

УДК 543.878

## КОНЦЕПЦИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ; ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ\*

*С. С. Бацанов*

Рассмотрены основные методы определения электроотрицательности (ЭО) элементов и радикалов — термохимический, геометрический, спектроскопический, использование потенциалов ионизации и квантово-химический. Особое внимание обращено на учет особенностей химической связи — кратности и степени гибридизации. Обсуждены вопросы размерностей ЭО элементов. Данна сводная система рекомендуемых значений ЭО атомов, радикалов, ионов.

Обсуждены основные методы применения концепции ЭО — определение зарядов атомов в молекулах и кристаллах, причем демонстрируется хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений; оценка кратности химических связей в неорганических ионах и соединениях, которая совпадает с определенной из геометрических или спектроскопических характеристик этих же веществ; рассмотрены основные физико-химические свойства и поведение неорганических веществ в зависимости от ионности их связей и разности ЭО образующих атомов (полупроводниковые и молекулярно-физические характеристики, кислотно-основные взаимоотношения, специфика трансвлияния атомов во внутренней сфере соединений платины, возможности синтеза новых неорганических веществ). Кратко рассмотрены вопросы дискуссий о природе и границах применимости концепции ЭО в общей химии.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	778
II. Методы определения электроотрицательности . . . . .	779
III. Области применения концепции электроотрицательности . . . . .	792

### I. ВВЕДЕНИЕ

Более ста лет назад Берцелиус<sup>1</sup> высказал гениальное предположение об электрической природе химических сил и разделил все атомы на электроположительные и электроотрицательные. Теория Льюиса<sup>2</sup> конкретизировала понятие полярности, рассматривая ее как результат смещения центра тяжести электронного облака связи в сторону одного из атомов; этот последний в данной молекуле и является электроотрицательным.

Усиленное экспериментальное изучение полярных молекул различными физическими методами создало условия для нового крупного научного обобщения, автором которого явился Полинг<sup>3</sup>. Последний ввел в химию понятие электроотрицательности (ЭО) как способности атома в молекуле (или вообще — в соединении) к притяжению валентных электронов, и указал экспериментальный путь его количественного определения. Эта работа вызвала к жизни множество других попыток эмпирического нахождения ЭО элементов с помощью геометрических,

\* Публикуя эту статью, Редколлегия считает необходимым довести до сведения читателей, что, хотя она и не согласна с некоторыми положениями автора, выход в свет настоящего обзора целесообразен, так как он позволит широкому кругу химиков ознакомиться с современным состоянием вопроса.

спектроскопических и энергетических характеристик атомов и молекул.

Однако к началу 50-х годов стало ясно, что ЭО элемента в большинстве случаев не является его константой, а зависит от валентности и степени гибридизации связей. Поэтому были начаты специальные экспериментальные и квантовохимические исследования по определению ЭО атомов для разных валентных состояний, а также по нахождению ЭО целых группировок атомов, радикалов.

История развития концепций ЭО (до 1961 г.) изложена в нашей монографии<sup>4</sup>, и поэтому в настоящем обзоре мы остановимся, главным образом, на работах последних лет, внесших наибольший вклад в теорию и практику применения ЭО в химии. В настоящей статье будут подведены также итоги дискуссии по вопросу о содержании и границах применимости понятия ЭО, которая велась последние годы у нас в Советском Союзе и отчасти за рубежом.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Любой способ эмпирического определения ЭО может быть использован и для решения обратной задачи, т. е. для вычисления соответствующей физико-химической характеристики вещества. Поэтому на современном этапе особенное внимание уделяется именно количественным методам определения и интерпретации ЭО.

### 1. Использование термохимических данных

Как известно, Полинг<sup>3</sup> представил разницу энергий реальной и чисто ковалентной связи атомов А и В в виде двух термов, ЭО партнеров связи в форме:

$$X_A - X_B = 0,208 \{E(A-B) - \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)]\}^{1/2} \quad (1)$$

где  $X$  обозначает электроотрицательность.

Учитывая, что выражение в фигурных скобках в (1) равно тепловому эффекту реакции  $Q$ , можно записать уравнение (1) в более компактной форме:

$$\Delta X_{AB} = 0,208Q \quad (2)$$

Оба эти равенства основаны на постулате о среднеарифметическом способе вычисления энергий ковалентных связей. Исходя из корреляции между прочностью связей и произведением волновых функций атомов, Полинг предложил применять для вычисления энергий ковалентных связей принцип среднегеометрического, т. е. заменил

$$\frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)] \text{ на } [E(A-A) \cdot E(B-B)]^{1/2}$$

Такая замена, помимо большей теоретической корректности, позволила устраниТЬ тот факт, что в ряде случаев (например, гидриды щелочных металлов) разность энергий  $E(A-B)$  и полусуммы  $E(A-A)$  и  $E(B-B)$  была меньше нуля. Постулировав ЭО водорода, равной 2,1, Полинг смог вычислить абсолютные значения ЭО большого числа элементов периодической системы. Наиболее точные и полные данные по «термохимическим» ЭО содержатся в работе Оллреда<sup>5</sup>.

Сравнение системы Оллреда с первоначальной таблицей Полинга позволяет обнаружить в ряде случаев отклонения в ЭО, превышающие влияние ошибки опыта в определении энергии связей. Причиной их яв-

ляется привлечение в сферу расчета большого числа новых термохимических данных по разным связям одного и того же элемента. Если при этом происходит изменение не только полярности, но и степени гибридизации связей, то применение уравнения (1) автоматически сводит все к изменению ЭО.

ТАБЛИЦА 1  
Электроотрицательности металлов  
в свободных радикалах

Атом	$X_{A^*}$	$X_A$	Атом	$X_{A^*}$	$X_A$
Be	1,3	1,5	B	1,6	2,0
Mg	1,2	1,2	Al	1,3	1,5
Ca	1,2	1,0	Ga	1,2	1,6
Sr	1,2	1,0	In	1,2	1,7
Ba	1,2	0,9			
Zn	1,5	1,6			
Cd	1,5	1,7			

тем, определяя ЭО целых групп атомов, радикалов и тем самым учитывая ближайшее окружение данного атома. Впервые этот прием применили в 1955 г. Причард и Скиннер<sup>8</sup>, а затем Финеманн<sup>9, 10</sup>.

Последний автор предложил вычислять термохимические ЭО радикалов по основному уравнению Полинга (1), заменив атом В на радикал R. При этом следует учитывать, что энергия одной из ковалентных связей тоже должна быть принята в расчет в виде  $E(R-R)$ . В некоторых работах на это обстоятельство не обращали внимания и в результате получали неправильные цифры.

Термохимическим методом можно рассчитать ЭО поливалентных атомов или свободных радикалов, например типа AB, где A — двух- или трехвалентный металл, а B — галоген. Такие вычисления были проделаны нами<sup>11</sup> недавно с помощью формулы:

$$\Delta X_{A^*-B}^2 = \Delta X_{A-B}^2 + 0,433 [(E_{A^*-B} - E_{A-B}) + \frac{1}{2} (E_{A-A} - E_{A^*-A^*})] \quad (3)$$

которая легко может быть получена из основного уравнения Полинга, написанного для нормальной молекулы и свободного радикала. Результаты вычислений приведены в табл. 1, в которой для сравнения даны значения ЭО металлов в ковалентном состоянии, использованные в данном расчете.

Из табл. 1 видно, что различие ЭО металлов при образовании свободных радикалов уменьшается. Физическая причина этого заключается во влиянии свободных электронов на величины энергий связи. Так, наличие свободной электронной пары будет снижать ЭО атома вследствие отталкивания этой пары от валентных электронов (у элементов 3-й группы); изолированный электрон будет оказывать двойкое действие, — с одной стороны, он будет отталкивать валентные электроны и поэтому снижать ЭО, с другой стороны, — увеличивать вклад в энергию связи за счет спаривания электронов. Очевидно, что роль отталкивания свободного электрона будет превалировать у небольших атомов (случай Be) и постепенно падать по мере увеличения межатомных расстояний (Mg и др.); величина спин-спинового взаимодействия не зависит от длины связей и поэтому начинает преобладать у крупных атомов (случай Ca, Sr, Ba).

В настоящее время, к сожалению, нет общих методов априорного определения типа и степени гибридизации, за исключением хорошо изученного случая углерода. Вместе с тем важность учета этого фактора при вычислениях ЭО очевидна и недавно была снова продемонстрирована Добротиным<sup>6, 7</sup> на примере соединений редких элементов. Поэтому в концепции ЭО эту проблему решают чисто эмпирическим путем.

В заключение изложения результатов классического термохимического метода расчета ЭО приведем данные по влиянию кратности связи на примере атома углерода. Приближенные расчеты показали<sup>4</sup>, что в направлении кратной связи ЭО углерода снижается:  $X_{\text{C}\equiv}=2,1$ ;  $X_{\text{C}\equiv}=2,0$ ; а в противоположном направлении увеличивается:  $X_{\text{C}\text{—}}=2,9$ ;  $X_{\text{C}\text{—}}=3,6$ . Если вычислить среднее значение ЭО атома, то в случае этиленового углерода  $X=2,5$ , а ацетиленового  $=2,4$ . Таким образом, при образовании кратной связи происходит перераспределение способности атома к притяжению валентных электронов.

Термохимический метод является первым и довольно точным способом определения ЭО элементов и поэтому часто служит шкалой сравнения для других методов вычисления ЭО атомов. Однако следует помнить, что он не свободен от недостатков. Помимо вышеизложенных соображений следует указать еще на одно обстоятельство. В уравнении Полинга предполагается, что энергия полярной связи слагается из постоянной энергии ковалентной связи и дополнительной «ионной» энергии, хотя очевидно, что по мере ионизации атомов кулоновская компонента энергии связи будет возрастать, а ковалентная — падать. На этой основе разработаны энергетические методы оценки зарядов на атомах, которые будут рассмотрены ниже.

Несмотря на то, что основное уравнение формально некорректно, практически энергия ковалентной связи изменяется в небольших пределах, как легко убедиться, вычислив, например, интегралы перекрывания для чисто ковалентной и чисто ионной связи тех же самых атомов при фиксированных расстояниях. Кроме того, энергия ковалентной связи существенно меньше электростатической энергии взаимодействия тех же атомов на том же расстоянии, и поэтому даже большая относительная ошибка в ковалентной части энергии вносит в окончательный результат абсолютно небольшую погрешность.

Недавно Мак-Даниэль и Ингст<sup>12</sup> предложили новый термохимический прием вычисления ЭО атомов и радикалов. Рассматривая термохимический цикл диссоциации кислоты и ее окисления в водном растворе после ряда упрощений (и разумных допущений), авторы пришли к выражению:

$$0,059 \text{ pK} \Omega - E^0 = (X_A - X_H)^2 \quad (4)$$

где  $E^0$  — электродвижущая сила полезлемента при реакции окисления кислотного остатка  $A^-$ , а  $\text{pK}\Omega$  определена для кислоты НА при  $25^\circ$ . Существенно, что по этому уравнению оказалось возможным рассчитать не только ЭО элементов, но и ряда молекулярных радикалов.

Значения «термохимических» ЭО будут использованы нами в дальнейшем для составления сводной таблицы электроотрицательностей.

## 2. Использование геометрических характеристик

Электроотрицательность атома, очевидно, определяется силой притяжения его валентных электронов эффективным зарядом ядра. Поэтому вполне естественно использовать геометрические характеристики атомов и молекул для вычисления ЭО.

Впервые понятие ЭО к расчету межатомных расстояний применили Шомакер и Стивенсон<sup>13</sup>, которые предложили вычислять длины связей по формуле

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \Delta X_{AB} \quad (5)$$

где  $r_A, r_B$  — ковалентные радиусы. Формула Шомакера — Стивенсона получила в дальнейшем квантово-химическое обоснование и многочисленные приложения<sup>14-18</sup> и указала на возможность решения обратной задачи: по известным атомным радиусам вычислять ЭО. Общий вид соответствующих уравнений:

$$X = a \frac{Z^*}{r^n} + b \quad (6)$$

где  $n=1$  в формуле Горди<sup>19</sup> и  $2$  — в уравнении Оллреда — Рохова<sup>20</sup>. Основной результат применения этих выражений состоит в том, что для атомов, имеющих электронную структуру типа инертных газов, «геометрические» ЭО близки к их термохимическим значениям, а для атомов, содержащих  $d$ - и  $f$ -электроны во внешней оболочке или в предыдущем слое, «геометрические» ЭО существенно меньше общепринятых значений. Например, термохимические значения ЭО для подгруппы меди и цинка равны<sup>5</sup>:

Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg
1,90	1,93	2,54	1,65	1,69	2,00

тогда как значения, полученные Горди и Оллредом — Роховым, соответственно составляют:

0,96	0,91	0,92	1,21	1,13	1,12
1,75	1,42	—	1,66	1,46	—

Причина такого различия заключается в несовершенстве правил Слэтера, по которым подсчитывался эффективный заряд ядра. Уточнение системы  $Z^*$ , проведенное в последнее время<sup>21</sup>, позволило значительно сблизить геометрические и термохимические значения ЭО, причем разница в двух рядах величин остается практически одинаковой на протяжении всей периодической системы. Например, для металлов подгруппы меди и цинка геометрические значения ЭО в среднем составляют<sup>22</sup>:

Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg
1,74	1,66	1,97	1,76	1,68	1,80

Недостатком геометрического способа вычисления ЭО является в некоторых случаях неопределенность в отношении валентного состояния элемента в ряде простых соединений, из которых взяты межатомные расстояния. Однако в большинстве случаев не возникает сомнений в валентности атома, для которого вычисляется геометрическая ЭО, и поэтому последняя может быть использована при составлении сводной системы электроотрицательностей элементов.

С помощью геометрического метода можно определить ЭО атома углерода в кратных связях. Эти расчеты были проделаны в 1960—1964 гг.<sup>4, 22, 23</sup>, их результаты находятся в хорошем согласии с данными термохимического метода. Если учесть, что эффективный заряд ядра атома углерода также несколько зависит от состояния гибридизации и для вычисления  $Z^*$  воспользоваться соответствующими потенциалами ионизации, то, взяв за основу значение  $Z^*$  для  $sp^3$ -гибридизации 3,25, легко получить, что в направлении кратной связи  $Z_C^* = 3,09$ , для  $sp^2$ -гибридизации 3,39 и для  $sp$ -гибридизации 3,64. Отсюда, пользуясь уравнением Оллреда — Рохова и формулой Горди — Бацанова, а также геометрическими характеристиками кратных связей из работ<sup>4, 22</sup>, приходим к следующим значениям ЭО: для  $sp^3$  2,5;  $sp^2$  2,7;  $sp$  3,1; для двойной связи 2,2 и для тройной — 2,1.

Таким образом, если в результате образования кратной связи ЭО атома в этом направлении уменьшается, то эффективный заряд ядра атома и его ЭО насыщаются повышенным притяжением электронов с противоположной стороны атома. Геометрический метод был применен и к решению задачи о вычислении ЭО радикалов. Первая попытка была сделана Уилмшерстом<sup>24</sup>, однако, несмотря на практически приемлемые результаты, с формальной точки зрения она представляется некорректной (см. <sup>4</sup>). Более удачна работа Яна<sup>25</sup>, который вычислял ЭО радикалов с помощью уравнения:

$$X = a \frac{n^*}{r^*} + b \quad (7)$$

где  $r^*$  — эффективный радиус центрального атома радикала, а  $n^*$  — число эффективных валентных электронов (т. е. фактически  $Z^*$ ), подсчитываемое по методу Сандерсена (см. ниже).

Несколько особняком к рассмотренному направлению стоит целая серия работ Сандерсена<sup>26-28</sup>. Он обнаружил, что средняя электронная плотность атомов изменяется симбатно их ЭО. Выразив электронную плотность элемента в долях электронной плотности соответствующего ему инертного газа, Сандерсен получил величины, названные им «отношениями стабильности» (ОС), которые табулированы в монографии<sup>4</sup> и здесь не будут приведены. Между ОС и ЭО, по Полингу, существует простая связь:

$$\frac{1}{X^2} = 0,21 \cdot \text{ОС} + 0,77 \quad (8)$$

Позже мы еще вернемся к этим работам.

### 3. Использование спектроскопических данных

Первой статьей, в которой была описана взаимосвязь ЭО и спектральных характеристик, была, как известно, работа Горди<sup>29</sup>. Он установил следующую эмпирическую зависимость:

$$k_{AB} = aN \left( \frac{X_A X_B}{r^2} \right)^{0,75} + b \quad (9)$$

где  $r$  — межатомные расстояния,  $N$  — кратность связи,  $a$  и  $b$  — константы,  $k$  — динамический коэффициент связи.

«Спектроскопические» ЭО, по Горди, хорошо согласуются с термодинамическими и геометрическими значениями. Однако использование в расчетах ЭО величин динамических коэффициентов связи снижает ценность метода Горди, так как определение силовых констант связей часто представляет самостоятельную трудную задачу. Поэтому дальнейшее развитие спектроскопического метода определения ЭО атомов и радикалов пошло по пути установления взаимосвязи непосредственно между ЭО и частотами характерных колебаний. Не останавливаясь на истории вопроса, укажем лишь на общий вид применяемых функций<sup>30-33</sup>:

$$v = a + bX \quad (10)$$

Такая линейная зависимость на первый взгляд непонятна, но если представить силовую константу полярной связи в простейшей форме

$$k \simeq c \frac{Z_1^* Z_2^*}{r^3} \quad (11)$$

и перейти затем к формуле гармонического осциллятора, то легко видеть, что

$$v \approx \frac{Z^*}{r^{1,5}} \quad (12)$$

Сравнив уравнения (6) и (12), можно видеть, что показатель степени при атомном радиусе в (12) является средним между  $n$  из формул Горди и Оллреда — Рохова, т. е. уравнение (12), по существу, тождественно (10).

Поскольку в этом последнем уравнении не фигурирует масса колеблющихся атомов, для вычисления ЭО обычно сравнивают частоты одной и той же связи  $A - B$  в молекулах типа  $ABC_n$ , где  $C_n$  — варьируемый атом или радикал. Сравнение данных разных авторов показывает, однако, что в результатах имеется определенный разброс, который объясняется тем, что, строго говоря, частоты связей нельзя рассматривать как изолированные и на них, кроме природы химической связи, влияет также и геометрия молекулы.

Спектроскопический метод, так же как термохимический и геометрический, показывают, что ЭО атома в направлении, противоположном кратной связи, повышается, и тем сильнее, чем выше кратность связи. В направлении же самой кратной связи ЭО атома углерода снижается, как это следует из применения формулы Горди к этим случаям<sup>23</sup>: если принять  $X_C = 2,5$ , то для  $C =$  и  $C \equiv$  имеем соответственно 2,3 и 2,2; аналогично для азота  $X_N = 3,0$  и  $X_{N\equiv} = 2,8$ .

Очень интересен расчет ЭО из данных по электронным спектрам (оптические ЭО). В последнем случае масса не играет существенной роли и поэтому, в принципе, можно получить более точные цифры. В работах Йергенсена с сотр.<sup>34-38</sup> показано, что полоса электронного перехода в комплексах типа  $M\text{Gal}_n$  пропорциональна разности ЭО центрального атома и галогена. Положив в основу общепринятые значения ЭО галогенов, авторы смогли получить ряд значений ЭО металлов-комплексообразователей.

Это направление в расчете ЭО атомов представляется весьма перспективным, причем здесь, вероятно, могут быть уловлены такие эффекты, как трансвлияние и другие виды межатомного взаимодействия во внутренней сфере комплексных соединений.

Наряду со связью ЭО и колебательными спектрами определенные зависимости ЭО атомов и радикалов от спектральных характеристик были обнаружены и в радиоволновой области спектра. Пионерами здесь явились Дэйли и Шулери<sup>37</sup>, которые установили, что химический сдвиг (ХС) частоты магнитного резонанса ядра атома водорода в алкильных производных линейно зависит от ЭО связанных с углеродным атомом радикалов:

$$X = 0,01158\delta + 1,71 \quad (13)$$

где  $\delta$  — внутренний ХС в этильной группе между  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонами. Поскольку эти измерения проводились в бензольном растворе, а последний обнаруживает аномальный эффект разбавления, через несколько лет Каваног и Дэйли<sup>38</sup> повторили измерения в растворе  $CCl_4$  и получили более надежные данные, которые описываются уравнением:

$$X = 0,0114\delta + 1,78 \quad (14)$$

По аналогичным уравнениям были рассчитаны ЭО кислородсодержащих радикалов<sup>39</sup>, элементов IV группы<sup>40</sup> и металлов IIb подгруппы<sup>41</sup>.

Сравнение «радиоволновых» ЭО с «оптическими» показывает, что в большинстве случаев имеет место удовлетворительное согласие. Однако

ЭО некоторых радикалов и особенно CN, существенно меньше общепринятого значения. Причина этого обстоятельства заключается в недостатке самого метода вычисления ЭО по уравнению типа (14).

В работах Хила и Цайля<sup>42, 43</sup> было показано, что измеряемый на опыте ХС в первом приближении аддитивно слагается из члена, зависящего от химической связи, и членов, характеризующих только геометрию молекулы:

$$\delta = a + b + c + d \quad (15)$$

где  $a$  — определяется химическим различием протонов,  $b$  — диамагнитная поправка, зависящая от пробной формы,  $c$  — обусловлен межмолекулярным взаимодействием,  $d$  — характеризует магнитную анизотропию атомов и радикалов внутри молекулы. Низкое значение «радиоволновой» ЭО вызвано пренебрежением фактором  $d$  в работах Дейли и Шулери<sup>37</sup>.

Чтобы избежать ошибок, Хил и Цайль предлагают применять сравнительный метод для установления зависимости ХС и ЭО. Имея данные по магнитному резонансу двух протонов, стоящих в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении, можно составить разностное уравнение, в котором факторы  $b$  и  $c$  исчезнут. Выбрав подходящую пару соединений, можно записать еще одно такое разностное уравнение, комбинация которого с предыдущим уравнением позволит получить выражение двойной разности, в котором будет фигурировать только зависимость фактора  $a$  от ЭО.

Сходную идею развили Томпсон и Дэвис<sup>44</sup>, которые предполагают, что в соединениях типа  $AB_3$ , где B — галоген или органический радикал, ХС зависит не только от полярности связи, но и от наличия кратных связей. Поэтому расчетное уравнение имеет вид:

$$\delta = a + bX + c\delta_{\pi} \quad (16)$$

где кратность связи  $\delta_{\pi}$  определяется независимо. В результате для получения полярной части ХС из измеренного значения  $\delta$  необходимо вычесть член, равный  $1,79\delta_{\pi}$ .

Очень интересны результаты, полученные Маллером и Причардом<sup>45</sup>, которые установили зависимость константы квадрупольной связи в замещенных углеводородах ( $\text{CH}_3\text{A}$ ) от ЭО<sub>A</sub> и межатомного расстояния  $r_{\text{C}-\text{A}}$ .

$$\chi_{\text{C}-\text{H}} = 22,6X + 40,1r_{\text{C}-\text{A}} + 5,5 \quad (17)$$

Приведенные в этом параграфе данные не исчерпывают всех результатов применения спектроскопических методов определения ЭО атомов и радикалов, но основные работы, выполненные в последние годы, рассмотрены.

#### 4. Использование потенциалов ионизации и квантово-химических расчетов

Сразу же за созданием термохимического метода определения ЭО Маллигеном<sup>46</sup> было предложено использовать потенциалы ионизации атомов для вычисления их ЭО. Согласно Маллигену, среднее арифметическое из потенциала ионизации и сродства к электрону атома в валентном состоянии является мерой его ЭО:

$$X \simeq \frac{1}{2}(I + E) \quad (18)$$

причем для перехода к значениям ЭО, по Полингу, маллигеновские величины нужно разделить на постоянное число (например, 3,27, по Пилчери и Скиннеру<sup>47</sup>).

Метод Малликена получил квантово-химическое обоснование как в работе самого автора<sup>48</sup>, так и в трудах Моффита<sup>49, 50</sup>. Записав волновую функцию связи А—В в виде суперпозиции волновых функций для чисто ионной и чисто ковалентной связи тех же атомов, Моффит варьировал коэффициенты перед этими членами таким образом, чтобы сохранить условие образования неполярной связи. Полагая далее, что энергия атомной орбитали приближенно равна потенциалу ионизации соответствующего электрона, а разница энергии орбитали и кулоновского интеграла — сродству к электрону, он пришел к уравнению (18) как к мере ЭО атомов А и В.

ТАБЛИЦА 2  
Влияние гибридизации на ЭО атомов

Элемент	Орбитали				
	p	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>	sp	s
Be	—	—	—	1,43	—
B	—	—	1,91	—	—
C	—	2,50	2,74	3,20	—
N	2,46	3,51	3,74	4,40	—
O	3,32	4,66	—	—	2,19

Наиболее интересна в методе Малликена — возможность вычисления ЭО атомов для различных валентных состояний и различных степеней гибридизации. В самом деле, и потенциал ионизации, и сродство к электрону будут существенно зависеть от орбиты, на которой находится рассматриваемый электрон. Отсюда можно решать и обратную задачу — по известной ЭО (например, термохимического значения) и известных значений ЭО для разных орбит определить степень гибридизации атома в данном соединении.

Скиннер и Самнер<sup>51</sup> нашли с помощью метода Малликена, что ЭО меди для s-состояния равняется 1,36 и для d-состояния — 3,32. Используя термохимическое значение ЭО меди, указанные авторы вычислили, что в данном случае имеется 23% d-состояния. Аналогичные расчеты были проделаны и в отношении никеля.

Позднее Пилчер и Скиннер<sup>47</sup> провели вычисления маллигеновских ЭО для атомов II периода таблицы Менделеева в разных состояниях гибридизации, которые хорошо согласуются с величинами ЭО для одинарных и кратных связей, выведенные другими методами. В табл. 2 приведены соответствующие данные в пересчете на ЭО по Полингу.

Существенный шаг в развитии ионизационного метода определения ЭО был сделан в работе Ицковского и Маргрэйва<sup>52</sup>, которые обратили внимание на то, что энергия ионизации атома может быть изображена в виде функции заряда:

$$I(q) = aq + bq^2 + cq^3 + \dots \quad (19)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... — коэффициенты,  $q$  — количество электронов в валентной оболочке. Однако практически в уравнении (19) можно ограничиться только первыми двумя членами. Дифференцирование такого уравнения по  $q$  приводит к формуле:

$$\frac{\partial I}{\partial q} = a + 2bq \quad (20)$$

После подстановки в уравнение (20)  $q=1$  и  $g=2$ , можно получить (см. <sup>52, 53</sup>), что

$$\left( \frac{\partial I}{\partial q} \right)_{q=1} = \frac{I_v + E_v}{2} \quad (18a)$$

Таким образом, предположение Ицковского и Маргрэйва, что ЭО есть производная энергии по заряду, приводит к формуле Малликена.

Вслед за работой Ицковского появилась серия статей Хинца и Джографе<sup>54-56</sup>, в которых ЭО тоже определяется, как  $\partial I/\partial q$ , а сами энергии ионизации вычисляются для валентного состояния квантово-химически

ТАБЛИЦА 3

## Групповые электроотрицательности по Хинцу—Джографе

Группа, R	R (—R)	R (—F)	R (—H)	Группа, R	R (—R)	R (—F)	R (—H)
CH <sub>3</sub>	2,30	1,93	2,33	NH <sub>2</sub>	2,82	2,61	2,96
CH <sub>2</sub> Cl	2,47	2,13	2,55	PH <sub>2</sub>	2,06	1,76	2,04
CHCl <sub>2</sub>	2,63	2,32	2,77	OH	3,53	3,45	3,82
CCl <sub>3</sub>	2,79	2,50	2,98	SH	2,35	2,11	2,38

с использованием экспериментальных или интерполированных потенциалов ионизации для основного состояния. Существенным в этих работах является принципиальный подход к понятию ЭО не как к свойству абстрактного атома, а как к свойству его конкретных электронных орбит в данном химическом соединении. Авторы ввели понятие «орбитальная электроотрицательность» (ОЭО), которое характеризует способность атома в молекуле к притяжению электрона на данную орбиту. Отсюда понятно, что ОЭО — производная энергии атома и зависит от числа электронов на орбите.

В основе этого определения, как нетрудно видеть, лежат два допущения: 1) число электронов на орбите может быть любым в пределах 0—2, в том числе и нецелочисленным; 2) энергия есть непрерывная и дифференцируемая (по  $q$ ) функция. В качестве обоснования обоих допущений можно сослаться на экспериментально определяемое распределение электронов по связям атомов в молекулах и кристаллах, из которого вытекают дробные заряды на атомах в случае полярных связей. Другой проверкой этих допущений может служить близость рассчитанных таким образом ЭО к их величинам, определенным независимыми методами.

Весьма важна также возможность определения групповых ЭО в методе Хинца — Джографе<sup>55</sup>. Вычисление этих величин производится при допущении известной степени гибридизации и полярности связи в радикалах. Отсюда сразу же следует, что величина групповой ЭО будет в сильной степени зависеть от того атома или радикала, с которыми соединена данная группа. Для характеристики этого эффекта в табл. 3 приведены групповые ЭО для ковалентных радикалов (т. е. для радикалов, связанных с точно такими же группами) и для радикалов, соединенных с водородом и фтором.

Как видно из табл. 3, тенденция в изменениях ЭО радикалов остается постоянной во всех трех случаях, однако если в этот ряд радикалов поместить, например, водород ( $X=2,20$ ), то легко видеть, что его относительное положение будет существенно отличаться в зависимости от присоединенного атома. Позже мы еще вернемся к этому вопросу.

Использование потенциалов ионизации для расчетов ЭО кажется очень привлекательным и широко используется разными исследователями. Из работ советских авторов следует указать на исследования Некрасова<sup>57</sup> и Поваренных<sup>58</sup>, из зарубежных можно сослаться на работу Чан-

## Электроотрицательности элементов для водных растворов

ТАБЛИЦА 4

га<sup>59</sup>, в которой проведено обширное вычисление ЭО атомов для разных состояний гибридизации по формулам, генетически связанным с уравнением Малликена. Следует, однако, указать, что использовать потенциалы ионизации необходимо очень осторожно, с учетом особенностей этой характеристики. Так, Причард и Скиннер<sup>8</sup>, пытаясь вычислить ионизационные ЭО радикалов, использовали  $I$  и  $E$  для основного состояния, а коэффициент перехода такой же как и для потенциалов ионизации атома в валентном состоянии. По данным Хинца и Джаффе, уравнение связи малликеновских значений ЭО с величинами Полинга имеет вид:

$$X_{\Pi} = 0,336(X_M - 0,615) \quad (21)$$

Если же пользоваться потенциалами ионизации для основного состояния, то расчетная формула будет несколько иной:

$$X_{\Pi} = 0,4(X_M - 0,5) \quad (22)$$

Однако и применение формулы (22) не спасает положения. Причина заключается в том, что для радикала потенциал ионизации и сродство к электрону по существу определяется для разных участков, для разных атомов. Упрощенно можно представить, очевидно, что первый потенциал ионизации радикала соответствует отрыву электрона от отрицательно заряженной части радикала. Аналогично, сродство к электрону в радикале соответствует присоединению электрона к положительно заряженной части радикала. Следовательно, потенциал ионизации, определенный для радикала, мы не имеем права сочетать со значением его сродства к электрону. Использовать уравнение (18) можно только тогда, когда мы будем в состоянии определять для одного и того же атома в радикале и потенциал ионизации, и сродство к электрону.

Пока же метод Малликена можно применять к ковалентным молекулам типа  $A_2$ , где указанная выше неопределенность исчезает. Наилучший способ применения метода Малликена к молекулярным проблемам, по нашему мнению, состоит в сравнении суммы потенциалов ионизации и сродства к электрону для молекулы и изолированного атома и внесении поправки в стандартную ЭО на основании этого сравнения<sup>60, 61</sup>. В работе<sup>4</sup> было показано, что при переходе от молекулы  $A_2$  к изолированному атому  $A$  электроотрицательность увеличивается на 20 %. Причина повышения ЭО при переходе от ковалентносвязанного атома к свободному заключается в наличии именно свободной валентности, которой соответствует дополнительный выигрыш энергии при образовании связи за счет энергии спаривания электронов.

Аналогичным образом оказалось возможным определить и ЭО атомов для водных растворов<sup>62</sup> (табл. 4). Интересным моментом здесь является резкое снижение ЭО металлов за счет эффекта гидратации катионов в водных растворах (табл. 4).

С помощью потенциалов ионизации и сродства к электрону атома углерода в разных состояниях гибридизации удалось показать<sup>4</sup>, что  $X_{C=}=2,0$ ,  $X_{=C}=2,8$ ,  $X_{\equiv C}=3,1$ , т. е. получить результат, аналогичный полученному всеми остальными способами определения ЭО.

## 5. Сводная система электроотрицательностей

Приведенный выше материал показывает, что ЭО атома зависит от его валентности, состояния и степени гибридизации его связей, даже от среды, в которой находится данная молекула. Однако это обстоятельство характерно для многих понятий структурной химии. Например, понятие

ТАБЛИЦА 5

## Электроотрицательности элементов

об атомных радиусах первоначально было сформулировано Брэггом как константа данного элемента. Потом радиусы были дифференцированы на ионные и ковалентные, металлические и ван-дер-ваальсовские. Затем внутри каждой группы были установлены зависимости радиусов от валентности атома, его координационного числа или кратности связи; выведены молекулярные радиусы ионов для водных растворов.

Хотя этот путь соответствует углублению наших сведений о строении вещества, данная схема развития понятий отражает приближенное рассмотрение молекулы или кристалла как совокупности взаимодействующих атомов. В более строгом подходе, заключающемся в том, чтобы рассматривать молекулу или кристалл как единую систему, коллектив, состоящий из ядер и электронов, все аддитивные понятия структурной химии вообще исчезают. Поскольку строгое решение многоэлектронной задачи невозможно, практически исследователи пользуются методом «атомы в молекуле», и тогда все сказанное выше справедливо.

Рассмотренные в п. п. 1—4 приемы определения ЭО дают величины, характеризующиеся разной размерностью, что неприемлемо для физических понятий. Последнее обстоятельство смущает некоторых исследователей (см. например,<sup>52</sup>) и может привести к недоразумениям в понимании роли и места концепции ЭО в учении о природе химической связи. Дело, однако, состоит в том, что понятие об ЭО атома — химическое, отражающее одну из сторон химической связи, и поэтому принципиально

ТАБЛИЦА 7  
Электроотрицательности молекулярных радикалов

Радикал	X	Радикал	X	Радикал	X
CF <sub>3</sub>	3,1	NF <sub>2</sub>	3,4	PO <sub>3</sub>	3,4
CCl <sub>3</sub>	2,8	NC	3,3	BO <sub>3</sub>	3,4
CBr <sub>3</sub>	2,7	NO <sub>2</sub>	3,2	SO <sub>3</sub>	3,5
CI <sub>3</sub>	2,6	N <sub>3</sub>	3,2	CO <sub>3</sub>	3,6
CH <sub>3</sub>	2,5	NCS	3,1	NC <sub>3</sub>	3,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6	SCN	2,8	PO <sub>4</sub>	3,6
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	2,8	NH <sub>2</sub>	3,0	SO <sub>4</sub>	3,7
CH=CH <sub>2</sub>	2,9	PH <sub>2</sub>	2,2	ClO <sub>4</sub>	3,9
C≡CH	3,3	OH	3,5		
CHO	2,9	SH	2,6		
COOH	3,0	SeH	2,4		
CN	3,3				

В этом можно убедиться, рассмотрев возможные количественные характеристики размерности таких понятий, как «металл», «водородная связь», «кислота», «реакционная способность» и т. д.

В табл. 5\* приведена сводная система ЭО элементов, которую в настоящее время можно рекомендовать на основании результатов, полученных разными методами. В табл. 6 даны примеры влияния кратности связи на величину ЭО атома.

\* Для H, Sb и актинидов верхние строчки соответствуют закисному, а нижние — окисному состояниям.

ТАБЛИЦА 6

Влияние кратности связи

Тип связи	X	Тип связи	X
C—	2,6	(—C)—	2,6
C...	2,3	(...C)—	2,7
C=	2,2	(=C)—	2,8
C≡	2,1	(≡C)—	3,2

не может характеризоваться только одной физической размерностью. Химическое соединение атомов производит изменение размеров, энергии, спектральных, магнитных, электрических и других свойств элементов и может быть адекватно выражено через эти свойства. Но очевидно, что любое из перечисленных свойств не может полностью исчерпать всю специфику реакции, весь химизм явления. Можно утверждать, что многочисленность размерности понятия наблюдается не только у ЭО, но и у любого другого химического понятия.

Этими же цифрами можно пользоваться для ориентировочного подсчета ЭО и других атомов с кратными связями, как видно из табл. 7, в которой собраны величины ЭО молекулярных радикалов. Последним термином, как известно, обозначаются ЭО тех атомов в радикалах, которые соединяются с остальной частью молекулы, например кислород в  $\text{NO}_3$  или азот  $\text{NO}_2$ .

При составлении табл. 7, кроме приведенного ранее материала, были использованы статьи Эттингера<sup>63</sup> и Хайи<sup>64</sup>.

В заключение этого параграфа кратко остановимся на вопросе об ЭО атомов инертных газов. Проблема вычисления подобных величин возникла после появления работ по фторидам и окислам инертных газов, поэтому впервые ЭО инертных газов (по Малликену) были вычислены только в 1963 г. в работах Нейдинга<sup>65</sup> и Рандла<sup>66</sup>. Более правильными значениями являются данные Сандерсена<sup>28</sup> и Фанга<sup>67</sup>, полученные на основе применения различных методов. Именно эти последние величины и использованы нами в табл. 5. Существенным является замечание Сандерсена, что ЭО инертных газов следует понимать не как окислительную способность элементов, а как способность атомов сопротивляться удалению их электронов при образовании полярной связи.

### III. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Как уже говорилось выше, любой из методов расчета может быть использован и как метод применения ЭО. В этом разделе мы рассмотрим использование концепции ЭО для трактовки только химических свойств (главным образом неорганических) веществ и различных проявлений природы химической связи в молекулах и кристаллах. Однако перед изложением фактического материала стоит сделать несколько предварительных замечаний.

Концепция ЭО не является теорией в том смысле, что она не объясняет опытных данных на основании каких-либо новых представлений. Она позволяет только оценить или измерить асимметрию электронного облака связи, т. е. позволяет сказать, на каком из партнеров связи будет отрицательный, а на каком — положительный заряд, и какая примерно их величина. После получения такой информации исследователь может (на основании известной теории или зависимости) составить представление о закономерности изменения выбранного физико-химического свойства вещества в зависимости от полярности его связей. Таким образом, для успешного применения концепции ЭО необходимо знать, как влияет ионность химической связи на данную характеристику, и только после этого вводить количественный критерий.

Высказанные ограничения не умаляют возможностей концепции ЭО, так как с помощью полярных связей построены миллионы молекул и кристаллов, а всех представителей экстремальных типов связей в природе — только несколько сотен. Поэтому изучение полярных связей имеет большое теоретическое и практическое значение.

#### 1. Заряды атомов в молекулах и кристаллах

Уже простое сравнение ЭО двух атомов позволяет сказать, какой из них при образовании связи будет донором или акцептором электронов. Однако для установления количественной зависимости должны быть использованы дополнительные теоретические и экспериментальные данные.

Впервые функциональную зависимость ионной связи от разницы ЭО атомов установил Полинг<sup>68</sup> в 1939 г. Взяв в качестве реперных точек

значения эффективных зарядов атомов в молекулах галогеноводородов, вычисленные по элементарной формуле:

$$i = \frac{\text{дипольный момент}}{\text{длина связи}} \quad (23)$$

и термохимическую ЭО, он получил плавную кривую, которая подчиняется следующему уравнению:

$$i = 1 - e^{-0.25 \Delta X^2} \quad (24)$$

После уточнения величины дипольного момента HF Полинг внес изменение в уравнение (26):

$$i = 1 - e^{-0.18 \Delta X^2} \quad (25)$$

В табл. 8 приведены результаты расчетов по этой формуле.

ТАБЛИЦА 8

## Зависимость ионности связей в молекулах от ЭО

$\Delta X$	$i$										
0,0	0	0,5	7	1,0	20	1,5	35	2,0	51	3,0	80
0,1	1	0,6	9	1,1	23	1,6	38	2,2	58	3,2	84
0,2	2	0,7	11	1,2	26	1,7	41	2,4	64	3,4	88
0,3	3	0,8	14	1,3	29	1,8	44	2,6	70	3,6	91
0,4	5	0,9	17	1,4	32	1,9	47	2,8	75	3,8	93

Справедливость уравнения (25) была подтверждена теоретически многими авторами (см. подробнее<sup>4</sup>), которые независимыми методами получили близкие значения ионности для молекул галогеноводородов и некоторых других простейших случаев. Существенно, что и наиболее точные значения зарядов на атомах, полученные Баринским и Наджаковым<sup>70</sup> с помощью рентгеноспектрального метода, также хорошо согласуются с данными Полинга. Ниже приведено сравнение опытных значений ионности связи\* (%) в ряде молекул (первая строка) и теоретических величин (вторая строка), полученных из сравнения данных табл. 5 и 8.

$\text{CS}_2$	$\text{GeH}_4$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{GeBr}_4$	$\text{IBr}$	$\text{HCl}$	$\text{ZnBr}_2$
0	5	5	17	10	20	25
0	2	5	20	5	20	32

Следующей по времени крупной работой по использованию ЭО для вычисления ионности связей в молекулах является исследование Сандерсена<sup>26-28</sup>. Согласно Сандерсену, ОС (отношение стабильности, т. е. электроотрицательность по его терминологии) любого атома в молекуле будет равняться ОС всех остальных атомов, т. е. при образовании связи ОС атомов выравниваются. Последний постулат представляется почти очевидным, так как ясно, что в стабильной молекуле или связи электронная пара будет находиться на таком расстоянии от каждого из партнеров, на котором их притяжение взаимно уравновесится, а это означает выравнивание ОС. Практически для вычисления ОС молекулы АВ Сандерсен предлагает вычислять средне-геометрическое значение ОС:

$$\text{OC}_{\text{AB}} = \sqrt{\text{OC}_A \cdot \text{OC}_B} \quad (26)$$

\* Пересчитанных из величин зарядов атомов.

Предположив далее, что в молекуле  $\text{NaF}$  ионность связи равна 75%, Сандерсен смог рассчитать ионную электроотрицательность атома  $\text{Na}$  и  $\text{F}$  и вслед за этим всех остальных элементов периодической системы. Зная набор ковалентных и ионных ОС, легко вычислить степень ионности связи по уравнению:

$$i = \frac{\text{OC}_{\text{AB}} - \text{OC}_{\text{A}^{\circ}}}{\text{OC}_{\text{A}^{\pm}} - \text{OC}_{\text{A}^{\circ}}} \quad (27)$$

Сравнение степеней ионности связей по Сандерсену и по Полингу показывает, что среднестатистическое расхождение составляет 10%.

Однако распространение метода Сандерсена на более сложные соединения (и тем более комплексные) приводит к неправильным результатам (см. <sup>71</sup>). Это естественно, так как например в соединении  $\text{K}_2\text{SO}_4$  имеются две независимые (в первом приближении) системы связей:  $\text{K}-\text{O}$  и  $\text{S}-\text{O}$  и нельзя требовать, чтобы ОС атомов  $\text{K}$  и  $\text{S}$  выравнивалась при образовании такого соединения.

Нами была предложена модификация метода Сандерсена, основанная на том положении, что ЭО атома есть характеристика, относящаяся к одной валентности <sup>72</sup> (см. также определение ЭО по Ишковскому и Маргрэйву). Поэтому принцип вычисления ОС соединения был изменен так, чтобы под знаком корня ОС партнеров связи брались в степени, равной произведению валентности атома на их количество в данной молекуле:

$$\text{OC}_{\text{A}_n\text{B}_m} = \sqrt[np+mk]{\text{OC}_{\text{A}}^{np} \cdot \text{OC}_{\text{B}}^{mk}} \quad (28)$$

где  $p$  — валентность атома  $\text{A}$ ,  $k$  — валентность  $\text{B}$ ,  $n$ ,  $m$  — количество  $\text{A}$  и  $\text{B}$  атомов в молекуле соответственно. Поскольку в случае нейтральных молекул  $np=mk$ , уравнение (28) преобразуется к виду:

$$\text{OC}_{\text{A}_n\text{B}_m} = \sqrt{\text{OC}_{\text{A}} \cdot \text{OC}_{\text{B}}} \quad (29)$$

Таким образом, при образовании любой сложной молекулы выравниваются ОС только соединяющихся атомов, и ОС молекулы должно равняться средне-геометрическому партнеров химической связи.

Предложенная модификация метода позволяет избежать тех противоречий, которые получались при вычислениях ОС молекул, содержащих поливалентные атомы. Например, по Сандерсену ОС атома натрия в  $\text{Na}_2\text{O}$  будет меньше, чем в  $\text{Na}$ , и, следовательно, степень ионности в первом соединении меньше, чем во втором, что неверно. Модифицированный метод Сандерсена может быть применен и к вычислению ОС комплексных ионов, например сульфата:

$$\text{OC}_{\text{SO}_4} = \sqrt[7]{\text{OC}_{\text{S}}^3 \cdot \text{OC}_{\text{O}}^4} \quad (30)$$

Сравнив значение ОС атома серы в сульфат-ионе с величиной ОС нейтральной и положительно-заряженной серы, легко получить, что  $\text{OC}_{\text{SO}_4} = 4,48$  соответствует заряду на атоме серы  $+0,15$ . Аналогичным образом были рассчитаны ОС ряда кислородсодержащих анионов, приведенные в табл. 9 наряду со значениями зарядов на центральных атомах комплексных ионов. Сравнение данных табл. 7 и 9 показывает, что последовательность экспериментальных и теоретически рассчитанных электроотрицательностей радикалов одна и та же.

ТАБЛИЦА 9

ОС и заряды атомов ( $Z$ ) в комплексных ионах

Ион	ОС	$Z$ центрального атома	Ион	ОС	$Z$ центрального атома
$\text{BO}_3^{3-}$	4,05	+0,42	$\text{SeO}_4^{2-}$	4,63	+0,11
$\text{CO}_3^{2-}$	4,49	0,17	$\text{TeO}_4^{2-}$	4,28	0,21
$\text{NO}_3^-$	4,86	0,04	$\text{CrO}_4^{2-}$	4,30	0,20
$\text{VO}_3^-$	4,15	0,22	$\text{MoO}_4^{2-}$	4,19	0,24
$\text{ClO}_3^-$	4,91	0,03	$\text{WO}_4^{2-}$	4,74	0,08
$\text{BrO}_3^-$	4,79	0,06	$\text{ClO}_4^-$	4,91	0,03
$\text{IO}_3^-$	4,44	0,15	$\text{BrO}_4^-$	4,78	0,06
$\text{SiO}_4^{4-}$	3,82	0,82	$\text{IO}_4^-$	4,43	0,15
$\text{PO}_4^{3-}$	4,10	0,32	$\text{MnO}_4^-$	4,28	0,18
$\text{AsO}_4^{3-}$	4,42	0,23	$\text{ReO}_4^-$	4,99	0,01

Близкий к методу Сандерсена прием определения ионности связей в молекулах разработал Лакатош<sup>73-75</sup>, который предположил, что при образовании молекулы АВ должны выравниваться силы, с которыми эффективные заряды ядер атомов А и В действуют на валентные электроны. Эта гипотеза позволила Лакатошу получить результаты, отличающиеся в среднем на 7% от ионностей, подсчитанных по Полингу.

Одновременно с Лакатошем идею выравнивания ЭО при образовании связей использовал для вычисления ионности Ферейра<sup>76</sup>. Последний обратил особое внимание на зависимость ЭО атома от величины его эффективного заряда ( $q$ ). Представив ЭО реального атома в виде степенного ряда, как это было предложено Доделем<sup>77,78</sup>,

$$X(q) = X(0) + a \left( \frac{\partial X}{\partial q} \right) + \dots \quad (31)$$

и ограничившись вторым членом разложения, Ферейра, исходя из идеи равенства  $X_A(q)$  и  $X_B(q)$  в связи А—В смог рассчитать степени ионности связи галогеноводородов в хорошем согласии с данными Полинга: HF — 32, HCl — 16, HBr — 10 и HI — 5%.

Принцип выравнивания был использован и в методе орбитальных ЭО<sup>79-81</sup>. Поскольку в этом методе ЭО атома также представляется в виде линейной функции заряда, то расчетные формулы и результаты очень похожи на те, что были получены Ферейра.

Приведенный материал показывает, что идея Сандерсена о равенстве ЭО атомов при образовании ими стабильной связи получила широкое распространение и дала возможность вычислить ионность связи в молекулах в качественном или даже полуколичественном согласии с опытом. Справедливости ради следует заметить, что истоки постулата Сандерсена лежат в фундаментальной работе Полинга<sup>68</sup>, который установил, что при появлении на атоме положительного заряда его ЭО растет (примерно на 0,4 на каждый +1), а при появлении отрицательного — на столько же уменьшается. В результате при образовании полярной связи ЭО катионной части молекулы растет, а ионной — падает, т. е. ЭО обоих атомов сближаются. Сами значения инкрементов ЭО, соответствующих появлению  $\pm 1$  заряда, данные Полингом, являются, конечно, приблизительными, и ниже будет дано их уточнение;

здесь же нам хотелось отметить лишь принципиальную сторону вопроса.

Рассмотренный подход к определению ионности связи в молекулах встретил критическое отношение в работе Пирсона и Грэя<sup>82</sup>, которые отмечают, что выравнивание ЭО уменьшает только взаимную электростатическую энергию, а изменение перекрывания волновых функций не учитывается. Однако кулоновская часть энергии полярных связей является определяющей компонентой общей энергии связи, и поэтому рассмотренное приближение практически оказывается вполне приемлемым. Причард<sup>83</sup> учел эффект изменения перекрывания орбит на примере связи углерода с азотом и показал, что при этом происходит не выравнивание ЭО атомов, а их сближение — после образования связи разность ЭО ее партнеров составляет лишь 10% от  $\Delta X$  этих же атомов до взаимодействия. Данный расчет является характерным для оценки степени приближения метода «выравнивания ЭО».

Степень ионности связи можно рассчитать и с помощью интегралов перекрывания (ИП). Последние, как известно, характеризуют электронную плотность связи и в ряду сходных молекул изменяются вполне закономерно, а именно — ИП уменьшаются вместе с ростом  $\Delta X$ , т. е. полярности связи. Однако для количественного решения вопроса было необходимо нормировать ИП, привести их к единой шкале. В этих целях нами<sup>21, 84, 85</sup> было предложено сравнивать ИП реальной связи A—B с ИП чисто ковалентной связи тех же атомов, причем под последней понимается такая связь, при которой ее длина равна сумме ковалентных радиусов, а полярность — нулю (последнее означает, что приведенные эффективные заряды атомов A и B равны). Тогда отношение ИП реальной и чисто ковалентной связи показывает степень ковалентности связи A—B. Проведенные расчеты показали, что получающиеся результаты близки к данным Полинга и подчиняются такому же уравнению:

$$i = 1 - e^{-0.2\Delta X^2} \quad (32)$$

Перейдем к изложению методов, в которых используются эмпирические данные, отсылая для ознакомления с другими теоретическими исследованиями по расчету ионности связи в молекулах, выполненные до 1960 г., к работе<sup>4</sup>.

Первым методом, использованным для привлечения экспериментальных данных для расчета ионности, является метод дипольных моментов [см. уравнение (23)]. Затем было показано, что дипольный момент является сложной функцией, зависящей от ионности и гибридизации связей, а также от влияния изолированных пар электронов.

В настоящее время учет всех этих факторов невозможен, хотя известные успехи в этом направлении имеются<sup>86</sup>. Поэтому использование данных по дипольным моментам может быть обосновано лишь в тех случаях, когда все факторы, кроме ионности связи, малы или взаимно компенсируют друг друга. С последним обстоятельством мы имеем дело в случае галогеноводородов.

Применение радиоспектроскопических данных, например данных по квадрупольному взаимодействию, казавшееся вначале весьма перспективным, в дальнейшем не оправдало надежд, так как для однозначного определения ионности связи опять необходимо точно знать степень гибридизации той же связи. В тех случаях, когда последняя характеристика не известна, делаются определенные предположения о типе и степени гибридизации (см. <sup>4</sup>), и поэтому конечные данные не ценнее, чем сделанные вначале предположения. Использовать непосредственно

данные по квадрупольному взаимодействию можно лишь в качественных целях при сопоставлении аналогичных или генетически связанных молекул. Принципиальные результаты были получены недавно Михайловым<sup>87, 88</sup> и Гилсоном<sup>89</sup>, использовавшими для установления зависимости ионности связи и константы квадрупольного взаимодействия ( $\chi$ ) ЭО. Поскольку последние сами являются функцией гибридизации связей, удается установить более однозначные соотношения между  $\chi$  и ионностью связи.

Третьим методом использования экспериментальных данных для вычисления степени ионности связи является энергетика химических связей. Основная идея этого приема состоит в представлении энергии связи в виде совокупности ионного и ковалентного членов (с дополнением в виде поляризационной компоненты или с учетом кратности связи). Минимизируя такую систему путем вариации относительных долей обоих членов или сравнивая расчетные величины с экспериментальными значениями, можно получить сведения о ионности химических связей. В элементарном виде данная идея содержится уже в основном уравнении Полинга (1), и в дальнейшем происходила лишь конкретизация расчета обоих членов энергии связи. В работе<sup>4</sup> ковалентную компоненту энергии связи рассчитывали с помощью интегралов перекрывания, в работе Пирсона и Грэя<sup>82</sup> использовались кулоновские и обменные интегралы, причем в случае сложных молекул последние вычислялись с помощью эмпирических данных по энергиям ковалентных связей и потенциалам ионизации.

В серии работ Ферейра<sup>90–92</sup> расчет степеней ионности связи проводился с помощью уравнения

$$E(A - B) = E_{\text{ков}} + E_{\text{кул}} + \Delta E_A(q) + \Delta I_B(q), \quad (33)$$

где  $\Delta E$  и  $\Delta I$  — частичные сродство к электрону и потенциал ионизации. Последние понятия отражают величины энергии, которые необходимо затратить на удаление «части электрона» (в статистическом понимании этого термина) или которые выделяются при частичном присоединении электрона к атому. В дальнейшем Ферейра уточнил вид первых двух членов уравнения (33), а именно установил зависимость ковалентного члена энергии от ионности связи, учел гибридизацию и варьировал для минимизации энергии не только полярность, но и длину химической связи.

Энергетический метод может быть применен, однако, только к простым случаям — двух- или трехатомных молекул. В случае более сложных молекул возникают трудности в учете межатомного невалентного взаимодействия и гибридизации связей. Вот почему становится практически невозможным вычислить ионность связи. Поэтому для более или менее сложных систем в настоящее время единственным приемлемым экспериментальным методом является рентгеновская спектроскопия. В табл. 10 приведены результаты рентгеноспектрального исследования молекул ферроцена и его аналогов<sup>93–95</sup> в сравнении с расчетами по методу ЭО, выполненными в работе<sup>96</sup>.

Из табл. 10 следует, что метод ЭО в удовлетворительном согласии с экспериментом может описать распределение зарядов в молекулах. Однако перед тем как закончить описание способов вычисления зарядов в молекулах, следует вернуться к учету влияния полярности связей на величины ЭО атомов.

В случае образования молекулы типа  $MA_2$  при соединении атомов  $M-A$  на них появляются заряды, обусловленные ионностью этой связи, т. е. *i*. Появление положительного заряда *i* вызывает повышение ЭО, а

ТАБЛИЦА 10

## Эффективные заряды атомов в π-комплексах

Молекула	Рентгеновский спектр		Метод ЭО	Молекула	Рентгеновский спектр		Метод ЭО
	см. 93, 94	см. 95			см. 93, 94	см. 95	
Fe (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,4	0,73	0,70	Ni (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	0,65	0,55
Fe (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	0,68	0,76	Ni (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,0	—	0,76
Co (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,4	—	0,70	Mn (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,5	1,6	1,25
Co (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,2	0,8	0,94	Cr (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,1	1,5	1,44

отрицательного — понижение. В результате для вычисления ионности следующей связи  $M-A$  необходимо сравнивать ЭО атома  $A$  с  $X_M + i_p$ , где  $p$  — постоянный коэффициент, равный изменению  $X$  при появлении целого заряда. Учитывая эквивалентность обоих связей  $M-A$  в молекулах  $MA_2$ , следует усреднить значения ионностей первой и второй связей  $M-A$ . Такова общая схема расчета степени ионности связи в сложных молекулах (другие примеры см. в <sup>4</sup>).

Определить значения коэффициента  $p$  можно, пользуясь уравнением (6). Для этого в формулу:

$$X = a \frac{Z^*}{r} + 0,54 \quad (6)$$

следует подставить переменное значение радиуса атома, изменяющегося в результате ионизации (см. <sup>4</sup>, стр. 176), и изменять соответствующим образом  $Z^*$  в зависимости от величины  $i$ . Расчеты, проделанные для всех электроположительных элементов периодической системы, показали, что величина  $p=0,4$  для III—VI периодов и  $p=0,8$  для элементов II периода. Для электроотрицательных элементов — халькогенов  $p=0,4$ , для галогенов — 0,8. Таким образом, постулированная Полингом величина  $p=0,4$  в общем подтвердилась. Однако принципиально иной результат получается для водорода. Формула для вычисления  $X_H$  имеет вид:

$$X = 0,60 \frac{Z^*}{r} + 0,54 \quad (6)$$

Предполагая, что радиус атома водорода будет изменяться по тому же закону, как двухвалентные катионы (см. <sup>97</sup>), легко вычислить, что ЭО будет аномально быстро увеличиваться с ростом заряда:

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{Заряд} = 0 & +0,1 & +0,2 & +0,3 & +0,4 & +0,5 & \dots \\ X = 2,1 & 2,5 & 3,0 & 3,6 & 4,4 & 5,6 & \end{array}$$

Отсюда вытекает, что после образования связи, например  $C-H$ , где на атоме водорода должен появиться заряд  $+0,06$ , его ЭО повысится до 2,4, т. е. существенно сблизится с ЭО метильной группы. Если в результате взаимного влияния атомов в замещенных углеводородах ионность связи  $C-H$  еще более повысится, то может произойти обращение ЭО атомов  $C$  и  $H$ . Последнее может служить объяснением того странного обстоятельства, что в ряде углеводородов метильная группа часто проявляет себя лучшим донором электронов, чем водород. Это же аномальное изменение ЭО атома  $H$  с повышением положительного заряда может лежать в основе объяснения и тех противоречий, которые имеют место в отношении определения направления момента в связи  $C-H$ .

Переходя к определению ионности связи в твердых телах, следует подчеркнуть ту принципиальную особенность координационных кристаллов неорганических соединений, что валентность атомов в этом случае, как правило, меньше их координационного числа (КЧ). Рассматривая для простоты случай  $\text{NaCl}$ , видим, что в кристаллическом состоянии, где каждый атом  $\text{Na}$  окружен 6  $\text{Cl}$ , в силу одновалентности атомов  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  может существовать только одна нормальная химическая связь  $\text{Na}-\text{Cl}$ , а взаимодействие между ионом натрия и 5 остальными ионами  $\text{Cl}$  может быть только кулоновским, ион-дипольным. Вычисление ионности такой электростатической связи, т. е. ион-дипольного взаимодействия, удобно проводить по формуле, аналогичной предложенной Некрасовым<sup>57</sup>:

$$i_{\text{эл. стат.}} = \frac{I_B - X_A}{I_B + X_A} \quad (34)$$

Эта формула отражает сравнительное действие двух сил на электронную оболочку атома  $B$  (в нашем случае  $\text{Cl}$ ) — притяжение ее атомом  $A$  (в нашем случае —  $\text{Na}$ ), характеризующееся его электроотрицательностью, и препятствование оттягиванию электронов атомом  $B$ , характеризующееся его потенциалом ионизации.

Поскольку фактически все 6 связей  $\text{Na}-\text{Cl}$  внутри координационного многогранника равнозначны, ионности электростатических и нормальной химической связи необходимо усреднить:

$$i_{\text{крист.}} = \frac{i_{\text{мол.}} + (\text{КЧ} - 1) i_{\text{эл. стат.}}}{\text{КЧ}} \quad (35)$$

В более общем случае соединений, состоящих из поливалентных атомов, имеем:

$$i_{\text{крист.}} = \frac{i_{\text{мол.}} + (\text{КЧ} - Z) i_{\text{эл. стат.}}}{\text{КЧ}} \quad (36)$$

где  $Z$  — валентность.

В уравнениях (35) и (36)  $i_{\text{мол.}}$  означает степень ионности связи, определенную из сравнения ЭО атомов, т. е. так, как это делается для молекул.

Предложенные формулы расчета степеней ионности являются, конечно, приближенными; в особенности это касается учета поляризационного ион-дипольного взаимодействия. Справедливость их можно оценить путем сравнения расчетных данных с экспериментальными. В качестве последних мы используем результаты, полученные по методу Сцигети, рентгено-спектральному изучению кристаллов и из термохимических данных для кристаллических соединений.

Не останавливаясь на теории метода Сцигети, приведем сразу конечную формулу, по которой можно рассчитать эффективный заряд на одну связь, т. е. ионность связи в долях электрона:

$$(e^*)^2 = \frac{\pi (\epsilon - n^2) \cdot M \omega_0^2}{\left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (Ze)^2 N_a} \quad (37)$$

где  $e^*$  — эффективный заряд атома (деленный на валентность  $Z$ ) в долях заряда электрона,  $n$  — показатель преломления,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $M$  — приведенная масса пары атомов  $M - A$ ,  $M$  —

абсолютная масса атомов,  $N_a$  — число молекул (точнее, формульных единиц) в 1  $\text{см}^3$ ,  $\omega_0$  — частота колебаний решетки. Наши данные в некоторых случаях — кристаллах типа  $M/A_n$  — отличаются от литературных <sup>98–100</sup> значений из-за выражения приведенной массы всегда в виде

$$M = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \quad (38)$$

как это принято в спектроскопии (см. также <sup>101, 102</sup>).

Величины степеней ионности (в долях электрона), определенные методом ЭО, находили по уравнению (36) и по табл. 5 и 8; значения степеней ионности электростатических связей были взяты из работы <sup>4</sup>. Как видно из табл. 11, совпадение теоретических и экспериментальных значений степеней ионности связи лежит в среднем в пределах 4%.

ТАБЛИЦА II  
Сравнение эффективных зарядов по Сцигети ( $e^*$ ) и по методу ЭО ( $i$ )

Кристалл	$e^*$	$i$	Кристалл	$e^*$	$i$	Кристалл	$e^*$	$i$
LiCl	0,73	0,81	AgCl	0,71	0,66	InAs	0,19	0,19
LiBr	0,68	0,79	AgBr	0,66	0,63	InSb	0,11	0,17
NaBr	0,70	0,80	TlCl	0,80	0,76	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,70
NaI	0,71	0,77	TlBr	0,82	0,73	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,70
KF	0,96	0,90	BeO	0,63	0,62	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,70
KCl	0,81	0,84	MgO	0,73	0,75	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,70
KBr	0,78	0,81	CaO	0,75	0,78	Tu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	0,70
KI	0,71	0,79	SrO	0,75	0,78	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74	0,72
RbF	0,93	0,90	ZnO	0,58	0,62	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,70
RbCl	0,87	0,85	ZnS	0,52	0,46	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,70
RbBr	0,84	0,82	BN	0,38	0,32	CaF <sub>2</sub>	0,82	0,86
RbI	0,81	0,79	AlSb	0,16	0,19	SrF <sub>2</sub>	0,85	0,86
CsF	0,88	0,91	GaP	0,19	0,23	BaF <sub>2</sub>	0,87	0,87
CsCl	0,85	0,86	GaAs	0,14	0,21	EuF <sub>2</sub>	0,84	0,84
CsBr	0,78	0,84	GaSb	0,10	0,18	TiO <sub>2</sub>	0,56	0,54
CsI	0,74	0,81	InP	0,20	0,21	SiO <sub>2</sub>	0,37	0,35

Следующим по точности методом определения зарядов атомов в кристаллических соединениях является рентгеновская спектроскопия. Здесь сформировались два разных подхода. В одном из них (см. работы Урусова <sup>103</sup> и Нефедова <sup>104</sup>) рассматривается сдвиг рентгеновских линий при ионизации атомов и методами квантовой химии устанавливается связь между величиной смещения и величиной эффективного заряда. Указанные авторы не уточняют, к какому типу зарядов относятся определяемые ими величины, но из развиваемых ими соображений и примененной нормировкой (см. <sup>105</sup>) видно, что в данном случае получаются заряды такого же типа, как и из уравнения Сцигети, а значения степеней ионности в долях электрона — отнесенные к одной валентности. Такой заряд атома, который связан с потерей или приобретением целого или частичного электронного заряда, целесообразно, по нашему мнению <sup>4</sup>, называть собственным зарядом атома; этот заряд распределен в пределах атомного остова, т. е. действует в сфере, описанной радиусом от ядра до внешних замкнутых электронных орбит. Собственные заряды Сюше <sup>106</sup> предлагает называть также «физическими зарядами».

Помимо собственных зарядов атомов, следует ввести понятие координационных зарядов, которые представляют собой совокупность электронов, полученных данным атомом от атомов первой координационной сферы, и положительных зарядов, приобретенных данным атомом в результате отдачи его валентных электронов на связь с другими атомами<sup>4</sup>. Сюда предлагают называть такие заряды «химическими зарядами»<sup>108</sup> (см. также работу Кохран<sup>107</sup>). Эти словесные формулировки тождественны равенствам:

$$Z_{\text{собств.}}^* = iZ; Z_{\text{коорд.}}^* = iZ - (1 - i)K\chi \quad (39)$$

Как видно из этих формул, собственный заряд атома будет всегда положительным в случае катионов, и отрицательным — у анионов. Что касается эффективного координационного заряда, то он может принимать любой знак как у катионов, так и анионов, причем в большинстве случаев он бывает незначительным по величине (правило электронейтральности Полинга<sup>108, 109</sup>). Существенно, что в случае значительной доли ковалентности связи и большого координационного числа  $Z_{\text{коорд.}}^*$  у металлов в соединениях может быть отрицательным. Ниже мы еще остановимся на этом вопросе.

ТАБЛИЦА 12

## Собственные заряды атомов металлов в кристаллах

Кристалл	$Z_{\text{рентг.}}^*$	$Z_{\text{ЭО}}^*$	Кристалл	$Z_{\text{рентг.}}^*$	$Z_{\text{ЭО}}^*$
MgF <sub>2</sub>	1,25	1,62	FeF <sub>2</sub>	1,91	1,46
MgSO <sub>4</sub>	1,15	1,56	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,78	1,84
MgCO <sub>3</sub>	1,10	1,52	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1,63	1,74
MgO	1,00	1,50	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65	1,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	1,89	FeS	0,69	1,02
AlCl <sub>3</sub>	1,45	0,71	FeF <sub>3</sub>	1,72—2,23	1,95
AlP	0,60	0,72	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1,70	1,83
SiO <sub>2</sub>	1,30—1,50	1,40	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1,71	1,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,75	1,30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,58	1,65
			FeCl <sub>3</sub>	0,90	1,47

В табл. 12 сопоставлены  $Z_{\text{собств.}}^*$ , вычисленные с помощью ЭО и определенные из рентгеноспектральных данных<sup>103, 104</sup>.

Из данных табл. 12 следует, что среднее различие в эффективных зарядах составляет 0,12 в расчете на одну связь. Здесь необходимо сказать дополнительно о вычислениях зарядов в кристаллогидратах солей двухвалентного железа. Из структурного анализа известно, что в их кристаллической структуре атом железа окружен по октаэдру 6 молекулами воды, т. е. ситуация здесь такая же как и в водных растворах солей железа. По мнению кристаллохимиков<sup>110, 111</sup>, межатомные расстояния и характер взаимодействия ионов в водных растворах и кристаллогидратах одинаковы. Поэтому при расчетах степеней ионности таких кристаллогидратов следует использовать и значения ЭО атомов для водных растворов (табл. 4).

В табл. 13 сопоставлены результаты расчетов эффективных зарядов атомов в кристаллах по формуле (39) с помощью ЭО и данные Баринского<sup>70, 93, 94</sup>, полученные им рентгеноспектральным методом. Этот цикл работ посвящен изучению поведения рентгеновского электрона в меж-

ТАБЛИЦА 13

## Сравнение координационных зарядов атомов в кристаллах

Металл	Соединение	$Z_{\text{рентг.}}^*$	$i, \%$	$Z_{\text{коорд.}}^*$
Cr	$\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,9	95	1,7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	1,2	68	1,1
	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0,1	29	0,3
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,8	95	1,7
	$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	0,9	62	0,7
Fe	$(\text{NH}_3)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,9	93	1,6
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,0	54	0,2
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	1,2	63	0,8
	$\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$	1,5	59	-0,5
Os	$\text{OsO}_2$	0,8	44	0,6
	$\text{K}_2\text{OsCl}_6$	0,8	38	0,3
	$\text{K}_2\text{OsO}_4$	0,8	38	1,0
	$\text{K}_2\text{OsNCl}_5$	0,7	33	0,6
	$\text{KO}_3\text{N}$	1,0	25	1,2

атомном пространстве первой координационной сферы. Расчет сферы, в которой происходит движение электрона, приводит к значению, лежащему между ионным и ковалентным радиусом металла, изучаемого рентгеноспектральным методом, что служит доказательством зависимости поведения электрона именно от эффективного заряда. Это обстоятельство было отмечено нами ранее<sup>4</sup> и недавно было вновь продемонстрировано на примере зависимости положения краев рентгеновских К-спектров поглощения марганца именно от эффективного, а не собственного заряда атома в кристаллических соединениях<sup>112</sup>.

Из приведенных данных видно, что, за исключением случая гексацианида осмия, совпадение расчетных и экспериментальных данных следует считать хорошим: среднее расхождение составляет 0,3  $e$  или 5% ионности. В случае же  $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$ , если нет простой ошибки в эксперименте, может иметь место эффект трансвлияния. В самом деле, в ряду гексацианидов Mn, Fe, Os наблюдается систематическое увеличение экспериментального заряда на центральном атоме вместе с увеличением его ЭО. Если учесть, что в том же ряду должно происходить увеличение силы трансвлияния и что последнее оказывается в увеличении ионности связи центральный атом — лиганд, то можно понять, почему происходит увеличение заряда на атоме металла вопреки увеличению его ЭО.

Последний метод оценки эффективных зарядов атомов в кристаллических соединениях состоит в привлечении для этих целей данных термохимии. Представив энергию связи атомов в кристалле в виде суммы ионных и ковалентных членов и зная межатомные расстояния, можно оценить ионность связи. Трудность этого метода состоит в том, что ковалентная компонента энергии связи будет уменьшаться по мере роста ионности связи по закону, который, строго говоря, не известен.

Полученные энергетическим методом значения эффективных зарядов атомов<sup>113-116</sup>, хорошо согласуются с  $Z_{\text{собств.}}^*$ , вычисленными по уравнению (39). Для иллюстрации в табл. 14 проведено сравнение «термохимических»<sup>116</sup>  $Z_{\text{терм.}}$  и теоретических значений, рассчитанных на одну валентность, т. е. величины ионностей связей ( $i$ ). Среднее расхождение составляет 0,08  $e$  на каждую валентность.

ТАБЛИЦА 14

## Собственные заряды атомов металлов из термохимических данных

Кристалл	$Z_{\text{терм.}}$	$i$	Кристалл	$Z_{\text{терм.}}$	$i$	Кристалл	$Z_{\text{терм.}}$	$i$
NaF	0,97	0,89	MgO	0,74	0,75	Na <sub>2</sub> S	0,62	0,73
NaCl	0,90	0,82	MgS	0,58	0,63	K <sub>2</sub> S	0,65	0,75
NaBr	0,86	0,80	CaO	0,81	0,78	Cu <sub>2</sub> S	0,54	0,56
NaI	0,82	0,77	SrO	0,80	0,78	MgF <sub>2</sub>	0,89	0,82
KCl	0,98	0,84	ZnO	0,60	0,62	MgCl <sub>2</sub>	0,70	0,67
KBr	0,96	0,81	ZnS	0,42	0,46	MgBr <sub>2</sub>	0,70	0,67
KI	0,96	0,81	CdS	0,36	0,44	AlF <sub>3</sub>	0,82	0,72
CuCl	0,45	0,64	MnS	0,44	0,50	AlCl <sub>3</sub>	0,62	0,57
CuBr	0,42	0,60						

Таким образом, метод ЭО при учете структуры кристаллов и ион-дипольного взаимодействия дает величины ионностей связей атомов в кристаллических соединениях, отличающиеся от экспериментально определенных методами Сцигети, рентгеновской спектроскопии и термохимии в пределах 5—12%. Такая точность для большинства физико-химических проблем является вполне удовлетворительной.

Перед тем как закончить раздел, посвященный определению зарядов атомов, остановимся кратко еще на одном параметре химической связи, а именно — кратности, которую также можно вычислять с помощью метода ЭО.

Существуют, как известно, два основных метода экспериментального нахождения кратности связи — это геометрический и спектроскопический. Оба эти метода базируются на одном фундаменте — повышение кратности связи увеличивает ее энергию и соответственно этому сокращается межатомное расстояние или происходит увеличение частоты колебаний связи. Первый метод был впервые предложен Полингом<sup>68</sup> и затем развит Гайницием<sup>16</sup>, второй принадлежит Зиберту<sup>117</sup>. Однако в обоих этих методах не учитывается влияние ионности связи на ее энергию и поэтому они дают однозначные результаты лишь для малополярных связей. Представляется интересным развить независимый метод определения кратности связей, в том числе и существенно полярных.

Наиболее простая формулировка понятия кратности связи ( $N$ ) гласит:

$$N = \frac{Z}{K\chi} \quad (40)$$

В случае координационных соединений или кристаллов  $K\chi > Z$  и в межатомном пространстве, помимо электронного облака связи, находятся также электроны, оттянутые от атомов в результате ион-дипольного взаимодействия. Поэтому суммарное число электронов, приходящееся на один атом металла в координационном кристалле, будет, очевидно, равно:

$$\Sigma = Z + (K\chi - Z) \cdot (1 - i_{\text{эл. стат.}}) \quad (41)$$

Отсюда получаем следующую формулу для вычисления кратности связи в координационных кристаллах, содержащих одновалентные анионы:

$$N = \frac{\Sigma}{K\chi} \quad (42)$$

В случае поливалентных анионов суммарное количество электронов в межатомном пространстве будет равно:

$$\Sigma = Z_{\text{кат.}} + (\text{КЧ} \cdot Z_{\text{ан.}} - Z_{\text{кат.}})(1 - i_{\text{эл. стат.}}) \quad (43)$$

а величину кратности связи также можно будет определять по уравнению (42).

В табл. 15 проведено сопоставление результатов расчета по формулам (41) и (42) с данными спектроскопического определения кратности связей в координационных кристаллах и комплексных ионах.

ТАБЛИЦА 15

## Кратность связи в гидридах и галогенидах

Соединение	по 118	по 117	Ион	по 118	по 117
LiH	0,28	0,38	$(\text{ZnCl}_4)^{2-}$	0,61	0,75
NaH	0,27	0,27	$(\text{ZnBr}_4)^{2-}$	0,62	0,76
KH	0,26	0,26	$(\text{CbCl}_4)^{2-}$	0,62	0,70
CuH	0,42	0,68	$(\text{CdBr}_4)^{2-}$	0,62	0,86
BeH <sub>2</sub>	0,60	0,69	$(\text{CdI}_4)^{2-}$	0,64	0,86
MgH <sub>2</sub>	0,41	0,45	$(\text{AlCl}_4)^{-}$	0,80	0,99

Применение уравнения (42) к расчету кратностей связей в координационных кристаллах типа АВ приводит к следующим результатам:

для  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}N$  изменяется в пределах 0,2—0,5

$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$       »      »      »      0,4—0,7

$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$       »      »      »      0,6—0,8

Из этого же уравнения ясно видно, что при повышении КЧ будет уменьшаться  $N$ , а значит — увеличиваться длина связи. Поскольку при переходе от ординарной к двойной связи длина обычно изменяется на 0,15—0,24 Å, можно показать, что изменения  $N$  при переходе КЧ=4→КЧ=6 соответствуют обычно наблюдаемым в кристаллохимии различиями в межатомных расстояниях.

ТАБЛИЦА 16

## Кратность связи в комплексных ионах

Ион	по 118	по 16	по 117	Ион	по 118	по 16	по 117
$(\text{ClO}_4)^{-}$	1,84	1,49	1,76*	$(\text{PO}_4)^{3-}$	1,45	1,41	1,41
$(\text{SO}_4)^{2-}$	1,66	1,53	1,53	$(\text{AsO}_4)^{3-}$	1,44	1,28	1,37
$(\text{SeO}_4)^{2-}$	1,65	1,45	1,52	$(\text{VO}_4)^{3-}$	1,44	1,37	1,49
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	1,65	1,59	1,53	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	1,25	1,21	1,19

\* Для  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ .

В табл. 16 продемонстрировано совместное применение уравнений (43) и (42) на примере кислородсодержащих анионов.

Совпадение результатов разных методов можно признать удовлетворительным.

## 2. Физико-химические свойства и поведение неорганических веществ

Значение степени ионности связи существенно для понимания и предвычисления многих физико-химических свойств химических соединений. В работе<sup>4</sup> даны примеры использования концепции ЭО для вы-

числения межатомных расстояний и электронных поляризуемостей неорганических веществ. В статье Лакатоша<sup>119</sup> имеются интересные примеры решения обратной задачи. Не останавливаясь на этих вопросах, достаточно полно изложенных в цитированных работах, а также в<sup>97</sup>, рассмотрим некоторые новые аспекты применения концепции ЭО в общей химии.

В качестве первого примера выбрана проблема интерпретации полупроводниковых свойств некоторых кристаллических соединений. В настоящее время нет ни одного руководства по химии полупроводников, в котором не рассматривалось бы соотношение между ЭО и шириной запрещенной зоны<sup>120, 121</sup>. Это вполне естественно, так как переход электрона из валентной зоны в зону проводимости неизбежно связан с характером химических связей и с подвижностью электронов в межатомном пространстве, т. е., другими словами, с ионностью и металличностью<sup>122, 123</sup>. Учитывая, что само значение энергии запрещенной зоны является следствием всего строения твердого тела, его зонной структуры, не имеет смысла искать связь  $\Delta E$  только с  $\Delta X$ , которая безусловно не может отразить всей специфики химического соединения. Гораздо правильнее ввести  $\Delta X$  в уравнение, в котором уже фигурируют  $\Delta E$  компонентов соединения, определенные для чисто ковалентного состояния (т. е. для соответствующих простых тел), чтобы учесть только отклонение характера связи в обсуждаемом соединении от чисто ковалентного состояния. Классическим примером такого использования ЭО является уравнение Шомакера — Стивенсона<sup>13</sup>:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09\Delta X_{AB} \quad (5)$$

В полном соответствии с этим принципом нами предложена следующая связь  $\Delta E$  с  $\Delta X$ <sup>124</sup>:

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A + \Delta E_B + a\Delta X_{AB} - b\bar{n}_{AB} \quad (44)$$

где  $\Delta E_A$  и  $\Delta E_B$  — значения ширины запрещенной зоны для элементов А и В (определенные для соответствующих простых тел),  $\bar{n}$  — среднее значение главного квантового числа,  $a$  и  $b$  — константы. Проверка это-

ТАБЛИЦА 17

Зависимость температуры плавления от характера связи

Кристалл	Межатомные расстояния	КЧ	$\Delta X$	Т. пл., °C	Кристалл	Межатомные расстояния	КЧ	$\Delta X$	Т. пл., °C
AgCl	2,77	6	1,2	455	CaF <sub>2</sub>	2,36	8	3,0	1378
NaCl	2,81	6	2,2	800	CdO	2,35	6	1,8	1400
LiI	3,00	6	1,6	450	CaO	2,40	6	2,5	2570
NaBr	2,98	6	2,0	766	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	6	2,0	2050
ZnCl <sub>2</sub>	2,60	6	1,5	365	MgO	2,10	6	2,3	2800
MgCl <sub>2</sub>	2,63	6	1,9	712	SiSi	2,34	4	0	1420
CdF <sub>2</sub>	2,34	8	2,3	1100	ZnS	2,35	4	1,0	1850

го уравнения на всех известных к 1964 г. значениях  $\Delta E_{AB}$  показала, что средняя ошибка составляла 0,2 eV.

Предложенное уравнение является, конечно, простейшей формой учета ионности и металлического характера связи на величину энергии запрещенной зоны и нуждается в дальнейшем усовершенствовании, особенно в части более корректного определения роли металличности

связи. Однако сам принцип построения уравнения нам представляется правильным (см. также<sup>125</sup>).

Сопоставление  $\Delta X$  атомов, образующих изоструктурные кристаллы, с температурами их плавления позволяет обнаружить четкую закономерность — чем больше ковалентность связи, тем меньше температура плавления<sup>126</sup>. В табл. 17 приведено несколько пар соединений, имеющих одинаковые структуры (КЧ) и близкие межатомные расстояния, но заметно различающиеся по своим свойствам ЭО.

Такая закономерность, по мнению геологов<sup>127</sup>, обусловливает порядок магматической кристаллизации и процессы замещения катионов в силикатах.

Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что энергия кулоновского взаимодействия значительно больше, чем энергия ковалентной компоненты связи, и поэтому рост  $\Delta X$  вызывает увеличение общей энергии связи (см. подробнее в<sup>4</sup>). Это обстоятельство играет важную роль и при определении направления обменных реакций, которые идут с образованием комбинаций наиболее ионного и наиболее ковалентного соединения<sup>128</sup> (хотя здесь следует помнить, что метод ЭО непосредственно может быть применен только к чисто молекулярным случаям, а переход к кристаллам требует учета КЧ и т. п.).

Весьма плодотворным оказывается использование концепции ЭО для характеристики кислотно-основных свойств химических соединений. Исходя из теории Бренстеда — Льюиса, легко видеть, что вместе с увеличением отрицательного заряда на атоме кислорода в окисле будут расти и его основные свойства. Поэтому можно установить пропорциональную связь между  $\Delta X$  и кислотностью среды, создаваемой данной комбинацией атомов. Такой подход интересен тем, что он позволяет абстрагироваться от специфики среды и дать объективную характеристику кислотно-основных свойств веществ. Полезным оказывается рассмотрение также кислотно-основных свойств силикатов с позиций концепции ЭО, поскольку классические химические методы в данном случае не применимы<sup>129</sup>. Новым выводом здесь является утверждение, что при обычном замещении гидроксильных групп в алюмосиликатах на атомы фтора увеличивается кислый характер соединения.

Метод ЭО позволяет понять и предсказать изменение кислотно-основных свойств органических соединений при изменении их структуры или при введении в скелет молекулы определенных заместителей. Общий принцип, которым здесь можно пользоваться, состоит в том, что повышение ЭО углерода, соединенного с гидроксилиом, приводит к тому, что атом кислорода OH-группы вынужден насыщать сродство к электрону в большей мере со стороны H, в результате чего последний становится более полярным, кислым. Отсюда легко заключить, что галогензамещенные кислоты будут более сильными, чем обычная кислота, причем повышение силы произойдет тем сильнее, чем выше ЭО галогена. Однако следует помнить, что при таких сопоставлениях, конечно, нужно брать родственные молекулы, у которых замещается одинаковое количество атомов водорода у одного и того же углерода, в противном случае структурное влияние может оказывать конкуренцию индукционному эффекту<sup>130</sup>. Так, недавно метод ЭО был успешно применен к интерпретации ионизационных констант фторзамещенных ртутьорганических соединений, причем корреляции оказались настолько точными, что из данных по рК удалось определить групповые ЭО<sup>131</sup>.

Поскольку диссоциация комплексных ионов зависит от соотношения энергии связи (лиганд — центральный атом) и энергии гидратации лиганда, ясно, что константы нестабильности комплексных соединений будут

функционально зависеть от ковалентности комплексных соединений и, следовательно, от ЭО атомов. Такие зависимости действительно были установлены на многочисленных примерах и успешно применяются в химии комплексных соединений (см. подробнее в 4, 132). Вообще, по мнению Найхолма<sup>133</sup>, установление корреляций между прочностью связей и ЭО центрального атома весьма перспективно для химии комплексных соединений. В этом аспекте интересно рассмотреть закономерность трансвлияния Черняева.

Последняя, как известно, заключается в том, что некоторые атомы и радикалы, взаимодействуя с лигандами, находящимися в трансположении, к ним, ионизируют их, делая способными к более быстрому (а иногда даже ионному) замещению. Твердо установленным фактом является прямая зависимость силы трансвлияния от ковалентности связи данного лиганда с центральным атомом. Совершенно ясно, что ионизация транс-партнера приводит к изменению энергии и в большинстве случаев к упрочнению его связи, но увеличение эффективного заряда на лиганде резко увеличит и энергию его гидратации, что приводит к облегчению диссоциации этого атома.

На основании вышеизложенного очевидна симбатность ряда трансвлияния и ЭО лигандов<sup>134</sup> и понятно, почему одни и те же лиганды, например родано- и нитрогруппы, могут занимать различные места в рядах трансвлияния в зависимости от тех атомов, которыми они соединены с металлом-комплексообразователем.

Наиболее интересен случай сочетания центрального атома комплекса с нитрогруппой и атомом хлора. ЭО обоих этих лигандов равны 3,2 и при прочих равных условиях их трансактивность должна быть одинаковой. Однако подсчет эффективного координационного заряда в комплексах двух- или четырехвалентной платины по уравнению (45) показывает, что в первом случае  $Z_{\text{коорд.}}^* < 0$ , а во втором  $> 0$ . Поскольку же в связи N—O положительный полюс находится на атоме азота, а отрицательный — на кислороде, то легко понять, что в случае комплексов двухвалентной платины с NO<sub>2</sub>-группой длина связи N—O будет больше, чем у таких же комплексов четырехвалентной платины. Отмеченное изменение длины связи соответствует понижению кратности связи азота с кислородом в комплексах Pt<sup>II</sup> и повышению кратности в комплексах Pt<sup>IV</sup> по сравнению с нормальным состоянием нитрогруппы. Поскольку понижение кратности связи атома сопровождается понижением его ЭО с противоположной стороны,  $X_{\text{NO}_2}(\text{Pt}^{\text{II}})$  будет меньше  $X_{\text{Cl}}$ , а  $X_{\text{NO}_2}(\text{Pt}^{\text{IV}}) > X_{\text{Cl}}$ . В соответствии со сказанным выше это обстоятельство означает, что трансвлияние нитрогруппы в соединениях двухвалентной платины будет больше, чем трансвлияние хлора, а в случае четырехвалентной платины — наоборот. Известно, что сам факт различного влияния NO<sub>2</sub> и Cl действительно имеет место<sup>135</sup>, а предлагаемое различие в свойствах нитрогрупп в комплексах двух- и четырехвалентной платины еще требует экспериментальной проверки<sup>4, 136</sup>.

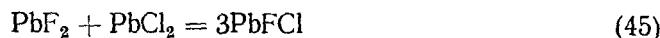
Учитывая, что в комплексах трехвалентных кобальта и золота с нитрогруппой центральные атомы имеют положительные эффективные координационные заряды, как в этом легко убедиться с помощью табл. 5 и 8 и уравнения (39), поведение NO<sub>2</sub>-группы будет такое же как и в комплексных соединениях четырехвалентной платины. В нитритных же комплексах трехвалентных металлов платиновой группы центральные атомы имеют эффективный координационный отрицательный заряд, и поэтому трансвлияние NO<sub>2</sub>-группы должно быть больше, чем трансвлияние хлора.

Если эти предсказания оправдаются и зарядные соображения действительно играют важную роль в определении силы трансвлияния нитрогруппы, то можно представить возможности изменения трансактивности  $\text{NO}_2$  даже в пределах одной и той же валентности центрального атома, например, платины. Так, в иодидных комплексах четырехвалентной платины нитрогруппа будет обладать большим трансвлиянием, чем хлор, поскольку  $Z^*$  коорд. здесь меньше нуля, а во фторсодержащих комплексах двухвалентной платины взаимоотношения  $\text{NO}_2$  и  $\text{Cl}$  могут стать такими же, как и в случае четырехвалентной платины из-за положительного эффективного заряда на центральном атоме комплекса. Изменение трансактивности лигандов в зависимости от состава комплекса можно рассматривать как проявление *цис*-влияния во внутренней сфере комплексных соединений.

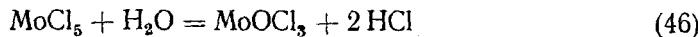
Из всего многообразия химических свойств и поведения простых неорганических соединений в этом параграфе мы рассмотрим только по одному примеру анализа и синтеза веществ, которые могут быть интерпретированы или предсказаны с позиций концепции ЭО.

Концепция ЭО недавно была с успехом применена Розеном и его сотрудниками<sup>137,138</sup> к проблеме экстракционного разделения элементов, точнее к вопросу оптимального подбора органических соединений, пригодных в качестве экстрагентов. Эти авторы показали, что ЭО радикалов являются важной характеристикой структуры таких соединений, как замещенные трибутилfosфаты и аналогичные им фосфонаты. Существенно, что величины ЭО, найденные по экстракции уранилнитрата, хорошо описывают также и экстракционную способность веществ по азотной кислоте, т. е. найденная закономерность имеет общее значение. В работе<sup>138</sup> показано также, что уравнение Гамметта — Тафта может быть выведено из уравнений, содержащих ЭО. Поэтому последние характеристики могут с успехом применяться и для описания реакционной способности органических соединений.

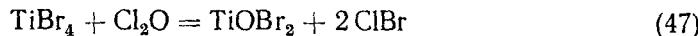
Выводы, полученные с помощью метода ЭО, оказались плодотворными и в отношении синтеза новых соединений. Синтез солей со смешанными анионами типа  $\text{MABC}_...$  представляется весьма перспективным, поскольку с помощью вариации анионов A, B и C можно почти безгранично увеличить химию данного металла. Смешанные соли получаются, как известно, по реакциям соединения однородных солей, например:



или по реакциям гидролиза, например:



или по реакциям обмена, например:



Однако по этим реакциям трудно ожидать получения веществ в новых валентных состояниях. Поэтому очень заманчивым представляется путь получения смешанных солей по реакциям типа:



где B — галоген или халькоген, но при этом возможны реакции вытеснения, если окислительная способность атома B больше, чем атома A.

Вычисление эффективных координационных зарядов для металлов, обладающих переменной валентностью и находящихся в кристалличес-

ких соединениях в закисном состоянии показало, что в большинстве случаев они имеют отрицательное значение<sup>4</sup>. Это обстоятельство понятно в случаях, когда КЧ металла велико, а связи, образуемые им со своими ближайшими соседями, существенно ковалентны; другими словами, когда металл отдал на образование связей меньше электронов, чем получил от них. Физически отрицательный заряд означает, что свободные электронные пары анионов взаимодействуют с вакантными ячейками катионов. Следует, конечно, помнить, что  $Z^*$  коорд. является понятием, отражающим ситуацию в межатомном пространстве, а не внутри атомного остова, но именно это и важно для хода окислительных процессов.

Если теперь вернуться к уравнению (48), то легко видеть, что в случае отрицательного заряда на атоме  $M$  действие окислителя  $V$  должно свестись не к вытеснению  $A$ , а к повышению валентности  $M$ , т. е. к образованию соли со смешанными анионами. Опыт подтвердил это заключение — в случае солей меди, ртути, таллия, олова, хрома, марганца и платины нам удалось получить окисленные соли со смешанными анионами<sup>139—149</sup>.

Следует сказать также несколько слов об изменении характера связи при нагревании и о влиянии этих изменений на химические свойства вещества.

Из общих сображений ясно, что химическая связь может изменяться по мере нагревания молекулы или кристалла. Твердое тело при нагревании переходит в расплавленное состояние, а потом превращается в газ. Очевидно, что эти процессы сопровождаются уменьшением ионности химических связей. Если оставаться в рамках неизмененного агрегатного состояния, то тоже можно прийти к заключению, что нагревание увеличивает ковалентность связи. В самом деле, при нагревании тело расширяется из-за увеличения амплитуд колебаний атомов. Увеличение объема тела можно интерпретировать в терминах статистического уменьшения координационного числа, которое должно вызывать уменьшение ионности связи. Физически это означает следующее: по мере увеличения амплитуды колебания все чаще наступают моменты, когда противоположно заряженные ионы сближаются на такое короткое расстояние, которое дает возможность говорить об образовании на мгновение молекулы или молекулярного комплекса; увеличение доли молекулярного состояния в кристалле по мере его нагревания и соответствует возрастанию ковалентной компоненты в химической связи вещества.

Приведенные рассуждения имеют экспериментальное обоснование. Так, в работе Джонса и др.<sup>99</sup> методом Сцигети было доказано, что по мере нагревания кристаллов щелочных галогенидов происходит уменьшение их эффективных зарядов, т. е. возрастает ковалентная компонента связи. Количественно это возрастание составляет в среднем 0,02  $e$  на каждые 100°.

Такое увеличение ковалентности может произвести существенные изменения в распределении эффективных зарядов в кристалле. Например, в случае  $MnO$  его нагревание на 350° соответствует уменьшению степени ионности связи на 0,07  $e$ , или от 0,71 (см.<sup>4</sup>, стр. 173) до 0,64  $e$ . Отсюда координационный эффективный заряд на атоме  $Mn$  в кристалле  $MnO$  изменится от  $\pm 0,26$  до  $-0,16$ , т. е. происходит смена знака заряда. Интересно, что именно при этой температуре на кривой нагревания  $MnO$  на воздухе появляется экзотермический максимум, соответствующий окислению закиси марганца до  $Mn_2O_3$ . Этот частный пример иллюстрирует возможности рассмотрения окислительных реакций, происходящих при нагревании с точки зрения системы эффективных зарядов атомов в веществе и динамики этой системы при нагревании данно-

го тела. Зная степени ионности связи в исходном состоянии вещества, можно оценить те температурные области, при которых могут начаться окислительные процессы.

Наиболее сильные изменения полярности связи следует ожидать в случае координационных или дативных связей, реализованных во внутренней сфере комплексных соединений, поскольку последние образовались за счет дополнительных орбит атомов и энергетически часто бывают менее прочными, чем обычные химические связи. Именно поэтому можно ожидать наиболее серьезного изменения в химическом поведении комплексных соединений по мере даже небольшого нагревания.

\* \* \*

Приведенный выше фактический и теоретический материал показывает, что концепцию ЭО можно с успехом применять для определения зарядов атомов в молекулах и кристаллах; во всяком случае, в настоящее время нет другого столь универсального и простого метода определения ионности связи, как ЭО. Однако этот метод показывает, каким должен быть заряд, если он определяется только нормальными валентными связями атомов; в случае наличия водородных связей, трансвлияния атомов или какого-либо другого дополнительного взаимодействия, определенные по методу ЭО заряды атомов будут отличаться от реальных, но само это отличие может служить характеристикой данного вида взаимодействия.

Формулы и величины ЭО атомов позволяют вычислять фундаментальные свойства вещества — энергии и длины связей, потенциалы ионизации и оптические характеристики, распределение электронной плотности. Вот почему ЭО надолго сохранит свое значение в структурной химии, в рамках аддитивного подхода к проблемам строения молекул. Поэтому же открытие новых свойств и проявлений химической связи, по нашему мнению, не повлечет за собой отказ от этого понятия.

Высказанное мнение, конечно, не означает, что концепция ЭО не имеет недостатков, что она в состоянии отразить все особенности атомного и электронного строения вещества, известные в настоящее время. В этой связи целесообразно кратко остановиться на дискуссии о роли и границах применимости концепции ЭО, которая имела место в последнее время.

Концепция ЭО, как и все другие методы теоретической химии, имеет не только своих сторонников, но и критиков. Последних можно разделить на две группы — одни авторы критикуют конкретные схемы расчета или применения ЭО и предлагают новые, более удачные (с их точки зрения); другие видят в концепции ЭО принципиальные дефекты и предлагают совершенно исключить ее из арсенала теоретической химии. Первая группа наиболее многочисленна, к ней принадлежат многие авторы, творчески развивающие концепцию ЭО, и мы на полученных ими значениях ЭО останавливаются не будем, тем более что в данном обзоре приведены новейшие работы, в которых учтены все конструктивные предложения, сделанные за последние годы.

Впервые негативная критика концепции ЭО была дана в статье Фаянса<sup>150</sup>, в которой давалась рецензия на книгу Полинга. Фаянс отмечал, что приписывание каждому элементу периодической системы постоянного значения ЭО не позволяет дать даже качественно правильного понимания химических явлений и физических свойств веществ. Например, в хлорацетилене атом хлора имеет положительный заряд, в хлорэтилене — нулевой, а в хлорэтане — отрицательный заряд, тогда как

$X_{Cl} > X_C$ . Сейчас мы знаем, что ЭО атома углерода варьирует в зависимости от степени гибридизации связей и может принимать значения от 2,0 до 3,3 (см. табл. 6). Сравнение этих величин ЭО углерода с постоянным значением ЭО хлора убеждает нас в том, что знак заряда на атоме хлора действительно должен меняться при переходе от хлорацетиlena к хлорэтану.

Следующей серьезной критикой концепции Полинга является работа Хюккеля<sup>151</sup>, в которой проверялся принцип аддитивности в расчетах ЭО и сопоставлялись значения степеней ионности, вычисленные из величин дипольных моментов галогеноводородов и интергалогенидов. В этой же статье был впервые поставлен вопрос о размерности ЭО и выражалось недоумение по поводу физического смысла размерности «энергия<sup>1/2</sup>». Не останавливаясь на фактических неточностях, на которые было указано в нашей рецензии<sup>152</sup>, отметим, что проведенное Хюккелем сопоставление дипольных моментов различных молекул с целью определения ионности связи не имеет смысла, так как при изменении состава могут изменяться и вклады различных компонент дипольного момента. Что касается больших относительных ошибок, обнаруженных Хюккелем при аддитивных подсчетах с привлечением ЭО, то это чисто арифметический эффект, который получается при сравнении постоянной абсолютной ошибки —0,1 единиц ЭО — с маленькой разницей  $\Delta X = 0,3 - 0,9$ , и практически не влияет на точность вычисления энергий химических связей.

О размерности понятия ЭО уже говорилось выше, и в отношении полинговских величин  $X$  можно только добавить, что сам Полинг использовал ЭО для вычислений степеней ионности по уравнениям (24) или (25), в которые входят  $\Delta X^2$ . Мы уже отмечали<sup>152</sup>, что имеется определенная аналогия между  $\Delta X$  и волновой функцией, учитывая, что в последнем случае физический смысл имеет именно  $|\Psi|^2$ .

В критической статье Лакатоша<sup>86</sup> приведены аргументы Фаянса и Хюккеля и подчеркивается, что ЭО не есть константа, что она должна иметь определенную область значений в зависимости от валентного состояния, ионности связи, гибридизации и т. п. Лакатош указывает также, что значения степени ионности связи определяются из разных свойств атомов и поэтому их часто трудно согласовать.

Ицковский и Маргрэйв<sup>52</sup> снова акцентируют внимание на различии размерностей ЭО, определенных разными методами, и считают, что наиболее правильным является представление ЭО в форме потенциала. Эти авторы вместе с Хюккелем считают, что основная причина успешного применения ЭО в химии заключается в том, что данная характеристика отражает периодическое изменение свойств в системе Менделеева.

В 1962 г. Сыркин<sup>153</sup> выступил с критической статьей в адрес концепции ЭО. Отмечая, что на ранней стадии развития эта концепция имела прогрессивное значение, он приходит к убеждению, что сейчас она уже не может удовлетворительно интерпретировать опытные факты и тем более их предсказывать. Данная статья, к сожалению, также не свободна от фактических неточностей и использует не наилучшую систему ЭО, на что было указано в нашей рецензии<sup>154</sup>, но принципиально вопрос поставлен правомочно. Накопленные к настоящему времени факты уже не укладываются в прокрустово ложе постоянных ЭО и требуют последовательных поправок на ионность, кратность и другие особенности химической связи, априори часто не известные. Встает вопрос, оправдываются ли многочисленные исправления и дополнения теми результатами, которые достигаются с помощью ЭО? Сыркин дает отрица-

тельный ответ на этот вопрос. Приведенный выше материал позволяет нам ответить на тот же вопрос положительно.

Наконец, в последние годы вышла серия статей Спиридонова и Татевского<sup>155</sup>, в которых они повторили конкретные возражения Хюккеля и Ицковского, но, в отличие от других авторов, поставили вопрос о принципиальном противоречии концепции ЭО квантовой механике и отказе по этой причине от использования данной концепции. Эти авторы призывают к использованию в химии строгих методов квантовой механики. Однако беда состоит в том, что в настоящее время не существует таких методов и принципиально не ясно, может ли вообще быть строго решена многоэлектронная задача. Поэтому никто, в том числе Спиридонов и Татевский, не используют в своей практической работе строгих квантовомеханических методов. В ответах на критику этих авторов<sup>156, 157</sup> дается подробный разбор их замечаний и на конкретных примерах показано, что их пожелания более строгих решений в настоящее время являются нереальными. Косвенным опровержением точки зрения Спиридонова и Татевского является использование и развитие метода ЭО такими выдающимися специалистами в области квантовой химии как Полинг, Малли肯, Хинц и Джаффе и, наконец, Коулсон<sup>158</sup>.

Рассматривая критику концепции ЭО в целом, мы приходим к парадоксальному выводу, что в данном вопросе все правы — как сторонники, так и противники этой концепции. Все дело, очевидно, в том, каковы границы применимости этого метода. Мы уже говорили раньше и считаем нeliшним повторить, что с помощью ЭО непосредственно можно определить только знак и величину заряда на атомах в молекулах и кристаллах. Во всех остальных случаях необходимо разобраться, зависит ли данное свойство от полярности химической связи, и лишь после получения положительного ответа приступать к обдумыванию конкретного использования величин ЭО в известных или вновь создаваемых уравнениях.

Величайшая беда концепции ЭО заключается в том, что простота математического аппарата привела к уничтожению потенциального барьера, который должен преодолеть исследователь, чтобы овладеть данной наукой, и поэтому понятиями и величинами ЭО иногда пользуются некомпетентные лица. Некорректное применение данного метода только компрометирует его.

Возвращаясь к проблемам химической связи, в заключение хочется отметить одну общую особенность современного состояния этой области науки. По мере углубления наших знаний об электронном строении вещества и вместе с разработкой теории химической связи, многие физические характеристики и понятия из простых превращаются в сложные, обладающие своеобразной «структурой». Так было раньше с дипольным моментом. Аналогичное превращение происходит сейчас с «химическим сдвигом». Такие простые факты как сокращение длины связи или увеличение энергии диссоциации на самом деле являются результирующими по меньшей мере двух одновременно действующих тенденций — изменения полярности и гибридизации связей — вот почему из них тоже невозможно извлечь однозначную информацию о природе химической связи.

Именно поэтому наши понятия: атомные радиусы, рефракции, электроотрицательности становятся сложными и требуют учета специфических особенностей существования данного элемента. Это вполне закономерно и можно надеяться, что прогресс науки приведет к тому, что теоретический арсенал структурной химии, основанный на принципе аддитивности, органической частью войдет в более общую и строгую теорию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berzelius, *J. phys. chim.*, **73**, 253 (1811).
2. G. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).
3. L. Pauling, *Там же*, **54**, 3570 (1932).
4. С. С. Бацанов, *Электроотрицательность элементов и химическая связь*, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
5. A. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
6. Р. Б. Добротин, в сб. *Химия редких элементов*, Изд. ЛГУ, 1964.
7. Р. Б. Добротин, в сб. *Химия твердого тела*, Изд. ЛГУ, 1965.
8. H. Pritchard, H. Skippel, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955).
9. M. Finemann, *J. Phys. Chem.*, **62**, 947 (1958).
10. M. Finemann, R. Daigault, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 205 (1959).
11. С. С. Бацанов, *ЖФХ*, **40**, 2479 (1966).
12. D. McDaniel, A. Yingst, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1334 (1964).
13. V. Schomaker, D. Stevenson, *Там же*, **63**, 37 (1941).
14. J. Wilmsurst, *J. Chem. Phys.*, **33**, 813 (1960).
15. O. Polansky, G. Deffinger, *Theor. chim. acta*, **1**, 308 (1963).
16. F. Hanic, *Chem. Zvesti*, **10**, 268 (1956).
17. Г. А. Акишин, В. П. Спирidonов, *Кристаллография*, **2**, 475 (1957).
18. З. В. Звонкова, *Там же*, **4**, 668 (1959).
19. W. Gordy, *Phys. Rev.*, **69**, 604 (1946).
20. A. Allred, E. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
21. С. С. Бацанов, Р. А. Звягина, *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов*, «Наука», Новосибирск, 1966.
22. С. С. Бацанов, *Ж. структ. химии*, **5**, 293 (1964).
23. С. С. Бацанов, Изв. СО АН СССР, **1960**, № 1, 68.
24. J. Wilmsurst, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1129 (1957).
25. Н. С. Ян, *Acta chim. sinica*, **31**, 536 (1965).
26. R. Sanderson, *Science*, **114**, 670 (1951).
27. R. Sanderson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2467 (1955).
28. R. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 989 (1965).
29. W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **14**, 305 (1946).
30. М. Г. Воронков, И. Ф. Ковалев, Изв. АН ЛатССР, сер. хим., **1965**, № 2, 158.
31. Z. Hussain, *Canad. J. Phys.*, **43**, 1690 (1965).
32. L. Thomas, R. Chittenden, *Spectrochim. acta*, **20**, 467 (1964).
33. R. Jones, J. Ladd, W. Orville-Thomas, *Там же*, **20**, 1697 (1964).
34. A. Carrington, C. Jørgensen, *Mol. Phys.*, **4**, 395 (1961).
35. C. Jørgensen, *Там же*, **6**, 43 (1963).
36. J. Ryan, C. Jørgensen, *Там же*, **7**, 17 (1963—64).
37. B. Dailey, J. Shoorely, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955).
38. J. Cavanaugh, B. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1099 (1961).
39. P. Hammond, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1370.
40. A. Allred, E. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 269 (1958).
41. С. McCoy, A. Allred, *Там же*, **25**, 1219 (1963).
42. H. Heel, W. Zeil, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 962 (1960).
43. W. Zeil, H. Buchert, *Ztschr. phys. Chem. NF*, **38**, 47 (1963).
44. R. Thompson, J. Davis, *Inorg. Chem.*, **4**, 1464 (1965).
45. N. Muller, D. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1471 (1959).
46. R. Mulliken, *Там же*, **2**, 782 (1934).
47. G. Pilcher, H. Skippel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 937 (1962).
48. R. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1955).
49. W. Moffit, *Proc. Roy. Soc.*, **209**, 556 (1950).
50. W. Moffit, *Rep. Progr. Phys.*, **17**, 173 (1954).
51. H. Skinner, F. Summer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 245 (1957).
52. R. Iczkowski, J. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961).
53. G. Klopman, *Там же*, **86**, 1463 (1964).
54. J. Hinze, H. Jaffe, *Там же*, **84**, 540 (1962).
55. J. Hinze, M. Whitehead, H. Jaffe, *Там же*, **85**, 148 (1963).
56. J. Hinze, H. Jaffe, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963).
57. Б. В. Некрасов, *ЖОХ*, **16**, 1797 (1946).
58. А. С. Поваренных, Зап. Мин. о-ва, **84**, 469 (1955).
59. K.-Y. Chang, *Acta chim. sinica*, **30**, 500 (1964).
60. И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, *ЖФХ*, **39**, 157 (1965).
61. J. Jortner, U. Sokolov, *Nature*, **190**, 1003 (1961).
62. С. С. Бацанов, В. А. Михайлов, *Ж. структ. химии*, **1**, 410 (1960).
63. R. Etinger, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1558 (1963).
64. J. Нишней, *Там же*, **68**, 3073 (1964).
65. А. В. Нейдинг, *Усп. химии*, **32**, 224 (1963).

66. R. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **85**, 113 (1963).
67. B.-M. Fung, J. Phys. Chem., **69**, 596 (1965).
68. L. Pauling, *The nature of the chemical bonds*, Ithaka, 1939.
69. N. Напеу, С. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **68**, 171 (1946).
70. Р. Л. Баринский, Е. Г. Наджаков, Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 407 (1960).
71. В. С. Урусов, Ж. неорг. химии, **6**, 2436 (1961).
72. С. С. Бацанов, Там же, **9**, 1323 (1964).
73. B. Lakatos, Ztschr. Elektrochem., **61**, 944 (1957).
74. B. Lakatos, J. Bohus, G. Medgyesi, Acta chim. hung., **20**, 1 (1959).
75. B. Lakatos, J. Bohus, G. Medgyesi, Там же, **21**, 293 (1959).
76. R. Ferreira, Trans. Faraday Soc., **59**, 1064 (1963).
77. P. Daudel, R. Daudel, J. phys. radium, **7**, 12 (1946).
78. J. Bellugus, R. Daudel, Rev. sci., **84**, 541 (1946).
79. J. Hinze, M. Whitehead, H. Jaffee, J. Am. Chem. Soc., **85**, 148 (1963).
80. N. Baird, M. Whitehead, Theor. chim. acta, **2**, 259 (1964).
81. J. Huheey, J. Phys. Chem., **69**, 3284 (1965).
82. R. Pearson, H. Gray, Inorg. Chem., **2**, 358 (1962).
83. H. Pritchard, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1876 (1963).
84. С. С. Бацанов, В. И. Дураков, Ж. структ. химии, **1**, 353 (1960).
85. В. И. Дураков, С. С. Бацанов, Там же, **2**, 456 (1961).
86. B. Lakatos, Acta phys. chem. Szeged, **6**, 47 (1960).
87. Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1379.
88. Б. М. Михайлов, ДАН, **162**, 1097 (1965).
89. D. Gilson, J. Chem. Phys., **43**, 312 (1965).
90. R. Ferreira, Trans. Faraday Soc., **59**, 1075 (1963).
91. R. Ferreira, J. Phys. Chem., **68**, 2240 (1964).
92. O. Hofer, R. Ferreira, Там же, **70**, 85 (1966).
93. Р. Л. Баринский, Ж. структ. химии, **1**, 200 (1960).
94. Э. Е. Вайнштейн, Ю. Ф. Копелев, Там же, **3**, 448 (1962).
95. С. С. Бацанов, И. А. Овсянникова, ДАН, **165**, 855 (1965).
96. С. С. Бацанов, Изв. СО АН СССР, **1962**, № 8, 110.
97. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, М., 1959.
98. B. Szegedi, Trans. Faraday Soc., **45**, 155 (1949).
99. G. Jones, D. Martin, R. Mawer, C. Perrig, Proc. Roy. Soc., **261**, 10 (1961).
100. M. Hass, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 1159 (1963).
101. J. Axe, G. Pettit, Там же, **27**, 621 (1966).
102. С. С. Бацанов, Е. В. Дулепов, Физ. тв. тела, **7**, 1239 (1965).
103. В. С. Урусов, ДАН, **168**, 660 (1966).
104. В. И. Недедов, Ж. структ. химии, **7**, 549 (1966).
105. W. Nefedow, Phys. status solidi, **2**, 904 (1962).
106. J. Suchet, Chemical physics of semiconductors, London, 1965.
107. W. Cochran, Nature, **191**, 60 (1961).
108. L. Pauling, J. Chem. Soc., **1948**, 1461.
109. L. Pauling, J. Phys. Chem., **56**, 361 (1952).
110. Г. Г. Маленков, Ж. структ. химии, **4**, 102 (1963).
111. С. И. Дракин, Там же, **4**, 514 (1963).
112. С. С. Бацанов, И. А. Овсянникова, в сб. тр. III Совещ. по проблемам хим. связи в полупроводниках, Минск, 1965.
113. О. А. Есин, Изв. ВУЗов, Черная метал., **1960**, № 8, 5.
114. Ш. М. Рахимбасов, ЖФХ, **39**, 352 (1965).
115. В. С. Урусов, Ж. структ. химии, **7**, 439 (1966).
116. H. Gutbier, Naturforsch., **19a**, 1154 (1964).
117. H. Siebert, Ztschr. anorg. Chem., **274**, 24, 34 (1953); **275**, 225 (1954).
118. С. С. Бацанов, В. П. Казаков, С. С. Дербенева, Ж. неорг. химии, **12**, 1417 (1967).
119. B. Lakatos, Acta chim. hung., **39**, 53 (1963).
120. Полупроводниковые вещества, под ред. В. П. Жузе, ИЛ, М., 1960.
121. Полупроводники, под ред. Н. Б. Хеннея, ИЛ, М., 1962.
122. H. Goodman, J. Phys. Chem. Solids, **6**, 305 (1958).
123. E. Mooser, W. Pearson, Acta crystal., **12**, 1015 (1959).
124. С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, **5**, 927 (1964).
125. F. Hooge, Ztschr. phys. Chem. NF, **24**, 275 (1960).
126. А. С. Поваренных, в сб. Электроотрицательность, Новосибирск, 1965, стр. 30.
127. A. Ringwood, Geochim. cosmochim. acta, **7**, 189, 242 (1955).
128. В. С. Урусов, Геохимия, **1965**, 668.
129. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Зап. Мин. о-ва, **85**, 137 (1956).
130. С. С. Бацанов, ЖФХ, **41**, 2402 (1967).
131. H. Powell, J. Langowski, J. Chem. Soc., **1965**, 1392.
132. A. Lodzińska, Roczn. chem., **39**, 811, 1357 (1965).

133. R. Nuholt, Proc. Chem. Soc., 1961, 263.
134. С. С. Бацанов, Ж. неорг. химии, 4, 1715 (1959).
135. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, ДАН, 95, 1205 (1954).
136. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, 4, 80 (1963).
137. А. М. Розен, З. И. Николотова, Ж. неорг. химии, 9, 1725 (1964).
138. А. М. Розен, З. И. Николотова, К. А. Петров, А. С. Скотников, Э. Г. Тетерин, Радиохимия, 7, 517 (1965).
139. С. С. Бацанов, Л. И. Горогоцкая, Ж. неорг. химии, 4, 62 (1959).
140. С. С. Бацанов, Е. Д. Ручкин, Там же, 4, 1728 (1959).
141. С. С. Бацанов, Н. Р. Серебряная, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 3, 980 (1960).
142. С. С. Бацанов, Ю. А. Литвин, Изв. СО АН СССР, 1962, № 5, 49.
143. С. С. Бацанов, Л. И. Абаулина, Там же, 1961, № 10, 67.
144. С. С. Бацанов, Н. А. Шестакова, Л. А. Хрипин, ДАН, 152, 606 (1963).
145. С. С. Бацанов, Л. М. Доронина, Н. В. Подберезская, ДАН, 154, 624 (1964).
146. С. С. Бацанов, В. И. Ригин, ДАН, 158, 1355 (1964).
147. С. С. Бацанов, Н. В. Подберезская, Л. А. Хрипин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 209.
148. С. С. Бацанов, Е. Д. Ручкин, Ж. неорг. химии, 10, 2602 (1965).
149. С. С. Бацанов, В. И. Ригин, ДАН, 167, 89 (1966).
150. K. Faajan, J. Phys. Chem., 55, 1107 (1951).
151. W. Hinske, J. prakt. Chem., 5, 105 (1957).
152. С. С. Бацанов, ЖФХ, 34, 937 (1960).
153. Я. К. Сыркин, Усп. химии, 31, 397 (1962).
154. С. С. Бацанов, ЖФХ, 37, 1418 (1963).
155. В. П. Спириidonов, В. М. Татевский, ЖФХ, 37, 994, 1236, 1583, 1973 (1963).
156. Г. В. Быков, ЖФХ, 39, 1289 (1965).
157. С. С. Бацанов, см.<sup>126</sup>, стр. 63.
158. Ч. Коулсон, Валентность, ИЛ, М., 1965.

Кафедра структурной химии  
Новосибирского гос. университета