

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Я. К. Сыркин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	397
2. Ядерное квадрупольное взаимодействие	399
3. Рентгеновские спектры поглощения	399
4. Атомная поляризация	401
5. Липольные моменты	405
6. Свободные орбиты и неподеленные пары электронов	408

1. ВВЕДЕНИЕ

Есть понятия, которые на известном этапе развития науки являются полезными и прогрессивными, но с течением времени, в связи с успехами теории и эксперимента, нуждаются в пересмотре и в критическом анализе, ибо некритическое пользование такими понятиями может стать помехой для дальнейшего развития. В этой статье наше внимание будет привлечено к одному из таких понятий, а именно к электроотрицательности (э. о.).

Полинг определяет э. о. как способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Речь идет об определении «степени ионности» или, если дать физическую формулировку, об эффективном заряде атома, точнее — о распределении электронной плотности в молекуле.

Существует ряд оценочных формул для э. о. Впервые Полинг дал эмпирическую формулу, являющуюся определением э. о. Эта формула имеет вид:

$$|X_A - X_B| = 0,208 \sqrt{\Delta} \quad (1)$$

где

$$\Delta = D(A - B) - \frac{1}{2} [D(AA) + D(BB)] \quad (2)$$

Здесь $X_A - X_B$ — разность э. о. атомов A и B; $D(AB)$, $D(AA)$ и $D(BB)$ — энергии диссоциации молекул AB, A₂ и B₂. Формула Полинга является эмпирической и, по-видимому, не может претендовать на теоретическое обоснование. С точки зрения квантово-химического приближенного описания можно представить функцию молекулы как линейную комбинацию функций, описывающих ковалентное состояние (AB), ионное состояние с положительным зарядом на A и отрицательным на B (A⁺B⁻) и, наконец, ионное состояние с положительным зарядом на B и отрицательным на A (A⁻B⁺):

$$\psi = \alpha\psi(AB) + \beta\psi(A^+B^-) + \gamma\psi(A^-B^+) \quad (3)$$

где α , β и γ — коэффициенты, связанные с «весом состояния». Если и можно формулу Полинга пытаться интерпретировать, то, по-видимому, лишь как предположение, что состояние A⁺ и B⁻ увеличивает энергию связи.

Естественно, что полезность этой эмпирической формулы определяется лишь тем, в какой мере она ограждает данные опыта. Но прежде

всего возникает вопрос: за счет чего растет энергия? За счет A^+ и B^- или A^- и B^+ ? Эмпирическая формула бессильна ответить на этот вопрос. В случае молекулы из «металлического» элемента А и «неметаллического» В этот вопрос кажется тривиальным, но вообще этот вопрос не так прост. Если мы рассмотрим связь СН, то из данных по потенциалам ионизации и сродству к электрону, разрыв на C^+ и H^- требует меньшей затраты энергии (323 ккал), чем разрыв на C^- и H^+ (368 ккал), хотя обычно в диполе связи СН полагают, что водород является положительным концом диполя.

Рациональное определение э. о. принадлежит Малликену. Если задаться вопросом о том, что требует меньшей затраты энергии: получение изолированных ионов A^+ и B^- (в их основном состоянии) или ионов A^- и B^+ из раздельных атомов тоже в основном состоянии, то ответ ясен. Все определяется потенциалом ионизации (I) и сродством к электрону (F). Таким образом, мерой э. о. может быть сумма $I + F$. Но это верно лишь для изолированных атомов и ионов в основных состояниях. В случае молекул дело несравненно сложнее, ибо надо знать не просто энергию перехода атома А в ион A^+ в основном состоянии, а энергию перехода в ион с той электронной конфигурацией, которая рассматривается в ионном состоянии в молекуле. Так, в основном состоянии ион Cl^+ имеет два неспаренных электрона ($3\ p$), причем $I = -13,01$ eV, но в молекуле HCl в ее «ионном состоянии», которое комбинирует с ее основным синглетным состоянием $'\Sigma$, Cl^+ должен быть тоже в синглетном состоянии, так что в энергию ионизации хлора надо включить энергию возбуждения хлор-иона из $3\ p$ в неизвестное валентное состояние. Физически наблюдаемой величиной является энергия связи, что же касается энергии валентного состояния, то это лишь расчетная величина, входящая как слагаемое при расчете энергии связи. Таким образом, Малликен правильно указал на неприменимость обычных значений I и F , но по существу ничего не дал взамен, так как энергия валентного состояния не наблюдается на опыте. Малликен приближенно приравнял это к энергии $\frac{'D + 'S}{2}$. Предлагаемые эмпирические величины э. о. нельзя связать с физически наблюдаемыми величинами — с энергиями связей, потенциалами ионизации, сродством к электрону, дипольными моментами и т. д. В литературе есть указания на симбатность между э. о. и дипольными моментами, например, для молекул HF, HCl, HBr, HJ. Но в общем случае необходимо учитывать атомные дипольные моменты за счет неподеленных пар.

Как известно, существуют разные шкалы электроотрицательностей. Мы на них не останавливаемся, ибо нас интересует анализ самого понятия. Возникновение идеи об э. о., по-видимому, связано с тем, что в грубом приближении любая связь 30 лет назад рассматривалась как суперпозиция ковалентной и ионной. Это была попытка рассматривать любую связь как что-то среднее между двумя типами связи, ковалентной (прототип H_2) и ионной (прототип, например LiF). Поэтому понятие э. о., по допущению авторов этого понятия, должно дать некоторое представление о распределении электронной плотности, вернее — об асимметрии электронного облака связи и ее оценку при помощи эмпирического уравнения.

В настоящее время такое представление о химической связи обделяет ее содержание и в большинстве случаев несостоительно. Дело в том, что необходимо учесть, наряду с возможностью двухцентровых локализованных молекулярных орбит и ионных связей, также возможность наличия пустых орбит, неподеленных пар, донорно-акцепторных и дативных связей, разных гибридизаций, возможность образования π-комплексов, делокализованных связей, когда необходимо рассматривать

вать движение многих электронов в поле многих центров, и т. д. В свете всех этих возможностей понятие э. о. слишком упрощает картину химической связи за исключением небольшого числа сравнительно простых случаев. Хотя э. о. посвящено довольно много статей, но это в основном легковесные работы, не обогащающие наши знания о химической связи. Недаром понятие э. о. подвергается серьезной критике со стороны таких крупных специалистов как Коулсон, Моффит и другие.

Анализ понятия э. о. в настоящее время должен заключаться не в применении эмпирических и полуэмпирических формул и их иллюстраций на примере межатомных расстояний, энергий и т. д. Сейчас насущной потребностью является физическое исследование эффективных зарядов. Принципиально к этому вопросу можно подойти с точки зрения квантово-механических расчетов матрицы плотности. Но в ближайшее время этот путь вряд ли можно признать достаточно перспективным. Это дело далекого будущего. Поэтому в настоящее время главное заключается в рассмотрении экспериментальных методов, позволяющих судить о величинах эффективных зарядов.

2. ЯДЕРНОЕ КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Одним из методов определения эффективного заряда является измерение констант ядерного квадрупольного взаимодействия. Но, к сожалению, пользуясь только этими данными, нельзя отделить долю, зависящую от гибридизации, от доли, зависящей от эффективного заряда¹. Из одного определения нельзя найти два неизвестных. Поэтому при измерении величины константы квадрупольного взаимодействия в случае соединений смешанного типа (например, при *sp* гибридизации), ионный характер связи не определяется однозначно. Горди и Таунс, рассчитывая ионный характер связи из заданных электроотрицательностей, находят степень гибридизации. И обратно — подставляя из каких-нибудь косвенных данных степень гибридизации рассчитывают эффективный заряд. Таким образом, этот метод не достаточно надежен.

3. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Следующий метод, позволяющий вычислить эффективные заряды, относится к рентгеновским спектрам. В этой области интерес представляют работы Баринского^{2,3}, Вайнштейна⁴ и сотрудников, приведшие к ряду интересных результатов. Рентгеновский квант вырывает электрон из *K* слоя. При этом атом переходит в состояние иона с зарядом +1. Переход электрона на последовательные уровни энергии дает в спектре линии поглощения. Если атом участвует в химической связи и имеет за счет этого эффективный заряд *X* (положительный или отрицательный), то результирующий заряд равен 1+*X* или 1-*X*. Теория явления приводит к формулам (4) и (5):

$$\varepsilon_n - \varepsilon_\infty = -\frac{e_1^2}{n^2} 13,6 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\frac{\tau_n}{\tau_\infty} = \frac{4 e_1^2 n^2 - 1}{\pi \Gamma} \frac{n^2}{n^5} \quad (5)$$

где ε_∞ — энергия перехода электрона на границу непрерывного спектра; ε_n — энергия перехода электрона на *pr* уровень системы; τ — высота *n*-ой линии поглощения; τ_∞ — высота непрерывного спектра; Γ — ширина линий поглощения и границы непрерывного спектра; e_1 — эффективный заряд *K*-ионизованного атома, в поле которого двигается вырванный из *K*-оболочки атома электрон; *n* — эффективное главное квантовое число *n*-го уровня энергии.

ТАБЛИЦА 1

Соединение	Атом	Эфф. заряд	Соединение	Атом	Эфф. заряд
Газ H_2S	S	-0,1	$\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Zn	+2
Газ HCl	Cl	-0,2	Тв. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Fe	+1
Газ GeBr_4	Ge	+0,75	Тв. $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	Mn	+0,9
Газ GeBr_4	Br	-0,15	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Mn	1,5
Газ ZnBr_2	Zn	+0,5	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	Mn	+0,6
Газ ZnBr_2	Br	-0,24	KO_3N	Os	+1,0
Тв. $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	Co	+1,2	K_2OsO_4	Os	+0,8
Тв. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3n\text{H}_2\text{O}$	Cr	1,2	$\text{K}_2\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5$	Os	+0,7
Cr^{2+}	Cr	1,9	K_2OsCl_6	Os	+0,8
Cr^{3+}	Cr	1,2	OsO_2	Os	+0,8
Тв. K_2CrO_4	Cr	+0,1	Газ $\text{Fe}(\text{CO})_5$	Fe	+0,4
Тв. $\text{Cr}(\text{CO})_6$	Cr	+0,4	Жидк. $\text{Fe}(\text{CO})_5$	Fe	+0,4

В табл. 1 приведены некоторые из найденных значений эффективного заряда X . Точность опыта составляет, по мнению авторов, от 2 до 10% от величины заряда, увеличенного на единицу, так что для случая заряда 1,8 ошибка не превышает 0,28 ед. Полученный эффективный заряд характеризует физическое распределение заряда между центральным ионом и окружающей оболочкой молекул воды в пределах расстояния порядка 1 Å от ядра центрального атома. Полученные данные указывают, что как в простых молекулах типа H_2S , HCl , GeBr_4 , так и в комплексных ионах и ионах типа CrO_4^{2-} , связь преимущественно ковалентна и эффективные заряды невелики.

Любопытно и парадоксально, что «трехзарядные ионы», например Со в $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ имеют меньший эффективный заряд (1,2), чем «двухзарядные», например Co^{2+} (1,8). Дело, возможно, заключается в том, что так называемый «трехзарядный» ион в гораздо большей мере является акцептором на свои пустые орбиты по отношению к окружающим молекулам (лигандам), поэтому неподеленные пары электронов лиганда (например, H_2O) очень сильно смещены по направлению к центральному атому и значительно снижают его эффективный заряд. Полученные данные показывают, что в комплексных ионах на центральном атоме находится не весь заряд, а лишь часть его (иногда незначительная) и, следовательно, полный заряд рассредоточен в значительной мере по всем лигандам. В некоторых ионах центральный атом образует практически полностью ковалентные связи (CrO_4^{2-}). Поэтому встречающееся в литературе упоминание о многозарядных ионах, по-видимому, вообще не обосновано. Это плохой способ описания, оставшийся нам от прошлого (Коссель, Магнус, Ван Аркель), когда химики представляли себе молекулы и кристаллы в виде комбинации жестких заряженных шариков, не задумываясь над величиной эффективного заряда. Современные физические методы позволяют пересмотреть эти представления. В свете этих данных некоторые сложные ионы следует рассматривать с учетом наличия ковалентных связей. Данные по электронному парамагнитному резонансу, по спектральным и магнитным свойствам (g -фактор, Δ -расщепление, λ) показывают, что согласование этих методов требует допущения того, что в ионе $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ каждый из двух неспаренных электронов находится на атоме никеля с вероятностью в 0,69, а на каждой молекуле воды с вероятностью 0,051⁵. Иначе говоря, заряд рассредоточен по всем атомам иона.

Значительный интерес представляет вопрос об эффективных зарядах в соединениях с новыми типами связей, синтезированных в последнее время, а именно в ароматических комплексах металлов. Шустрович и Дяткина⁶ сделали расчеты, пользуясь квантово-механическим методом молекулярных орбит, наиболее подходящим для моле-

кул сэндвичевой структуры. В этом методе эффективные заряды определяются как нормированные суммы квадратов коэффициентов при атомной орбите данного атома, во всех занятых молекулярных орбитах (при пренебрежении неортогональностью орбит центрального атома и лигандов). Расчеты сделаны для нейтральных молекул и для соответствующих ионов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Для ферроцена и иона феррициния есть экспериментальные данные, полученные по методу исследования структуры *K*-краев рентгеновских спектров поглощения. Для обоих этих соединений Вайнштейн и сотрудники⁴ нашли значение +0,7 в хорошем согласии с теорией. Добавим, что расчеты были опубликованы раньше, чем была предпринята экспериментальная проверка. Расчеты Баринского^{2,3} по опубликованным опытным данным привели к следующим эффективным зарядам на атомах металла: дibenзолхром +1,1; кобальтицен +0,4, +0,5; ион кобальтициния +0,5, +0,6. Итак, в нейтральных соединениях этого типа на центральном атоме есть положительный заряд, меняющийся от металла к металлу. Особенno интересно, что при ионизации, например, при переходе от ферроцена к иону феррициния, как показывает теория и как подтверждает опыт, заряд на атоме металла не меняется. Это значит, что при ионизации электрон отрывается от колец. Поскольку в нейтральной молекуле на кольцах имеются небольшие эффективные отрицательные заряды, лиганды легче теряют электрон. При этом в ионе достигается рассредоточение суммарного заряда по всей молекуле, что более выгодно, чем локализация всего заряда на металле. Положительный заряд растет от +1 у ванадия до +1,7 у хрома и +2 у марганца, дающего ионный мангоцен $Mn(C_5H_5)_2$ с пятью неспаренными электронами. Вероятно, такой большой заряд у марганца возникает благодаря выигрышу энергии оболочки d^5 . Наличие большого эффективного заряда, равного формальному, характерно для тех молекул, у которых есть дополнительные условия для внутренней стабилизации иона.

ТАБЛИЦА 2

Соединение	Эффективные заряды в долях элементарного заряда	
	в центральном атоме	в одном кольце
$Fe(C_5H_5)_2$	+0,7	-0,35
$Fe(C_5H_5)_2^+$	+0,6	+0,2
$Co(C_5H_5)_2$	+0,2	-0,1
$Co(C_5H_5)_2^+$	0,0	+0,5
$Cr(C_6H_6)_2$	+1,5	-0,75
$Cr(C_6H_6)_2^+$	+1,4	-0,2
$V(C_5H_5)_2$	+1	-0,5
$Cr(C_5H_5)_2$	+1,7	-0,85

Были опубликованные опытные данные привели к следующим эффективным зарядам на атомах металла: дibenзолхром +1,1; кобальтицен +0,4, +0,5; ион кобальтициния +0,5, +0,6. Итак, в нейтральных соединениях этого типа на центральном атоме есть положительный заряд, меняющийся от металла к металлу. Особенno интересно, что при ионизации, например, при переходе от ферроцена к иону феррициния, как показывает теория и как подтверждает опыт, заряд на атоме металла не меняется. Это значит, что при ионизации электрон отрывается от колец. Поскольку в нейтральной молекуле на кольцах имеются небольшие эффективные отрицательные заряды, лиганды легче теряют электрон. При этом в ионе достигается рассредоточение суммарного заряда по всей молекуле, что более выгодно, чем локализация всего заряда на металле. Положительный заряд растет от +1 у ванадия до +1,7 у хрома и +2 у марганца, дающего ионный мангоцен $Mn(C_5H_5)_2$ с пятью неспаренными электронами. Вероятно, такой большой заряд у марганца возникает благодаря выигрышу энергии оболочки d^5 . Наличие большого эффективного заряда, равного формальному, характерно для тех молекул, у которых есть дополнительные условия для внутренней стабилизации иона.

4. АТОМНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Хорошо известно, что у ряда кристаллов типа $NaCl$ и др. статическая, низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_s значительно больше квадрата коэффициента преломления n^2 . В ионных кристаллах разница:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - n^2, \quad (6)$$

относящаяся к атомной поляризации, обусловлена относительным смещением ионов противоположных знаков, а также деформацией электронных оболочек вследствие относительного движения ионов. Собственные частоты смещения ионов лежат в инфракрасной области. Эти смещения вносят значительную долю в статическую диэлектрическую проницаемость. Отношение собственной частоты продольных колебаний ω_e к поперечным ω_t равно $(\epsilon_s/n^2)^{1/2}$. Связь между $\Delta\epsilon$ и макроскопическим зарядом была найдена М. Борном в предположении, что ионы не деформируются и не перекрываются. Впоследствии эта теория бы-

ла усовершенствована Сцигети⁷, который вывел следующее уравнение для $\Delta\epsilon$:

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{2\pi e_1^2}{\omega_t a^3 m} \quad (7)$$

где e_1 — эффективный заряд иона, a — межионное расстояние ($2,81 \cdot 10^{-8}$ для NaCl) и m — приведенная масса. При выводе этого уравнения предполагается, что в решетке действуют электростатические силы между зарядами e_1 , и что заряды соседних ионов не перекрываются. Соотношение $e_1/e < 1$, где e — элементарный заряд ($4,8 \cdot 10^{-10}$), может быть интерпретировано, как наложение ковалентных сил. Уравнение (7) позволяет определить эффективный заряд e_1 , так как остальные величины, входящие в уравнение, известны из опыта. Сцигети показал также, что сжимаемость K связана с ϵ соотношением (8):

$$\frac{1}{K} = \frac{\epsilon_s + 2}{6(n^2 + 2)} \frac{m\omega_t^2}{a} \quad (8)$$

В табл. 3 приведены значения эффективных зарядов^{8, 9} в долях элементарного заряда для наиболее надежных случаев, когда $K_{\text{выч.}}/K_{\text{опыт.}}$ близко к 1. В последнем столбце указаны разности электроотрицательностей ΔX по шкале Литля и Джонса¹⁰.

ТАБЛИЦА 3

Соединение	ϵ_s	n^2	$\frac{K_{\text{выч.}}}{K_{\text{опыт.}}}$	$\frac{e_1}{e}$	ΔX
LiF	9,27	1,92	1,0	0,87	3,43
NaCl	5,62	2,25	0,99	0,74	1,82
NaJ	6,6	2,91	1,05	0,71	1,20
KCl	4,68	2,13	0,96	0,80	1,92
KJ	4,94	2,69	0,99	0,69	1,30

Табл. 3 показывает, что: 1) решетки обычных бинарных солей $A^{\text{I}}B^{\text{VII}}$ в основном являются ионными; 2) даже в этих солях эффективные заряды значительно снижены (на 13—31%) по сравнению с элементарным зарядом ($4,8 \cdot 10^{-10}$); 3) в основном есть качественное соответствие между ΔX и e_1/e . Надо иметь в виду, что в кристаллах бинарных солей типа NaCl эффективные заряды больше, чем в газообразных молекулах. Наличие значительных эффективных зарядов (хотя и меньших 1) объясняет димеризацию газообразных молекул. Любопытно, что, хотя в рассмотренных веществах эффективные заряды понижены (до 69%), энергии решетки, вычисленные по Борну для единичных зарядов, хорошо согласуются с опытом. Таким образом, энергия не столь уж чувствительна к величине эффективного заряда.

В последнее время разные авторы поднимают вопрос о характере химической связи в полупроводниковых кристаллах. В связи с этим интересны данные по эффективным зарядам в соединениях типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. В этих веществах атомы A и B имеют по 3 валентных электрона и дают обычные ковалентные связи. Кроме того, атом A является акцептором на свою свободную p орбиту, а атом B — донором за счет своей неподеленной пары s^2 электронов. Это случай sp^3 гибридизации, в соответствии с чем решетки этих соединений алмазоподобны. Были измерены¹¹ циркулярные инфракрасные дисперсионные частоты, то есть колебания решетки для поперечных волн ω_t и продольные колебания ω_e . Эффективные заряды связаны с этими колебаниями следующими соотношениями:

$$e_1 = \omega_t \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} \right) \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right) (mv)^{1/2}, \quad (9)$$

где v — объем единичной ячейки, ϵ_∞ — оптическая высокочастотная, а ϵ — статическая низкочастотная диэлектрическая проницаемость.

В табл. 4 приведены соответствующие данные по эффективным зарядам e_1/e и ширинам запрещенной E в eV.

ТАБЛИЦА 4

Соединение	ω_t , сек. ⁻¹	ω_e , сек. ⁻¹	$\frac{e_1}{e}$	E , eV
AlSb	5,92·10 ¹³	6,32·10 ¹³	0,48	1,5
GaAs	5,04	5,35	0,43	1,1
GaSb	4,25	4,40	0,30	0,7
InP	5,74	6,38	0,60	1,25
InAs	3,95	4,38	0,56	0,33
InSb	3,28	3,46	0,34	0,18

Эти данные, как нам кажется, представляют значительный интерес, поскольку они дают представление об эффективных зарядах, возникающих при образовании донорно-акцепторных связей. Как видно из табл. 4, нет соответствия между эффективными зарядами и разностью э. о. Элементы пятой группы, как правило, более электроотрицательны, чем элементы третьей. Между тем, поскольку элементы пятой группы являются донорами, а третьей — акцепторами, получается, что на более электроотрицательном атоме при взаимодействии появляется дополнительный положительный, а на более электроположительном атоме — отрицательный заряд *. Отметим еще следующее. На азоте, фосфоре и мышьяке донорными являются соответственно $2s^2$, $3s^2$ и $4s^2$ электроны. И хотя потенциалы ионизации, характерные для отрыва внешнего p -электрона, падают, возбуждение за счет периферических s -электронов и соответствующие потенциалы ионизации этих s -электронов растут, как видно из табл. 5, составленной на основании спектральных данных ¹².

ТАБЛИЦА 5

Элемент	Электронная конфигурация	Электронная конфигурация иона	Энергия отрыва электрона	Разность
N	$2s^2 2p^3 \rightarrow N^+ 2s^2 2p^2$	14,54	5,84	
	$2s^2 2p^3 \rightarrow N^+ 2s2p^3$		20,3	
P	$3s^2 3p^3 \rightarrow P^+ 3s^2 3p^2$	11	6,5	
	$3s^2 3p^3 \rightarrow P^+ 3s3p^3$		17,5	
As	$4s^2 4p^3 \rightarrow As^+ 4s^2 4p^2$	9,81	9,14	
	$4s^2 4p^3 \rightarrow As^+ 4s4p^3$		18,95	

Таким образом, донорные свойства ns^2 -электронов при росте n понижаются. Это объясняется тем, что подкладка из d -электронов упрочняет связь этих электронов со своим остовом. Соответственно потенциалы ионизации K, Rb, Cs меньше, чем в случае Cu, Ag, Au. Это находит отражение в понижении эффективных зарядов в ряду InP, InAs. Кван-

* Мышьяк в качестве примеси к кремнию является донором электрона и обусловливает проводимость n -типа. И обратно, алюминий, прибавленный к кремнию, является акцептором, так как он захватывает электрон из валентной зоны, создавая в ней положительную дырку, что обусловливает проводимость p -типа. Эти факты, как легко понять, не укладываются в рамки так называемых электроотрицательностей (As—2,20; Si—1,74 и Al—1,47).

тово-механические расчеты¹³ для соединений $A^I B^{VII}$ ($CuCl$), $A^{II} B^{VI}$ (ZnS) и $A^{III} B^V$ ($GaAs$) приводят к значениям эффективных зарядов от 0,4 до 0,6 хотя, например, Zn обычно фигурирует как двухзарядный ион.

По Бурстейну, эффективный заряд в PbS равен 0,8. Повышение температуры может в координационных решетках уменьшить роль ковалентной связи и повысить роль ионной. Твердый $InSb$ имеет решетку алмаза ($r=2,8 \cdot 10^{-8}$) соответственно с ковалентным sp^3 состоянием. Плавление при 540° приводит к жидкости с близким порядком, отвечающим решетке типа $NaCl^{14}$ ($r=3,17 \cdot 10^{-8}$).

Попытка некоторых авторов найти симбатный ход между разностью э. о. и шириной запрещенной зоны в полупроводниках является неудачной, если привлечь весь опытный материал (а не выборочный).

Из данных по низко- и высокочастотной диэлектрической проницаемости для $TeCd$ следует, что эффективный заряд близок к нулю, между тем ширина запрещенной зоны ΔE равна 1,5 eV, а $\Delta X=0,55$. При этом же значении ΔX (0,5) для $PbTe$ $\Delta E=0,63$. Для $CuBr$ $\Delta X=1$, а $\Delta E=5$. В CdS при той же $\Delta X=1$; $\Delta E=2,1$; а в PbS при $\Delta X=0,9$; $\Delta E=1,17$. Если сравнить CdS и ZnO , то ΔE очень близки (2,1 и 2,2 eV), а ΔX отличаются в два раза (1 и 2). У $ZnSe$ и PbS ΔX близки (0,8 и 0,9), а ΔE равны 2,8 и 1,17. Эти несоответствия неудивительны, поскольку э. о. не есть величина, в которую можно вложить определенное физическое содержание. Поэтому поиски симбатной связи между ΔX и ΔE лишены основания.

Данных по определению эффективных зарядов в молекулярных кристаллических решетках имеется немного. Существенный результат был получен Якшиным, Езучевской и Салменковой¹⁵, исследовавших рефракции для разных длин волн и диэлектрическую проницаемость тетрагалогенидов элементов четвертой группы периодической системы — CCl_4 , $SiCl_4$, $TiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, $SiBr_4$, $GeBr_4$, $SnBr_4$. Была определена полная поляризация ($P_{\text{п}}$), электронная поляризация ($P_{\text{эл}}$) и отсюда найдена атомная поляризация ($P_{\text{ат}}$). В случае осциллятора $P_{\text{ат}}$ связана с эффективным зарядом e_1 следующим соотношением¹⁶:

$$P_{\text{ат}} = \frac{Ne_1^2}{9\pi m_1(v_1^2 - v^2)} \quad (10)$$

где v_1 — естественная колебательная частота эффективной массы m , а v — частота деформирующего поля. Если f_1 — соответствующая силовая константа и $v_1 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{f_1}{m_1} \right)^{1/2}$ и если $v < v_1$, то

$$P_{\text{ат}} = \frac{4\pi}{9} \frac{e_1^2}{f_1} \quad (11)$$

Для колебания вдоль связи длины l , $e = \frac{d\mu}{dl}$. В молекулах HCl , HBr , CO , CO_2 , NH_3 , e_1/e меньше 0,2 и $P_{\text{ат}}$ составляет $\sim 0,1 \text{ см}^3$, но в ряде кристаллических тел $P_{\text{ат}}$ может достигать больших значений. Так, в зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, в которой имеется связь $Pt-Pt$ на расстоянии $3,25\text{\AA}$, $P_{\text{ат}}$, по данным Барановой¹⁷, равно $\sim 55 \text{ см}^3$.

Для соединений типа AX_4 теория дает¹⁸:

$$P_{\text{ат}} = \frac{16\pi N}{9} \frac{\mu^2}{f_\delta} + \frac{16\pi N}{9} \frac{e_1^2}{f} \quad (12)$$

где μ — момент связи, f_δ и f — соответствующие силовые константы, а эффективный заряд определен как производная от дипольного момента по рас-

стоянию в связи. Окончательно получается уравнение:

$$e_1 = \sqrt{\frac{9}{16\pi N} \left(\frac{P_{\text{ат}}}{\frac{1}{f_\delta} + \frac{1}{f}} \right)} \quad (13)$$

В табл. 6 приведены значения, полученные в цитированной выше работе. В последнем столбце приведены разности э. о. соответствующих атомов.

ТАБЛИЦА 6

Соединение	$P_{\text{п}}$	$P_{\text{эл.}}$	$P_{\text{ат.}}$	e_1/e	ΔX
CCl_4	28,03	25,75	2,28	0,3	0,33
SiCl_4	32,00	27,79	4,21	0,286	1,09
TiCl_4	40,49	35,51	4,98	0,251	1,51
GeCl_4	36,60	30,60	6,00	0,305	0,81
SnCl_4	46,83	33,76	13,07	0,351	1,11
SiBr_4	45,20	39,19	6,01	0,309	1,00
GeBr_4	49,78	42,43	7,35	0,294	0,72
SnBr_4	54,94	45,99	8,95	0,268	1,02

Как видно, в CCl_4 момент связи C—Cl равен 0,63 D, то есть значительно ниже, чем, например, в CH_3Cl . Хотя приведенные данные являются результатом приближенного расчета, наблюдаемый ход интересен и поучителен. Эффективные заряды падают при переходе от CCl_4 к SiCl_4 и TiCl_4 , хотя ΔX растут. Это, конечно, противоречит обычным представлениям о ионном характере связи и об э. о., тем не менее это вполне закономерно. В отличие от углерода, у которого нет близких по энергии d -орбит, у кремния есть близкие $3d$ -орбиты. Это означает, что Si может быть акцептором на свои $3d$ -орбиты, вследствие чего его эффективный заряд может понизиться. Еще более это характерно для Ti, у которого есть три пустые d -орбиты. С этим явлением связано существенное отличие соединений кремния от углерода. Углерод — единственный элемент в периодической системе, у которого в валентном состоянии имеются 4 орбиты, содержащие по одному электрону. При этом у углерода не остается ни пустых орбит, ни орбит с неподеленной парой электронов. Это, так сказать, классический пример четырехвалентного элемента, чем объясняется и его уникальное место среди других элементов. У кремния близко к $3s$ - и $3p$ - лежит $3d$ -орбита, что приводит к наличию новых валентных возможностей установленных в последнее время в ряде работ. Ниже будет показано, что Ti обладает еще большей склонностью принимать электроны на свои пустые орбиты. Как видно из табл. 6, нет соответствия между ходом э. о. и эффективными зарядами в GeBr_4 и SnBr_4 .

5. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Часто дипольные моменты привлекаются для суждения об эффективных зарядах и электроотрицательностях. Иногда эффективные заряды определяют из отношения момента связи к произведению элементарного заряда на длину связи. Однако теоретически это некорректно. Дипольные моменты не дают прямых указаний о величине эффективного заряда по ряду причин, и прежде всего потому, что в наблюдаемый момент входят не только моменты связей, но и собственные моменты атомов, возникающие, в частности, за счет их неподеленных пар. Связь N—F имеет момент 0,18 D (из данных по NF_3), а связь N—H 1,5 D, хотя в обоих случаях разности э. о. очень близки

(1,03 и 0,97). По-видимому, момент самой связи $N-F$ значительно больше, но ему противостоит момент атома азота за счет его $2s^2$ электронов. Далее существенно, что в общем случае связи $A-B$ нельзя приписать один определенный дипольный момент. Последний зависит от валентного состояния, гибридизации и других связей данного атома. Момент связи CCl в CCl_4 и CH_3Cl разный. Это — лишнее доказательство того, что атому вообще нельзя приписать определенную э. о. безотносительно к связи и безотносительно к электронному поведению атома в его данной гибридизации. Галогенацетилены имеют следующие дипольные моменты:

$$\begin{aligned} CH \equiv CF & 0,75 \cdot 10^{-18} \\ CH \equiv CCl & 0,44 \cdot 10^{-18} \\ CH \equiv CBr & 0,0 \end{aligned}$$

В этих соединениях моменты снижены по сравнению с моментами $C-X$ в sp^3 состоянии углерода, по-видимому, по той причине, что галогены характеризуются не только положительным средством к электрону, но и своей способностью быть донорами электронов, как это имеет место в $PdCl_2$ и других соединениях. Так что, говоря о фторе, казалось бы сильно электроотрицательном атome, надо иметь в виду его возможную электроположительность, проявляющуюся в донорных свойствах его трех неподеленных пар электронов. Еще отчетливее эти донорные свойства проявляются у хлора и брома. Можно думать, что если бы удалось выделить монойодацетилен, то у него положительный конец диполя был бы ближе к йоду. Большой момент CH_3Cl возникает по той причине, что в этой молекуле хлор не может проявить себя донором, в то время как в хлорацетилене хлор может быть частично двоесвязным. У нас нет полной уверенности в направлении момента в связи CH (в sp^3 состоянии). Стремление создать аддитивную схему дипольных моментов породило в последнее время попытку представить моменты CH связей в зависимости от гибридизации¹⁹:

$$\begin{aligned} CH(sp^3) & \sim 0,3D \\ CH(sp^2) & \sim 0,68 \\ CH(sp) & \sim 1,0 \\ CH \text{ в } HCN & \sim 1,13 \\ CH \text{ в } CH \equiv CH & \sim 1,05 \text{ (из ИК-спектров).} \end{aligned}$$

Точно также для связей $C-C$ предложены моменты

$$\begin{aligned} C^+sp^3 - C^-sp^2 & 0,68 \\ C^+sp^2 - C^-sp & 1,15 \\ C^+sp^3 - C^-sp & 1,48 \end{aligned}$$

Но, как показывает опыт²⁰, при помощи этих шести связевых моментов нельзя передать моменты даже в случае углеводородов, в которых нет других связей кроме $C-C$ и $C-H$. Таким образом, при разности э. о. углерода (2,5) и водорода (2,1) моменты могут меняться от 0,3 до 1,0 и нет уверенности в том, что более э. о. атом несет отрицательный заряд (в CH_4). В табл. 7 приведены значения опытных и вычисленных по векторным суммам моментов соединений типа XY_3 .

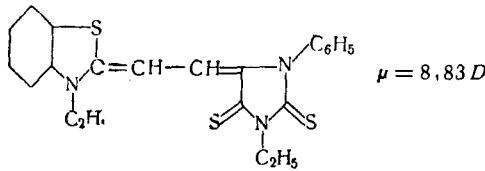
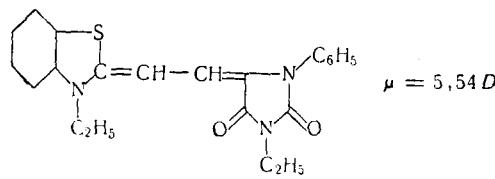
ТАБЛИЦА 7

Соединение	Опытный момент	Момент по векторной сумме
CJF_3	0,92	0,22
$CBrF_3$	0,65	0,03
$CClF_3$	0,46	0,05

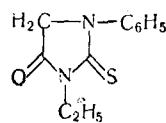
Отклонения от векторной суммы зависят, по-видимому, от положительной двоесвязности галогенов ($J^+ = CF_2^-$), растущей от хлора к йоду. Наиболее ярко это проявляется в галогенполинитроалканах²¹.

Момент нитроформа $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ равен $2,71 D$. Замена водорода на йод, казалось бы, должна привести к уменьшению момента, поскольку в связи $\text{C}-\text{галоген}$, галоген обычно является отрицательным концом диполя. Но оказывается, что момент $\text{JC}(\text{NO}_2)_3$ равен $3,79 D$, то есть значительно превышает момент нитроформа. По-видимому, йод тут является положительным концом диполя за счет двоесвязности и частично нитритного состояния нитрогруппы. Это подтверждается специфическими свойствами соединений типа $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$, а именно способностью гидролизоваться с образованием галоидноватистых кислот, окислением гидразина и KJ , восстановлением на ртутном электроде. Легкость этих реакций растет от $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ к $\text{BrC}(\text{NO}_2)_3$ и к $\text{JC}(\text{NO}_2)_3$. Из этих данных следует, что в хлорпроизводном момент связи $\text{C}-\text{Cl}$ невелик с отрицательным зарядом на хлоре, в $\text{BrC}(\text{NO}_2)_3$ на броме уже имеется, вероятно, небольшой положительный заряд, а в $\text{JC}(\text{NO}_2)_3$ на йоде уже есть значительный положительный заряд.

Как известно, по обычной шкале э. о. кислород значительно более электроотрицателен (3,5), чем сера (2,44). Это, казалось бы, согласуется с тем, что сера легче дает сульфониевые соединения $(-\text{S}^+ \text{O}^-)$, чем кислород оксониевые. Последние (кроме H_3O^+), как известно, очень неустойчивы. Таким образом, по значению потенциала ионизации и сродства к электрону сера должна быть более электроположительной, но если сера и кислород сопряжены с таким мощным донорным атомом, как азот, то, так как у серы сродство к электрону больше, чем у кислорода (47 ккал и 35 ккал), сера становится в этом случае более электроотрицательной. Это видно из дипольных моментов соединений:



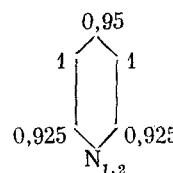
Эти молекулы однородны по структуре и отличаются только заменой кислорода на серу. Сопряжение осуществляется в обеих молекулах через одинаковые системы связей и положительным является частично сульфениевый азот. В этих молекулах определяющим фактором является сопряжение, ибо, например, молекула



имеет дипольный момент значительно меньший — $2,34 D$. Отметим, что две молекулы промежуточного типа, у которых в пятичленном цикле имеется один кислород и одна сера, имеют одинаковые моменты, равные $7,35 D$. Дело, по-видимому, заключается в том, что поскольку три атома азота подавляют донорные свойства атомов серы, в последних сказы-

вается, главным образом, сродство к электрону, что приводит к обращению э. о.

Особо стоит вопрос об э. о. в системах с сопряженными связями, где надо рассматривать все электроны в поле всех ядер. Известно, что в 5-, 6- и 7-членных циклах имеются три связывающие орбиты для шести электронов. Вот почему один и тот же атом, в зависимости от условий, может быть носителем положительного заряда в одних молекулах и отрицательного — в других. В молекуле пиридина шесть электронов двигаются в поле шести ядер, не считая неподеленной пары $2s^2$ электронов азота. Электронная плотность повышена у азота, который и является отрицательным концом диполя. Распределение заряда, по квантово-механическим расчетам, следующее:



В молекуле пиррола ($\mu = 1,8 D$) картина обратная. Здесь шесть электронов находятся в поле пяти ядер, но в эту шестерку уже включены и неподеленные электроны азота. Последние, следовательно, только частично двигаются в поле своего ядра и частично принадлежат и четырем другим центрам. Квантово-механическое приближенное рассмотрение показывает, что электронная плотность примерно распределена равномерно. Это создает недостаток электронов у азота, который в этой молекуле является положительным концом диполя. Приведенные примеры показывают возможность обращения момента и соответственно э. о. Это подтверждается опытными данными по дипольным моментам производных пиррола, а также по кислотно-основным свойствам. В то время как пиридин — основание, пиррол — слабая кислота. Константа основности пиррола столь низка, что ее до сих пор не удалось определить. Пиридин и пиррол — это два прототипа соединений, в которых азот может обусловить основные и кислотные свойства. Возможно, что с этим связана в некоторых случаях биологическая функция азота как элемента, порождающего основания и кислоты.

В обычных бинарных газообразных молекулах типа NaCl дипольный момент велик и довольно близок к произведению заряда на длину связи. Но и в этом случае картина не так уж ясна, как это кажется в примитивном представлении об э. о. Дипольный момент CsCl^{22} равен $7,88 \pm 0,17 D$ вместо $11,23$ ($4,8 \cdot 2,34$). Интересно, что расстояние в связи CsF ($2,34 \text{ \AA}$) меньше, чем в CsH ($2,49 \text{ \AA}$). Не исключено, что в молекуле CsF есть доля двоесвязности, которая невозможна у гидрида цезия.

6. СВОБОДНЫЕ ОРБИТЫ И НЕПОДЕЛЕННЫЕ ПАРЫ ЭЛЕКТРОНОВ

Из всего вышеизложенного следует, что представление о связи как о наложении одного ковалентного (пара электронов в поле двух ядер) и одного ионного состояния является слишком грубым упрощением. В связях необходимо учесть все валентные возможности, а именно: 1) образование молекулярных орбит за счет неспаренных электронов; 2) использование пустых орбит одних атомов и неподеленных пар других; 3) наличие многоцентровых орбит (все электроны в поле всех ядер); 4) специфику данной гибридизации; 5) участие d -орбит и да-

тивных связей. В соответствии с этим один и тот же атом в данной связи одновременно может фигурировать и как донор, и как акцептор, то есть и как электроположительный, и как электроотрицательный атом.

С этой точки зрения полезно сопоставить элементы второго и третьего периодов периодической системы. Для элементов второго периода с главным квантовым числом 2, невозможны d -орбиты, вернее возможен лишь переход на $3d$ -орбиты с очень большой затратой энергии возбуждения, не проявляющейся в химических соединениях. Но для элементов третьего периода возможны уже $3d$ -орбиты, недалеко отстоящие по энергии от $3p$ -орбит. Из литературных данных известно, что сродства к электрону у элементов третьего периода больше, чем у сходных элементов второго²³.

Данные приведены в табл. 8.

Наиболее надежны в табл. 8 данные для C, Si, O, F, Cl и S.

Уже рассмотрение бериллия с точки зрения наложения обычной ковалентной связи ($2s2p$) и ионной явно недостаточно. Очень характерно для химического поведения бериллия наличие двух пустых p -орбит. Отсюда димеризация BeCl_2 , полимеризация $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ и т. д. Иначе говоря, для Be характерны акцепторные свойства. И бериллий и другие элементы второй группы проявляют акцепторные свойства по отношению к кислороду. Попытка представить ZnO как решетку из Zn^{2+} и O^{2-} и ZnS из Zn^{2+} и S^{2-} , по-видимому, ошибочна²⁴.

Кислород имеет сродство к одному электрону, равное 35 ккал и дает устойчивый ион O^- . Энергия системы кислород — электрон выражается потенциальной кривой обычного вида с минимумом. Но сродство ко второму электрону с образованием O^{2-} характеризуется только кривой отталкивания на любых расстояниях. В литературе можно найти эндотермический эффект этой реакции (~ 200 ккал). Это фиктивная величина, появляющаяся в результате расчета в предположении, что в решетках типа MeO , Me является двухзарядным положительным ионом, а O — двухзарядным отрицательным. Расчет сводится к следующему. Вычисляют сколько надо было бы затратить энергии на образование O^{2-} , чтобы энергия гипотетической ионной решетки согласовалась с теплотой образования кристалла MeO . Иначе говоря, высказывается *ad hoc* гипотеза, делается условный расчет, затем гипотеза забывается, решетку начинают считать ионной, кислород с двумя минусами начинают считать реальным и энергия сродства кислорода к двум электронам, и «размер иона O^{2-} » и начинают путешествовать из книги в книгу, как реальное сродство и реальный размер. Укажем, что при этом расчете получаются величины с значительным разбросом. Данные по эффективным зарядам ($\sim 0,4$ для ZnO и $0,96$ для ZnS) показывают, что многозарядных элементарных ионов, по-видимому, не существует. В комплексных или многоатомных ионах дело обстоит иначе, поскольку там общий заряд рассредоточен по многим атомам (например, PtCl_4^{2-}).

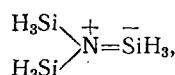
Для элементов третьей группы характерны акцепторные свойства, обусловленные наличием свободной p -орбиты. Отсюда димеризация AlCl_3 , в котором, несмотря на большую электроотрицательность хлора по сравнению с алюминием, мостиковый хлор является донором своих неподеленных пар $3p$ -электронов на пустую $3p$ -орбиту алюминия. Для соединений этих элементов характерны трехцентровые орбиты с дефицитом электронов типа, например, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ^{25, 26}. Именно это объяс-

ТАБЛИЦА 8

Элемент	Сродство к электрону, eV	Элемент	Сродство к электрону, eV
Li	0,5	Na	0,7
B	0,3	Al	0,4
C	1,13	Si	1,9
N	0,2	P	0,8
O	1,48	S	2,07
F	3,62	Cl	3,82

няет специфику бороводородов, в которых координационное число бора доходит до шести.

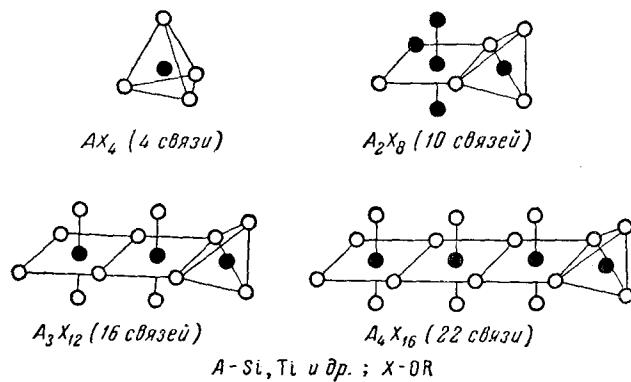
В четвертой группе обращает на себя внимание разительное отличие в свойствах CO_2 и SiO_2 . В то время как CO_2 дает молекулярную решетку и имеет тройную точку при $-56,6^\circ$, SiO_2 плавится при $1600-1700^\circ$. Чем вызвано такое отличие двух соседних по группе элементов? Существенно, что в кремний есть $3d$ -орбита, близкая по энергии, вследствие чего этот элемент может быть акцептором на свои d -орбиты, что для углерода невозможно, ибо при главном квантовом числе 2 d -орбиты невозможны, а возбуждение на $3s$ -орбиты требует в случае углерода очень большой энергии. В ряде кремнийорганических молекул кремний является отрицательным концом диполя, особенно в случае сопряженных систем, когда положительный заряд может быть делокализован, например, в кремнийароматических соединениях²⁷. В то время как в эфирах угол $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ равен 105° , то есть близок к тетраэдрическому, угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, например, в $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiH}_3$, равен примерно 150° . То же характерно и для силикатов, в которых угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (например, в SiO_2) равен 142° и больше*. Молекула $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ пирамидальна, как следует ожидать для азота, образующего три связи за счет своих $2p$ -электронов, молекула $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ плоская, ибо в ней уже надо считаться с сопряжением типа:



отвечающим sp^2 гибридизации азота. Соответственно и $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ гораздо более слабое основание, чем $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Еще в большей мере такая акцепторная способность присуща титану, этому «дырявому» атому с его пятью пустыми d - и p -орбитами (в состоянии d^2sp). Именно поэтому соединения типа $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{Ti}(\text{OR})_4$ склонны к димеризации и полимеризации. При этом происходит следующее. Кремний и титан за счет свободных орбит могут повысить свое координационное число от четырех до шести (переход от тетраэдра к октаэдру), если ближайший сосед может быть донором неподеленных пар электронов. В соединении $\text{A}(\text{OR})_4$ при полимеризации тетраэдры переходят в октаэдры с общим ребром. В конце цепи остается один тетраэдр, две вершины которого являются одновременно ребром октаэдра. В n изолированных молекулах общее число связей равно $4n$, а при полимеризации возникают $6n-2$ связи. Таким образом, число связей увеличивается на $2n-2$. Так, из двух тетраэдрических молекул образуется октаэдротетраэдр, из трех — два связанных октаэдра и тетраэдр и т. д. (см. рисунок). Физический смысл такой полимеризации (например, в коллоидном $\text{Si}(\text{OR})_4$) заключается в том, что центральный атом за счет пустых орбит дает, вместо четырех, шесть связей, а атомы кислорода за счет неподеленных пар связывают два центральных атома и один радикал. В молекуле TiCl_4 средняя энергия $\text{Ti}-\text{Cl}$ равна 102,6 ккал или, с учетом валентного состояния 107,2 ккал, между тем, по Полингу, она должна быть равна 85 ккал²⁸. Это увеличение энергии, не учиты-

* Тот факт, что угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в силикатах значительно больше тетраэдрического ($\sim 140^\circ$), нельзя объяснить отталкиванием ионов Si^{4+} прежде всего потому, что ионов кремния с четырьмя плюсами в решетках не существует, а также потому, что в других случаях чистой sp^2 гибридизации тетраэдрический угол сохраняется. Следовательно, дело не в том, что кремнекислородные цепи легко деформируются и якобы приспособливаются к катионам кристаллической решетки. Объяснение надо искать в повышенной кратности связи SiO за счет пустых $3d$ -орбит кремния и донорных свойств кислорода. Это та же причина, которая вызывает увеличение угла в кремнийорганических молекулах, содержащих связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

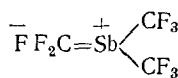
ваемое формулой Полинга, объясняется появлением дополнительных связей за счет свободных орбит и неподеленных пар. Таким образом, хотя формально э. о. титана меньше, чем углерода (1,32 и 2,5), тем не менее Ti сильнее притягивает к себе электроны. Дело в том, что



формальная э. о. не учитывает акцепторных свойств элемента и потому не может быть характеристикой элемента, за исключением весьма редких случаев. В качестве примера в табл. 9 приведены некоторые случаи резких расхождений между энергиями, вычисленными по э. о. и опытными.

Точно также в пятой группе фосфор менее электроотрицателен, чем азот (2,06 и 3,07), между тем азот дает только NCl_3 , а фосфор — PCl_3 , PCl_5 и октаэдрический ион PCl_6^- , то есть образует связи за счет $3d$ -орбит.

В молекуле $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ сурьма может проявить донорные свойства, но в $\text{Sb}(\text{CF}_3)_3$ эти свойства сильно подавлены благодаря состоянию:



В шестой группе периодической системы кислород рассматривается как наиболее электроотрицательный элемент. Между тем для кислорода

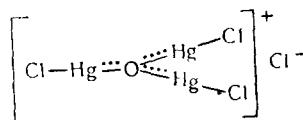
характерны соединения, в которых он проявляет себя как донор своих двух неподеленных пар $2s^2$ - и $2p^2$ -электронов. Следует, правда, отметить, что оксониевые соединения, в которых проявляются донорные свойства только одной неподеленной пары электронов, как правило, неустойчивы. Исключение составляет лишь прочный гидроксониевый ион H_3O^+ . Продукты присоединения кислот типа HCl к эфирям не являются оксониевыми, а молекулярными соединениями, существующими за счет водородной связи²⁹. Энергия связи при этом колеблется от 4 ккал для обычных эфиров (например, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$) до 11 ккал у тетрагидрофурана. Даже в случае трехчленных циклов, которые, как можно было ожидать, способны существовать в виде положительных ионов, например, в случае дефенилциклогексенона взаимодействие с HCl ограничивается образованием водородной связи³⁰. Меервейновские соединения типа R_3OCl очень неустойчивы и легко гидролизуются. Но картина существенно меняется, когда кислород, кроме связей за счет двух неспаренных электронов, дает две донорные

ТАБЛИЦА 9

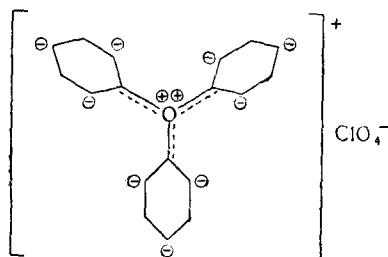
Связь	Энергия связи, по э. о., ккал	Опытная энергия связи, ккал
NCl	76	115
MnBr	103	58
MnJ	79	28
FeCl	82	69
CuF	148	69
HgF	273	140
MnF	224	81

связи. Использование в связях всех своих $2s^22p^4$ -электронов возможно, если соседние атомы: 1) обладают сродством к электрону; 2) имеют пустые орбиты, то есть способны быть акцепторами и 3) если заряды соседних атомов могут быть делокализованы, то есть могут обусловить стабилизацию молекулы. При этом возможны три типа оксановых соединений³¹. *Первый случай*: кислород образует связи с четырьмя соседями (sp^3 гибридизация) по тетраэдру, за счет двух неспаренных электронов и двух неподеленных пар. *Второй случай*: кислород в состоянии sp^2 имеет трех соседей в плоскости (120°) и образует три σ - и одну π -связь. При этом образуется катион, а лишний электрон уходит к атому или группе атомов, обладающих сродством к электрону (например, Cl^- , ClO_4^-). Делокализация заряда способствует устойчивости образующегося иона. *Третий случай*: кислород связан с двумя атомами в состоянии sp (180°) и образует две σ - и две π -связи. Первый случай представлен в решетках BeO , PtO , PdO и др. В BeO кислород имеет тетраэдрическую координацию с очень прочными связями (т. пл. 2530°), в которых использовано все, что можно, то есть $2s^2$ электрона бериллия, $2s^2$ и $2p^4$ электрона кислорода и две пустые орбиты бериллия. То же характерно и для ZnO . В PtO кислород образует неправильный тетраэдр (sp^3), а платина — плоский прямоугольник (dsp^2). Тетраэдрическая конфигурация определяется не «радиусом» O^{2-} , а соответствующим гибридным состоянием кислорода.

Второй случай имеет место, например, в решетке Hg_3OCl_4 (или, в неправильном написании $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}_2$). Структура этого вещества^{32, 33} приведена ниже:



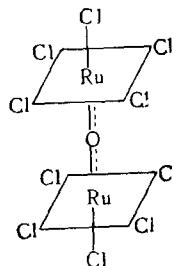
В этом соединении кислород образует три связи в плоскости под углами в 120° . Ртуть дает две связи sp под углом $175-180^\circ$ с частичной двоесвязностью, делокализованной между тремя атомами, и наконец, один ион хлора находится во внешней сфере. Другим примером соединений такого типа являются, как мы думаем, синтезированные недавно Несмияновым и Толстой³⁴ трифенилоксановые соединения $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$. В отличие от Meerweinovских триалкилоксониевых соединений, они весьма устойчивы. Строение этих веществ можно представить себе следующим образом:



Если наше предположение об этой структуре верно, то получаются следующие следствия. Кислород дает три связи в плоскости, а не пирамидальные, как в оксониевых соединениях (то есть гибридизация sp^2 , а не p^3). Один отрицательный заряд делокализован в девяти орто- и пара-положениях фенильных колец, что должно способствовать ста-

билизации этих веществ. В триалкилоксановых соединениях Меервейна такая стабилизация невозможна. Трифенилоксановые соединения должны проявлять орто-, пара-ориентацию. В связях использованы все $2s^22p^4$ электроны кислорода.

Оксановое sp состояние с координационным числом два и углом 180° осуществляется в ряде случаев, например, в двухъядерном комплексе рутения $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$. В этом соединении³⁵ два атома рутения связаны кислородным мостиком. Ион диамагнитен, что можно понять,



если учесть, что кислород дает донорные связи с атомом рутения, и все d^5sp^3 -орбиты заняты. В соединениях титана с кислородным мостиком осуществляется то же состояние с двумя σ - и двумя π -связями кислорода и углом в 180° .

Следует иметь в виду, что кроме рассмотренных случаев оксановых соединений, в которых кислород является донором двух неподеленных пар, принципиально возможен четырехвалентный кислород за счет возбуждения одного спаренного $2p$ электрона в $3s$ состояние. При этом получился бы кислород $1s^22s^22p^33s$ с четырьмя неспаренными электронами. Но такое возбуждение требует затраты 207 ккал, так что оно крайне маловероятно.

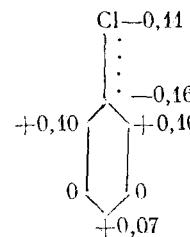
Мы не останавливаемся здесь на случаях, когда координационное число кислорода равно шести, например, в решетках типа NaCl (MgO , CaO , NiO и др.). Этот вопрос будет освещен в другой нашей работе о ковалентных связях в твердых телах. Укажем лишь, что и здесь нет основания предполагать существование атомарного иона кислорода с двумя отрицательными зарядами. Эффективный заряд кислорода в таких решетках близок к единице, и кислород образует делокализованные σ -связи.

Возможность образования кислородом кратных донорных связей является, как показано Дяткиной, Марковым, Цапкиной и Михайловым³⁶, причиной существования неорганических «илов», например, уранила, нептунила, плутонила, осмила, ванадила, цирконила и т. д. В ураниле UO_2 связь $\text{U}=\text{O}$ не двойная, а большей кратности, так как кислород является донором, а уран — акцептором благодаря большому числу свободных орбит. Устойчивость уранилов и переменная кратность вытекают из экспериментальных данных и объясняются на основании предположения о частичном переносе неподеленных пар электронов кислорода на свободные орбиты металлов. Благодаря своей прочности группа UO_2^2 в ряде реакций переходит без изменения из одного соединения в другое. Упрочнение связи и увеличение кратности сопровождается укорочением расстояния, доходящего в UO_2 до $1,710\text{\AA}$. Образование «илов» характерно для металлов с пустыми орбитами, могущих давать с кислородом, наряду с обычными ковалентными связями, связи акцепторные.

Переходя от кислорода к сере, следует учесть возможность образования связей за счет d -орбит. Поэтому сера может быть и более элек-

троположительна и более электроотрицательна, чем кислород. Переход серы в сульфониевое состояние R_3S^+ осуществляется легко с небольшой энергией активации³⁷ при взаимодействии молекул R_2S с RCl . Но в то время, когда оксониевый кислород, связанный с тремя атомами в состоянии p^3 , может нести только положительный заряд, сера может связаться с тремя атомами и быть или положительной или отрицательной, если партнер является донором неподеленной пары электронов для связи с $3d$ -орбитой серы. При этом получаются не сульфониевые соединения, а сульфаниевые (---S---)³⁸. В этом существенное отличие серы в сульфановых соединениях от кислорода в оксановых.

Элементы седьмой группы имеют значительное сродство к электрону. При этом образуется оболочка инертного газа s^2p^6 . Эти элементы рассматриваются как типично электроотрицательные. Но уже у фтора могут проявляться в незначительной степени донорные свойства (например, в ацетилфториде)*. В других галогенах (Cl , Br , J) донорные свойства определяют строение большого числа соединений. Сюда относятся все мостиковые соединения, в которых хлор дает две равноценные связи ($PdCl_2$ и др.) за счет неспаренного p -электрона и одной неподеленной пары p -электронов. Таким образом, донором является «электроотрицательный хлор» (э. о. 2,83), а акцептором — палладий (э. о. 1,35). Это лишний раз показывает, что понятие э. о., применимое к соединениям типа $NaCl$, уже совсем неприменимо к галогенидам переходных металлов. У Br и J тенденция давать донорные связи выражена значительно сильнее, чем у хлора. Но и сама электроотрицательность хлора не должна пониматься слишком упрощенно, то есть только как стремление к образованию отрицательного иона с оболочкой s^2p^6 . Хлор может быть акцептором на свои пустые d -орбиты, если другой партнер проявляет донорные свойства. Тогда хлор может образовывать две связи (p и d), одну за счет ковалентной связи неспаренного p -электрона и другую — акцепторную — на d -орбиту с некоторым эффективным отрицательным зарядом. Иначе говоря, в сопряженных системах хлор может быть двухвалентным и отрицательно заряженным. Недавно это было исследовано квантово-химическим путем на примерах хлористого винила и хлорбензола³⁹. В результате $d_\pi — p_\pi$ гибридизации орбит атома хлора возникает частичная двоесвязность и понижение энергии. Это заставляет пересмотреть вопрос о дипольных моментах, энергии сопряжения, интенсивности ультрафиолетовых спектров, констант квадрупольного взаимодействия и др. В связи с этим в хлорбензоле, в дополнение к тому, что учитывалось в прежних работах, необходимо считаться со следующим распределением зарядов:



* Исследуя рентгеновский спектр поглощения шестифтористой серы, Баринский и Малюков⁴¹ нашли, что на сере имеется отрицательный заряд около — 1 и, следовательно, на атомах фтора имеются заметные положительные заряды около +0,16. Этот интересный экспериментальный результат можно объяснить лишь тем, что когда сера образует 6 связей, у нее остаются частично незанятые 3 d -орбиты, которые являются акцепторами по отношению к неподеленным парам электронов фтора. Те же авторы нашли в $SOCl_2$ и SO_2Cl_2 нулевые заряды на сере и хлоре, а следовательно и на кислороде.

Это помогает уяснить ход относительных скоростей мононитрования производных бензола ($C_6H_6 - 1$; $C_6H_5CH_3 - 24,5$; $C_6H_5F - 0,15$; $C_6H_5Cl - 0,033$; $C_6H_5Br - 0,03$). Надо вообще проявлять осторожность, когда мы тенденцию притягивать электрон связываем с электроотрицательностью. С этим мы сталкиваемся в так называемом эффекте сверхсопряжения. По идее сверхсопряжения в соединениях типа $H_3C-C\equiv X$ есть некоторая двоесвязность между двумя атомами углерода (в состояниях sp^3 и sp). Эта двоесвязность обусловлена будто бы тем, что на атомах водорода метильной группы появляется некоторый положительный заряд за счет электроотрицательности атома или группы X. Так, в случае ацетонитрила предполагается, что двоесвязность обусловлена состоянием $H\text{CH}_2=C=\bar{N}$. Если это так, то можно ожидать, что чем электроотрицательнее X, тем больше оттягивается электрон, тем больше сверхсопряжение и тем больше укорочено расстояние C—C (за счет примеси π-состояния). Опыт показал, однако, что во всех производных метилацетилена, независимо от э. о., расстояние C—C всегда одно и то же. В метилацетилене, диметилацетилене, метилйодацетилене, метилбромацетилене, трифторметилацетилене, ацетонитриле, малононитриле, трихлорацетонитриле, трифторацетонитриле расстояние C—C одинаково и равно 1,46 Å. Таким образом, расстояние между атомами зависит от гибридизации и нечувствительно к сверхсопряжению, если оно вообще существует в основном состоянии молекулы⁴⁰. Этот вопрос еще недостаточно ясен. Является ли независимость двоесвязности от электроотрицательности проблемой явной или мнимой — трудно сказать, поскольку э. о. как индивидуальная характеристика элемента не имеет четкого и полноценного физического смысла. В большинстве случаев это эмпирический критерий, не являющийся ни качественной, ни количественной характеристикой химической связи, как мы пытались показать в настоящей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Орвилл-Томас, Усп. химии, **28**, 731 (1958).
2. Р. Л. Баринский, Ж. структ. химии, **1**, 200 (1960); ДАН, **129**, 1279 (1959).
3. Р. Л. Баринский, Е. Г. Наджаков, Изв. АН СССР, сер. физич., **24**, 407 (1960).
4. Э. Е. Вайштейн, Ю. Ф. Копелев, Б. И. Котляр, ДАН, **137**, 1117 (1961).
5. J. Owen, Proc. Roy. Soc., **A 227**, 183 (1955); Disc. Faraday Soc., **19**, 127 (1955).
6. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, **128**, 1234 (1959); **131**, 113 (1960); **133**, 141 (1960).
7. B. Szigeti, Trans. Faraday Soc., **45**, 155 (1949); Proc. Roy. Soc., **A 204**, 52 (1950).
8. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960, стр. 199.
9. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Москва, Гостехтеоретиздат, 1957, стр. 143.
10. E. Little, M. Jones, J. Chem. Educ., **37**, 231 (1960).
11. G. Pricus, E. Burstein, B. Henvis, M. Haas, Phys. and Chem. of Solids, **8**, 282 (1959).
12. C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. of Standards Circular, 1949, 467.
13. Progress. Report, D. Stocker, Oxford, 1959—1960, стр. 55.
14. H. Krebs, H. Weyland, M. Haucke, Ztschr. Angew. Chem., **70**, 468 (1958).
15. М. М. Якшин, В. М. Езучевская, В. А. Салменкова, Ж. неорг. химии, **6**, 2425 (1961).
16. I. Cooper, L. Sutton, J. Chem. Soc., **1938**, 1269.
17. Л. И. Баранова, Ж. неорг. химии, **6**, 746 (1961).
18. R. Le Feuvre, A. Nagagama Rao, Austr. J. of Chem., **7**, 135 (1954).
19. A. Petrow, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4230 (1958).
20. D. R. Lide, J. Chem. Phys., **33**, 1879 (1960).
21. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова, В. И. Гулевская, ДАН, **132**, 1376 (1960).
22. I. Trischka, J. Chem. Phys., **25**, 784 (1956).
23. G. Glockler, Там же, **32**, 708 (1960).
24. S. Asano, J. Tomishima, J. Phys. Soc. Japan., **11**, 647 (1956).
25. W. Lipscomb, J. Chem. Phys., **22**, 985 (1954).

26. B. Grauford, W. Lipscomb, Там же, **22**, 989 (1954).
27. Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, ДАН, **122**, 99 (1958); Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 374.
28. Th. L. Allen, J. Chem. Phys., **26**, 1644 (1957).
29. А. Т. Гладышев, Я. К. Сыркин, ДАН, **20**, 145 (1938).
30. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин, ДАН, **136**, 1335 (1961).
31. Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, **1**, 389 (1960).
32. S. Scavpicag, D. Grdenic, Acta Cryst., **8**, 275 (1955).
33. S. C. Abraham, Quart. Rev., **10**, 407 (1956).
34. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, 626 (1957).
35. A. Mathieson, D. Mellor, N. Stephenson, Acta Cryst., **5**, 185 (1952).
36. М. Е. Дяткина, В. П. Марков, И. В. Цапкина, Ю. Н. Михайлов, Ж. неорг. химии, **6**, 575 (1961).
37. А. Т. Гладышев, Я. К. Сыркин, Acta Phys. Chim. URSS, **2**, 291 (1935).
38. G. Cipento, Chem. Rev., **60**, 147 (1960).
39. I. R. Hoyland, Goodman Lionel, J. Phys. Chem., **64**, 1816 (1960).
40. C. N. R. Rao, Current Scince, **1959**, № 6, 231.
41. Р. Л. Баринский, Б. А. Малюков, Ж. Структ. химии, **3**, в. 3 (1962).

Ин-т общей и неорганической
химии АН СССР
им. Н. С. Курнакова