.982, S_0 \pm 0.058$),

для хлор-, бром- и йодпроизводных фосфора

$$R_{\text{P}} = 1.203 - 0.454\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (21)$$

($r = 0.979, S_0 \pm 0.042$).

Уравнения (11), (13), (15), (17) при экстраполяции позволяют оценить величины $R_{\text{Э}}(3-)$ для сферически симметричных ионов $\text{Э}^{3-}(3-)$. Для них, согласно модели ОЭПВО, наблюдается полное равновесие энергий отталкивания электронных пар на валентной оболочке при валентных углах $\text{XЭX } \alpha = 109.5^\circ$ [6–9, 15]. Величины ПИ и

Таблица 4. Величины радиусов, рефракций (R_n) и потенциалов ионизации ионов Θ^{3-} и инертных газов

Величина	$N^{3-}(3-)$	$P^{3-}(3-)$	$As^{3-}(3-)$	$Sb^{3-}(3-)$	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_{\Theta}(3-), \text{Å}$	0.523	1.445	1.777	2.258	–	–	–	–
$R_{\text{орбит}}, \text{Å}$	–	–	–	–	0.354	0.66	0.79	0.99
$R_n, \text{см}^3$	5.5	16.7	19.8	27.6	–	–	–	–
$E_H(3-), \text{эВ}$	8.64	4.59	3.92	2.75	–	–	–	–
$E_H^{\text{VIII}}, \text{эВ}$	–	–	–	–	21.56	15.79	14.00	12.13

ΔE для этого состояния приведены в [6–9]. Для всех $\Theta^{3-}(3-)$ при углах $\alpha = \beta = 109.5^\circ$ значение $\Delta E = 5.89$ эВ, $\mu_{\Theta}^{3-} = 0$ (рис. 1), а $E_H^N(3-) = 8.64$, $E_H^P(3-) = 4.59$, $E_H^{As}(3-) = 3.92$, $E_H^{Sb}(3-) = 2.75$ эВ. Из уравнений (11), (13), (15), (17) при $\Delta E = 5.89$ эВ получим $R_{Sb}(3-) = 2.258$ Å, $R_{As}(3-) = 1.777$ Å, $R_P(3-) = 1.855$ Å, $R_N(3-) = 0.523$ Å. Завышенная величина $R_P(3-) = 1.855$ Å при экстраполяции до $\Delta E = 5.89$ эВ может быть связана со значительным понижением экспериментального значения E_n^P для PF_3 от среднего для фторпроизводных ΘF_3 (табл. 2) и соответствующим увеличением $d(R_{\Theta})/d(\Delta E)$ в уравнении (15).

Для состояния $(3-)$ величины $R_{\Theta}(3-)$ всего ряда оценены в работах [16, 17]. Например, в работе [16, с. 240] для $(3-)$ для всего ряда $R_N(3-) = 1.66$ Å, $R_P(3-) = 2.11$ Å, $R_{As}(3-) = 2.29$ Å, $R_{Sb}(3-) = 2.49$ Å. Эти данные можно сравнить с полученными из уравнений (11), (13), (15), (17) величинами $R_{\Theta}(3-)$, за исключением $R_P(3-) = 1.855$ Å. Между полученными нами и литературными величинами для трех соединений производных Sb, As, N наблюдается прямая зависимость:

$$R_{\Theta}(3-) = -2.918 + 2.067R_{\Theta}(3-)_{\text{лит}} \quad (22)$$

$(r = 0.999, S_0 \pm 0.049).$

Уравнение (22) можно использовать для уточнения рассчитанного из уравнения (15) завышенного значения $R_P(3-) = 1.855$ Å. Подставляя в уравнение (22) литературное значение $R_P(3-)_{\text{лит}} = 2.11$ Å, получим для $R_P(3-) = 1.444$ Å.

В работе [16, с. 81] приведены значения кристаллических рефракций R_n для ионов $\Theta^{3-}(3-)$ с зарядами $(3-)$ (табл. 4). Между величинами рефракций R_n для N^{3-} , As^{3-} , Sb^{3-} и радиусами $R_{\Theta}(3-)$ (табл. 4) наблюдается корреляция:

$$R_{\Theta}(3-) = 0.114 + 0.080R_n \quad (23)$$

$(r = 0.997, S_0 \pm 0.106).$

Используя значение рефракции $R_n = 16.7$ для P^{3-} , из уравнения (23) получим $R_P(3-) = 1.445$ Å. Усредняя значения 1.444 и 1.445 Å для $R_P(3-)$,

рассчитанные из (22) и (23), получим ожидаемое для ряда $R_{\Theta}(3-)$ среднее $R_P(3-) = 1.445$ Å.

Независимая оценка величин радиусов для ионов $\Theta^{3-}(3-)$ (при $\alpha = 109.5^\circ$) по уравнениям (19)–(21) также указывает на аналогичную общую закономерность повышения значений и порядок величин $R_{\Theta}^{3-}(3-)$. При $\mu_{\Theta}^{3-} = 0$ получим $R_{Sb}(3-) = 1.907$ Å, $R_{As}(3-) = 1.346$ Å, $R_P(3-) = 1.203$ Å.

Таким образом, общая закономерность изменения значений $R_{\Theta}(3-)$ для ряда ионов (табл. 4) хорошо коррелирует с величинами рефракций R_n и литературными значениями радиусов для этих ионов и с полученными из корреляций с ДМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно обсуждаемой модели [6–9], ионы $\Theta^{3-}(3-)$ имеют замкнутую оболочку с четырьмя ЭП. Такую же завершенную оболочку имеют инертные газы [18, 19]. Поэтому можно ожидать, что между радиусами, а также первыми ПИ, для соответствующих периодов элементов 15 и атомами 18 групп Периодической системы (ПС), будут наблюдаться закономерные зависимости. Действительно, по соответствующим формулам [20] для радиусов атомов

$$R_{\Theta}(3-) = n^2 \hbar^2 / Ze^2 m = A_0(n^2 / Z)$$

и потенциалов ионизации

$$E_H = Z^2 e^4 m / 2n^2 \hbar^2 = B_0 Z^2 / n^2,$$

где n – квантовое число, Z – эффективный заряд ядра для сравниваемых элементов (например, P и Ar), при одинаковых n величины R и E_H будут отличаться только значениями Z . Для ряда элементов 15 группы $Z_1 = 5$, для элементов 18 группы $Z_2 = 8$. При сравнении радиусов соответствующих элементов этих групп можно ожидать линейную зависимость, коэффициент уравнения которой равен $dR_{\Theta}(3-)/dR_{\text{VIII}} = (Z_1)^{-2}/(Z_2)^{-2} = 2.56$. Аналогично для ПИ соответствующих рядов $dE_H(3-)/dE_H^{\text{VIII}} = (Z_1)/(Z_2) = 0.625$. Корреляция между орбитальными радиусами $R_{\text{орбит}}$ (табл. 4) элементов 18 группы ПС [19] и $R_{\Theta}(3-)$ дает линейную зависимость с близким значением

предполагаемого коэффициента $R_{\text{Э}}(3-) = -0.414 + 2.741R_{\text{VIII}} (r = 0.998, S_0 = \pm 0.055)$.

Между первыми ПИ (табл. 4) ионов $\text{Э}^{3-}(3-)$ и инертных газов также наблюдается линейная зависимость с близким к рассчитанному значению коэффициентом

$$E_{\text{H}}^{\text{Э}}(3-) = -4.948 + 0.625E_{\text{H}}^{\text{VIII}} \\ (r = 0.997, S_0 \pm 0.274).$$

Последние два уравнения можно представить в общем виде как

$$R_{\text{Э}}(3-) = -0.414 + (Z_2)^2/(Z_1)^2 R_{\text{VIII}},$$

$$E_{\text{H}}^{\text{Э}}(3-) = -4.948 + (Z_1)/(Z_2)E_{\text{H}}^{\text{VIII}}.$$

Таким образом, проведенный анализ длин связей $d_{\text{Э-X}}$ рядов ЭX_3 позволил провести разделение на составляющие радиусы R_{X} и $R_{\text{Э}}$. Для более электроотрицательных X величины R_{X} при варьировании Э изменяются незначительно. Большие изменения величин $R_{\text{Э}}$ при варьировании X определяются меньшей электроотрицательностью и одновременным взаимодействием с тремя X.

Дальнейшая экстраполяция величин $R_{\text{Э}}$ позволила оценить их значения в равновесном состоянии $R_{\text{Э}}(3-)$, известные в литературе как ионы с зарядом $(3-)$. Эти ионы, в используемой модели, соответствуют равновесным, сферически симметричным ионам $\text{Э}^{3-}(3-)$ с радиусами $R_{\text{Э}}(3-)$. Углы α и β между четырьмя ЭП для них равны 109.5° , $\text{ДМ } \mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$, а энергии отталкивания четырех электронных пар валентной оболочки одинаковы (рис. 1).

Рассматриваемая модель, позволившая ранее [6–9] для обсуждаемых соединений интерпретировать экспериментальные данные для валентных углов, дипольных моментов, потенциалов ионизации, констант квадрупольного взаимодействия, интенсивностей в ИК-спектрах, дополнительно может быть использована для анализа закономерностей между ПИ и длинами связей. Полученные значения $R_{\text{Э}}$ могут быть использованы для оценки величин поляризуемостей и напряженностей [19] в ионах Э^{3-} .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теруков Е.И., Марченко А.В., Серегин П.П. и др.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1866. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46510.091>
2. *Холанд А.* Молекулы и модели: Молекулярная структура соединений элементов главных групп. М.: УРСС: КРАСАНД, 2011. 384 с.
3. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
4. *Кириллов А.С.* // Вестн. Санкт-Петербургск. ун-та. 2007. Вып. 4. Сер. 7. С. 15.
5. *Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.* // Вестн. Московск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
6. *Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.* // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанск. гос. аграрн. ун-та. 2014. № 99. С. 137. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>
7. *Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1640. <https://doi.org/10.1134/S1070363216100078>
8. *Халитов К.Ф.* // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2016. № 9–10. С. 138.
9. *Халитов К.Ф., Новиков В.Ф.* // Там же. 2018. Т. 20. № 1–2. С. 122.
10. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 447 с.
11. *Sakamaki T., Okabayashi T., Tanimoto M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7169.
12. *Shestakov O., Gielen R., Setzer K.D., Fink E.H.* // J. Mol. Spectr. 1998. V. 192. P. 139.
13. *Новосадов Б.К., Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 4. С. 555. https://doi.org/10.26902/JSC_id71034
14. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 533 с.
15. *Кунерт Д.* Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с. [Inorganic Stereo-chemistry, *Kepert David L.*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982, 279 pp.]
16. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
17. *Kordes E.* // Z. Anorg. Allg. Chem., 1964, V. 327. P. 215.
18. *Финкельштейн Д.Н.* Инертные газы. Изд. 2-е. М.: Наука, 1979. 200 с.
19. *Потапов А.А.* // Электронный журнал “ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ” <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/049.pdf>, 554–570, (alex_p@icc.ru)
20. *Сивухин Д.В.* Атомная и ядерная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 784 с.