

единств. внеш. электрон (валентность Na +1) атому F, имеющему во внеш. оболочке 7 электронов (валентность F -1), в результате чего образуется молекула NaF. Т. о., можно заключить, что атомы щелочных металлов имеют валентность +1, атомы щёлочноземельных элементов — валентность +2, атомы галогенов — валентность -1, атом N, имеющий во внеш. оболочке 5 электронов, должен быть трёхвалентным, а атом O, имеющий 6 внеш. электронов, — двухвалентным.

Исторически понятие В. сложилось на основе сформулированного в нач. 19 в. Дж. Дальтоном (J. Dalton) закона кратных отношений. В сер. 19 в. стало известно, что допустимы далеко не все возможные кратные отношения; напр., атом F способен соединиться лишь с одним атомом H, атом O — с двумя, атом N — с тремя, атом C — с четырьмя атомами H. Эта способность связывать или замещать определ. кол-во атомов и была названа В. После возникновения первой теории атома Г. Льюиса (G. Lewis) в 1916—17 сформулировал правило, по к-рому каждый элемент стремится иметь в разл. соединениях заполненную внеш. электронную оболочку, и теоретически обосновал ковалентность, а В. Коссель (W. Kossel) дал теорию ионной В. Понятие В. приобрело новое содержание, к-рое затем существенно обогатилось и усложнилось благодаря развитию *квантовой химии* и синтезу соединений, обладающих необычными свойствами.

В квантовой химии широкое распространение получило понятие и а п р а в л е н н о й В. Так, считается, что у атома C, имеющего координац. число 4 (4 ближайших соседа, с к-рыми данный атом образует ковалентные связи), В. направлены в вершины тетраэдра (при условии, что сам атом находится в центре тетраэдра); у атома C с координац. числом 3 (одна из ковалентных связей является двойной) В. лежат в одной плоскости и образуют между собой углы 120° и т. д. В  $\pi$ -комплексах типа приведённых на рис., где М — атом Fe, Cr, Ti и т. п. связан с двумя пентаденильными циклами  $C_5H_5$ , В. направлены от атома металла к атомам, образующим пентаденильные циклы. Для таких комплексов возникли представления о д е л о к а л и з о в а н н о й В. (поскольку  $\pi$ -электроны в таких кольцах делокализованы по всему циклу — «обобществлены») и г р у п п о в о й В. (поскольку речь идёт о взаимодействии атома металла с группой атомов).

В настоящее время синтезированы соединения инертных газов ( $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeO_3$  и пр.), В. к-рых считалась равной нулю. Наконец, обнаружено очень большое число соединений, в к-рых один и тот же атом соединяется с атомами др. элемента в разл. стехиометрич. соотношениях, зависящих от внеш. условий. Так, газообразное соединение  $PCl_5$ , конденсируясь, даёт комплексы  $[PCl_4]^+$  и  $[PCl_6]^-$  с координац. числами 4 и 6 соответственно. При повышении темп-ры образуются соединения  $PCl_3$ ,  $PCl_2$ ,  $PCl$  и ионы  $PCl_2^+$ ,  $PCl_3^+$ ,  $PCl_4^+$ ,  $PCl_5^+$  и т. д. Более того, оказалось, что проявлять «переменную» В. может подавляющее большинство элементов, образуя ряд валентно-ненасыщенных соединений с В. от 1 до нек-рого макс. значения.

Т. о., строго говоря, В. не является специфич. характеристикой элемента; можно говорить лишь о склонности элемента проявлять в разл. хим. соединениях ту или иную В.

С понятием В. тесно связано понятие *валентного состояния атома*, т. е. такого гипотетич. состояния, в к-ром атом находится в молекуле. Это состояние определяется типом и числом занятых и вакантных валентных *атомных орбиталей* (т. е. таких, к-рые соответствуют внеш. электронным оболочкам), числом электронов, заселяющих каждую атомную орбиталь, и относит. ориентацией спинов электронов. Очевидно, в рассмот-

ренном выше ряду соединений, состоящих из P и Cl, валентное состояние атома P меняется от соединения к соединению.

Лит.: Полин г Л., Общая химия, пер. с англ., М., 1974; Кар т м е л л Э., Ф о у л л Г., Валентность и строение молекул, пер. с англ., М., 1979.

**ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ** — *нормальные колебания* молекул, осн. вклад в к-рые вносят колебания ядер вдоль направления валентных связей. В двухатомных молекулах имеется лишь одно колебание, к-рое можно считать валентным, т. к. оно соответствует движениям атомов вдоль связи. В многоатомных молекулах число В. к., вообще говоря, равно числу связей. Однако в случае сложных многоатомных молекул не всегда все В. к. можно выделить однозначно: нек-рые колебания достаточно сложны по форме, т. к. в них вносят вклад валентные, деформационные и торсионные колебания. В подавляющем большинстве случаев В. к. выделить проще, чем деформационные. Мн. частоты В. к. являются *характеристическими частотами*, т. е. слабо отличаются для разл. молекул, содержащих одинаковые группы атомов (напр., В. к. связей C—H метильных групп). В. к. чаще всего имеют более высокие частоты, чем деформационные, а тем более торсионные колебания.

Лит. см. при ст. *Нормальные колебания*. В. Г. Дашевский.

**ВАЛЕНТНЫЙ УГОЛ** — угол, образованный двумя направлениями *химических связей*, исходящими из одного атома. Знание В. у. необходимо для определения геометрии молекул. В. у. зависит как от индивидуальных особенностей присоединённых атомов, так и от *гибридизации атомных орбиталей* центрального атома. Для простых молекул В. у., как и др. геом. параметры молекулы, можно рассчитывать методами *квантовой химии*. Экспериментально их определяют из значений моментов инерции молекул, полученных путём анализа их вращат. спектров (см. *Инфракрасная спектроскопия*, *Молекулярные спектры*, *Микроволновая спектроскопия*). В. у. сложных молекул определяют методами дифракционного структурного анализа (см. *Рентгеновский структурный анализ*, *Нейтроннография*, *Электронография*).

**ВАНАДИЙ** (лат. Vanadium), V, — хим. элемент V группы периодич. системы элементов, ат. номер 23, ат. масса 50,9415. Природный V. состоит из 2 изотопов  $^{50}V$  (0,25%) и  $^{51}V$  (99,75%).  $^{50}V$  слабо радиоактивен (К-захват,  $T_{1/2} = 6 \cdot 10^{15}$  лет). В качестве радиоактивного индикатора используют искусственно полученный  $^{48}V$  (К-захват и  $\beta^+$ -распад,  $T_{1/2} = 16$  сут). Конфигурация внеш. электронных оболочек  $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Энергии последоват. ионизаций соответственно равны 6,740; 14,66; 29,32; 46,709; 65,2 эВ. Металлический радиус 0,134 нм, радиусы ионов:  $V^{2+} - 0,072$  нм,  $V^{3+} - 0,067$  нм,  $V^{4+} - 0,061$  нм,  $V^{5+} - 0,04$  нм. Значение электроотрицательности 1,6.

В свободном виде В. — мягкий ковкий серебристо-серый с голубым оттенком металл, обладает кубич. объёмноцентрир. решёткой с параметром  $a = 0,30282$  нм;  $t_{пл} = 1919$  °C,  $t_{кип.ок.} = 3400$  °C, плотность 6,11 кг/дм<sup>3</sup> (20°), уд. теплоёмкость 462,48 Дж/(кг·K) (при 250 K); уд. сопротивление при комнатной температуре от 22,6 до 35,8 мкОм·см (в зависимости от чистоты В.). При темп-ре ниже 5,31 K переходит в сверхпроводящее состояние. Модуль упругости 126,5—139,4 ГПа, предел прочности 118 МПа, твёрдость по Бриггеллю 628 МПа.

Чистый В. при комнатной темп-ре не реагирует с кислородом воздуха, растворами кислот (кроме HF) и щелочей. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3, +4 и +5 (наиб. типична).

В. используется для произ-ва ванадиевых сталей. Соединение В. с галлием состава  $V_3Ga$  имеет сравнительно высокую темп-ру перехода в сверхпроводящее состояние (14,5 K). В. используют для изготовления