

541
Б-31

ЭЛЕКТРО- ОТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ



С. С. БАЦАНОВ

Бр. 2311/1



ЭЛЕКТРО- ОТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ

С. С. БАЦАНОВ,
доктор
химических наук

541
Б-31

бр. 2311/1

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ» МОСКВА 1971

БИБЛИОТЕКА
СФ. ОХИ
г.р. Самарная

Бацанов Степан Сергеевич.

Б 31 Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М., «Знание», 1971.

48 с. (Новое в жизни, науке и технике. Серия «Химия», 8).

Директивами XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы предусмотрена дальнейшая разработка проблем теоретической химии. Настоящая брошюра посвящена изложению современного состояния вопроса о методах расчета и применения электроотрицательностей атомов. Краткая история развития электронных представлений в теоретической химии показывает читателям объективные причины возникновения концепции электроотрицательности, ее место в ряду других представлений о природе химической связи, а также перспективы развития. Несмотря на популярный характер брошюры, в ней приводится новое положение о зависимости эффективного заряда ядра, а следовательно, и электроотрицательности атома, от его валентного состояния, что ранее нигде в таком аспекте не рассматривалось.

Предназначена брошюра для самого широкого круга читателей.

2-5-2

541

СОДЕРЖАНИЕ

История электронных представлений в химии . . .	3
Теория поляризации	5
Концепция электроотрицательности. Методы расчета .	10
Полярность химических связей в молекулах . . .	22
Эффективные заряды атомов в кристаллах	27
Взаимное влияние атомов в сложных кристаллических соединениях	41
Электроотрицательность и химические свойства веществ	45
Заключение	47
Литература	48

Степан Сергеевич Бацанов

Электроотрицательность и эффективные заряды атомов

Редактор Поздышев В. А. Обложка Рюмин А. А. Худож. редактор Конюхов В. Н. Техн. редактор Красавина А. М. Корректор Мелешикина Н. Д.

А01865. Сдано в набор 26/V 1971 г. Подписано к печати 10/VIII 1971 г. Формат бумаги 60×90/16. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,5. Печ. л. 3. Уч.-изд. л. 2,73. Тираж 55 110 экз. Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4. Заказ 1247. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 9 коп.

ИСТОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

Сама мысль о корпускулярном строении электричества, об электрической природе химических сил возникла очень давно. Еще Дэви в 1807 г. высказал предположение, что электричество и химическое сродство суть одно и то же и что химически соединяющиеся частицы вещества должны «взаимно притягиваться вследствие их противоположных электрических сил». В 1812 г. Берцелиус на основании электрохимического поведения неорганических веществ разделил все простые тела на электроположительные и электроотрицательные и дал тем самым первую классификацию элементов. Электрохимическая теория разрабатывалась далее трудами целой плеяды выдающихся ученых.

После опытов Фарадея и теории Максвелла уже не оставалось сомнений в дискретном строении электричества, и в 1891 г. Стони ввел термин «электрон» для обозначения наименьшей корпускулы электричества, хотя сам электрон к этому времени еще не был обнаружен экспериментально.

Естественно было предположить, что возникновение носителей электрических зарядов связано со структурой атома. Такое предположение еще в 1898 г. сделал Нернст, который указал, что именно переходы электронов между атомами образуют электрические заряды, ионы и тем обеспечивают их кулоновское взаимодействие. Очевидно также, что чем больше электронов перейдет с одного атома на другой, тем выше будут их заряды, тем больше будет их сродство друг к другу.

Абегг (1904 г.) развил дальше эту мысль, предполагая, что валентность элемента (электровалентность, по его терминологии) будет измеряться числом зарядов, несомых ионом, причем сумма максимальной положительной и отрицательной валентности должна равняться восьми, а число положительных единиц валентности отвечает номеру группы периодической системы.

В 1908 г. Штарк начал публикацию серии статей, посвященных «электричеству в химическом атоме». Он считал, что за химические свойства атомов ответственные их внешние поверхности и высказал «валентную гипотезу об электрическом строении этих поверхностей». При образовании молекулы внешние электроны атомов должны смещаться, пока не достигнут равновесного состояния. Такие электроны Штарк предложил называть валентными.

В классической работе Бора (1913 г.), посвященной квантовой модели атома, рассматривалась и проблема химической связи. Согласно Бору, в двухатомной молекуле большая часть электронов должна располагаться вокруг каждого из ядер приблизительно так же, как и в изолированном атоме, и лишь

некоторая часть внешних электронов будет вращаться вокруг линии, соединяющей ядра, — химическая связь.

Дальнейшее развитие идей Абега, Штарка и Бора осуществил Коссель (1916 г.). Поскольку число электронов на каждой оболочке атома может расти только до некоторого стабильного значения (например, восьми), образование химического соединения из разнородных элементов, по Косселю, происходит за счет переходов электронов от одного атома к другому (которому легче достроить свою оболочку до стабильного октета) и дальнейшего электростатического притяжения ионов — ионная связь.

В том же 1916 г. вышла статья Льюиса, в которой дана теория химической связи для гомеополярных веществ. Причину образования связи между одинаковыми элементами Льюис видел в стремлении атомов достроить свои оболочки до устойчивой конфигурации путем обобществления валентных электронов — ковалентная связь.

В основе теории Льюиса лежал ряд постулатов:

1) ядро и внутренние электроны атома — атомный остов — не затрагиваются в ходе химических реакций;

2) во внешней оболочке атома число электронов варьирует от 0 до 8, причем имеется тенденция к образованию оболочки из четного числа электронов, как правило, — из 8;

3) если молекула состоит из неодинаковых атомов, то обобществленные электроны будут смещаться в сторону одного из атомов.

Следующий крупный шаг в теории химической связи был сделан уже на основе идей квантовой механики. Успешное решение уравнения Шредингера для молекулы водорода, выполненное Гайтлером и Лондоном в 1927 г., имело огромное значение в истории теоретической химии. Оно вскрыло физический смысл электронной пары — основы химической связи — и позволило впервые количественно определить основные параметры молекулы водорода. В качественном плане работа Гайтлера и Лондона позволила представить электроны в атоме, в том числе и валентные электроны, в виде отрицательно заряженного облака, плотность которого в пространстве пропорциональна квадрату модуля волновой функции, $|\psi|^2$.

Поскольку точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем оказалось невозможным, практические успехи квантовой химии связаны главным образом с использованием приближенных методов. В каждом из таких методов либо игнорируются определенные типы взаимодействия, которые рассматриваются как слабые, незначительно возмущающие систему, либо они учитываются с помощью эмпирических параметров. Основой же для выбора ограничений является химический опыт, результаты структурного анализа моле-

кул и кристаллов, т. е. весь тот багаж знаний, который накоплен предшествующим развитием общей химии.

Огромной заслугой квантовой химии явился теоретический анализ и в результате — понимание, обоснование или коррекция важнейших химических понятий, таких, как валентность, тип и кратность связи, заряд и радиус атома и т. п. С другой стороны, квантовая химия ввела в науку новые термины — гибридизация, валентное состояние атома, молекулярные орбитали, эффективный заряд ядра и т. д., получившие право на самостоятельное существование и широко используемые сейчас для интерпретации опытных данных. С помощью квантовой химии было обосновано и понятие об электроотрицательности атома.

Плодотворное развитие квантовомеханических представлений в химии и в дальнейшем будут подразумевать учет результатов структурного изучения веществ, их физико-химического поведения; и так будет до тех пор, пока не удастся обобщить накопленные факты, сформулировать новые принципы учета межэлектронного взаимодействия и сделать следующий шаг в познании строения материи.

ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Электростатический подход к строению неорганических веществ, развитый Косселем и его последователями, позволил классифицировать огромный эмпирический материал общей химии, связать в качественной форме ионное строение веществ с их физико-химическими свойствами. Однако при попытке количественного решения вопроса возникла необходимость учета более глубокого взаимодействия ионов, чем их простое притяжение. Последнее обстоятельство особенно важно для многозарядных ионов.

В результате многочисленных работ целого ряда исследователей к середине двадцатых годов было установлено, что для удовлетворительного описания химического поведения веществ следует считаться с взаимной деформацией электронных оболочек ионов. Совокупность взглядов, объясняющих свойства неорганических веществ с позиций такой деформации (поляризации) ионов, получила название теории поляризации.

Основные результаты этой теории могут быть сформулированы следующим образом.

Подвижность электронов данного иона определяется величиной его заряда и размера: по мере роста положительного заряда и уменьшения радиуса иона данная электронная система становится все более жесткой, все менее способной к

деформации. Отсюда ясно, что поляризуемость (α) анионов будет, как правило, значительно выше, чем у катионов.

При взаимодействии катионов с анионами поляризуемость последних будет естественно уменьшаться, причем односторонняя поляризация анионов сопровождается гораздо большим искажением их электронных оболочек, чем всесторонняя деформация. Наконец, при очень сильной и глубокой поляризации электронных оболочек ионов может произойти даже нейтрализация их зарядов, и поэтому ковалентную связь можно рассматривать как крайний случай поляризации ионов.

Работами школы Фаянса и других ученых была создана система электронных поляризуемостей ионов, которая позволяет количественно характеризовать их способность к деформации своих оболочек.

Для характеристики поляризующего действия катиона Гольдшмидт предложил пользоваться величиной силы его поля $\frac{e^2}{r_{ii}^2}$, где r_{ii} — ионный радиус [1]. В тех же целях Карт-

ледж [2] и Семенченко [3] использовали выражение $\frac{e}{r_{ii}}$, Капустинский [4] — $\frac{e^2}{2r_{ii}}$. Все это и позволило расположить катионы,

имеющие электронное строение типа инертного газа, в разумную последовательность по возрастанию их поляризующего действия. Однако «неблагородногазовые» ионы не укладываются в правильную зависимость ни при каком способе количественного выражения их поляризующего действия. Причина такого положения носит объективный характер. По нашему мнению [5], она кроется прежде всего в самом понятии и методах определения ионных радиусов.

В самом деле, любое построение системы ионных радиусов предполагает, что связи в химических соединениях носят чисто ионный характер и что полученные значения ионных радиусов будут одинаковыми для любых комбинаций ионов. Вместе с тем очевидно: в зависимости от зарядности ионов их взаимная деформация будет изменяться, а следовательно, будет изменяться и «радиус» иона. Отсюда ясно, что использовать чисто ионное понятие для изучения отклонения реальной химической связи от идеально ионного типа принципиально неправильно.

Вместе с тем практически величины ионных радиусов, полученных разными методами, довольно хорошо согласуются друг с другом — различия между ними, как правило, не превышают $\pm 0,05 \text{ \AA}$.

Итак, получается парадоксальная ситуация. С одной стороны, во многих соединениях, особенно многовалентных элементов, химическая связь довольно далека от ионного типа,

а с другой — величины радиусов, выведенные из чисто ионных предположений разными независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Это обстоятельство привело к успешному применению системы ионных радиусов в кристаллохимии и одновременно на многие годы обеспечило критику самого понятия.

Уяснить отмеченное противоречие оказалось возможным при учете особенностей изменения размеров атомов по мере их ионизации [6]. Не останавливаясь на подробностях расчета, укажем на главный результат: при удалении электронов из внешней оболочки нейтральных атомов их объем быстро уменьшается (рис. 1). Из приведенного графика видно, что при достижении лишь 50% ионности объемы атомов металлов уже практически сближаются с размерами соответствующих катионов. Именно поэтому, несмотря на отсутствие чисто ионных связей в химических соединениях, разные методы и дают примерно одинаковые значения ионных радиусов.

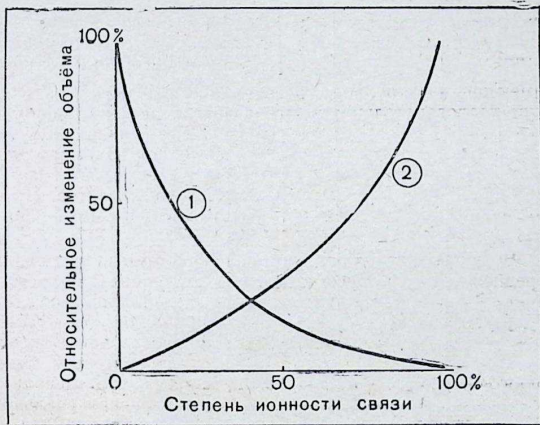


Рис. 1. Изменение объемов атомов по мере их ионизации: 1 — электроположительные атомы («катионы»), 2 — электроотрицательные атомы («анионы»).

Эта практическая пригодность системы ионных радиусов, казалось бы, дает возможность для создания шкалы поляризующего действия катионов, количественно, характеризующую их способность к деформации анионов. Однако реализовать эту возможность довольно трудно.

Таблица I

Поляризующее действие ионов

Группа Период	1а	2а	3а	4а	5а	6а	7а	8а	1в	2в	3в	4в	5в	6в	7в
II	Li+ 2,8	Be ²⁺ 16,9									B ³⁺ 59,9	C ⁴⁺ 81,3	N ⁵⁺ 173	O ⁶⁺ 455	F ⁷⁺ 1060
III	Na+ 2,3	Mg ²⁺ 5,5									Al ³⁺ 12,5	Si ⁴⁺ 23,5	P ⁵⁺ 39,2	S ⁶⁺ 60,6	Cl ⁷⁺ 90,2
IV	K+ 1,2	Ca ²⁺ 2,7	Sc ³⁺ 5,2	Ti ⁴⁺ 8,1	V ⁵⁺ 11,5	Cr ⁶⁺ 16,0	Mn ⁷⁺ 20,5	Fe ²⁺ 7,6	Co ³⁺ 8,3	Ni ²⁺ 9,1	Cu+ 4,2	Zn ²⁺ 6,7	As ⁵⁺ 29,9	Se ⁶⁺ 41,1	Br ⁷⁺ 51,9
V	Rb+ 1,0	Sr ²⁺ 2,2	Y ³⁺ 4,4	Zr ⁴⁺ 6,3	Nb ⁵⁺ 8,7	Mo ⁶⁺ 10,6	Tc ⁷⁺ 14,3	Ru ²⁺ 7,3	Rh ²⁺ 7,6	Pd ²⁺ 7,7	Ag+ 3,4	Cd ²⁺ 5,4	Sb ⁵⁺ 18,5	Te ⁶⁺ 23,0	I ⁷⁺ 31,1
VI	Cs+ 0,8	Ba ²⁺ 1,6	La ³⁺ 3,4	Hf ⁴⁺ 7,4	Ta ⁵⁺ 11,0	W ⁶⁺ 15,6	Re ⁷⁺ 16,5	Os ²⁺ 8,3	Ir ²⁺ 8,7	Pt ²⁺ 8,4	Au+ 2,9	Hg ²⁺ 4,8	Bi ⁵⁺ 13,9	Po ⁶⁺ —	At ⁷⁺ —
VII	Fz+ 0,7	Ra ²⁺ 1,4	Ac ³⁺ 3,0												

F-	Cl-	Br-	I-
0,6	0,3	0,25	0,2
O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻
1,1	0,6	0,5	0,4

Как уже говорилось, любое выражение для поляризующего действия катионов включает их заряды. Вместе с тем известно, что особенности электронной структуры ионов существенно влияют на их свойства, поскольку ионы одинаковой зарядности, но разного электронного строения ведут себя совершенно различно. Отсюда следует, что использование формальных зарядов ионов, вообще говоря, не может привести к успеху.

Выход из положения может быть найден, если применить понятие эффективного заряда ядра атома, т. е. такого заряда, с которым атомный остов (катион) действует на внешний электрон. В дальнейшем мы подробнее остановимся на определении эффективных зарядов ядер, а пока просто воспользуемся готовой их системой, Z^* [7].

В табл. 1 приведены значения поляризующего действия ионов, ξ , определенные в духе Гольдшмидта:

$$\xi_{\text{кат}} = \frac{Z^*}{r_{\text{и}}^2}.$$

Хотя такой расчет носит сугубо приближенный характер, полученная последовательность ξ соответствует химическим данным и позволяет качественно правильно интерпретировать физико-химические свойства веществ.

В случае анионов эффективные заряды их ядер, которые действуют на следующий электрон, практически близки к нулю, что соответствует отсутствию у них сродства к присоединению электронов. Наличие же отрицательного заряда фактически производит разрыхляющее действие на электронные оболочки катионов. Поэтому для вычисления $\xi_{\text{ан}}$ следует вместо Z^* взять просто ионные заряды; полученные таким образом величины также приведены в табл. 1.

Вместе с тем понятия поляризуемостей и поляризующего действия ионов можно считать лишь полуколичественными характеристиками теории поляризации, так как отсутствует взаимосвязь между ними. Учет влияния катионов на поляризуемость анионов можно произвести только в рамках квантовой механики, однако эти расчеты довольно трудоемки, требуют знания структуры вещества и поэтому непригодны для априорных целей.

Таким образом, теория поляризации, качественно правильно описывая явления, не смогла создать количественной характеристики процесса поляризации ионов. Поэтому, несмотря на отдельные успехи, эта теория не смогла подняться до предсказательного уровня. Основные же идеи данной концепции вошли (в измененной форме) в теории дипольных моментов, кристаллического поля и другие современные представления.

КОНЦЕПЦИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Если теория поляризации шла к учету промежуточного характера связи сионных позиций, то концепция электроотрицательности (ЭО) решала тот же вопрос с противоположной стороны, со стороны ковалентных связей, поскольку физико-химические параметры ковалентных молекул A_2 , B_2 , C_2 ...могут быть измерены с любой точностью, а сочетая А с В или С и т. д., можно также надежно определить изменение свойств, которое производит отклонение характера связей от идеального ковалентного типа. В этом и заключается объективное преимущество концепции ЭО перед теорией поляризации.

Термин «электроотрицательность» характеризует способность атома в молекуле (или вообще в химической связи) к притяжению валентных электронов.

Хотя это понятие зародилось в химии очень давно, первая количественная шкала ЭО была дана Полингом [8], который представил разницу энергий реальной и чисто ковалентной связи атомов А и В в виде двух термов:

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

где $X_{A,B}$ — обозначает ЭО атомов А и В.

Учитывая, что выражение в фигурных скобках равно тепловому эффекту Q реакции $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 = AB$, приведенное выше уравнение можно записать в более компактной форме

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

Это и предыдущее уравнения основаны на среднеарифметическом способе вычисления энергий ковалентных связей. Исходя из корреляции между прочностью связей и произведением волновых функций соединяющихся атомов, Полинг предложил впоследствии применять для вычисления энергий ковалентных связей принцип среднегеометрического расчета, т. е. заменил $\frac{1}{2} [E(A-A) + E(B-B)]$ на $[E(A-A) \cdot E(B-B)]^{\frac{1}{2}}$.

Такая замена, помимо большей теоретической корректности, позволила устранить тот дефект, что в ряде случаев (например, гидриды щелочных металлов) разность реальной и аддитивной (ковалентной) энергий связей была меньше

нуля. Постулировав ЭО водорода, равной 2,1, Полинг смог вычислить абсолютные значения ЭО большого числа элементов периодической системы.

Результаты термохимических расчетов показали, что ЭО не являются константами элемента, а изменяются с изменением валентности атома и кратности его связей. Например, ЭО атома углерода в направлении π -связи уменьшается, а в противоположном — растет: $C - 2,6$; $C = 2,2$; $C \equiv 2,1$; $(-C) - 2,6$; $(=C) - 2,8$; $(\equiv C) - 3,2$ — так, что в среднем значение X_C остается постоянным.

Этому обстоятельству можно дать следующее модельное объяснение. ЭО атома определяется притяжением валентных электронов эффективным зарядом его ядра. Благодаря повышенной концентрации π -электронного облака ядро атома сильнее экранировано именно со стороны кратной связи и соответственно обладает пониженным значением Z^* в этом направлении. С противоположной стороны такого атома электронная плотность будет понижена, экранировка ядра ослаблена и Z^* соответственно выше.

Из сказанного ясно, что ЭО атомов можно рассчитывать по эффективным зарядам ядер и размерам атомов, т. е. по формулам типа

$$X = a \frac{Z^*}{r_k} + b, \quad (3)$$

где r_k — ковалентный радиус. Такой способ получил название электростатического или геометрического метода определения ЭО. Историю вопроса и сводку конкретных результатов можно найти в обзорах [9, 10], а здесь мы отметим лишь главные моменты.

Геометрический метод дает такую же векторную зависимость ЭО атома в случае кратных связей, что и термохимические расчеты, и приведенные выше значения X_C являются усредненными для обоих методов.

Более сложным в геометрическом подходе является вопрос о влиянии валентности атома на его ЭО. Дело в том, что ковалентные радиусы обычно определяются без учета валентного состояния атомов.

Отсюда следует, что учет валентности атома при вычислениях его ЭО необходимо вести с помощью вариации эффективного заряда ядра. Обычно при теоретических расчетах Z^* не делается различий для разных валентностей атома, так как Z^* по определению есть результат суммарного действия ядра и всех внутренних электронов на самый внешний электрон, однако приближенно можно учесть влияние валентности на Z^* .

В самом деле, электроны, располагаясь на все более глубоких слоях атома, все сильнее экранируют его ядро (в этом случае константа экранирования, σ , растет от 0,35 для самого

внешнего слоя, до 1,00 для внутренних оболочек). Если теперь на внешней орбите атома находится электронов меньше, чем это нужно для проявления максимальной валентности (например, у атома меди имеется только один $4s$ -электрон, а валентность II столь же характерна как и I), то для образования максимального числа ковалентных связей атом должен мобилизовать свои внутренние электроны. Эта мобилизация может свестись к переходу внутреннего электрона на внешнюю оболочку или к образованию гибридных орбит с участием внутренних и внешних электронов. Во всех случаях, однако, внутренний электрон становится валентным, внешним, и его константа экранирования уменьшается. В результате при повышении валентности эффективный заряд ядра атома увеличивается.

Пронлюстрируем сказанное конкретным примером. Вернемся к случаю атома меди. Его электронная конфигурация, как известно, записывается в виде $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s$. При одновалентном состоянии в связи принимает участие $4s$ -электрон и $Z_{Cu(I)}^*$ имеет стандартное значение 4,00 [7]. В случае двухвалентной меди один $3d$ -электрон промотируется на более высокий (четвертый) уровень и также принимает участие в химической связи. Электронное состояние атома двухвалентной меди тогда будет соответствовать записи $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^9 4sp$. Отсюда очевидно, что условия экранировки изменяются и вместо обычного значения Z_{Cu}^* получаем $Z_{Cu(II)}^* = 5,55$. Используя значение ковалентного радиуса меди, имеем $X_{Cu(I)} = 1,7$, а $X_{Cu(II)} = 2,1$; тогда как соответствующие термодинамические значения 1,8 и 2,0.

В табл. 2 сопоставлены результаты расчета ЭО атомов для разных валентностей геометрическим и термодинамическим методами.

Согласие результатов расчета двумя разными методами обосновывает возможность применения геометрического метода к таким объектам, для которых термодинамические вычисления невозможны.

Возьмем для примера случай солей аммония. Легко вычислить, что эффективный заряд «ядра» иона аммония ($N^3- H_4^{4+}$) равен 2,20. Учитывая близость радиусов NH_4^+ и Rb^+ , получаем $X_{NH} = 0,8$, что совпадает с ЭО таких щелочных металлов, как калий и рубидий. Аналогичный расчет для иона гидроксония дает величину $X_{H_3O} = 0,9$, т. е. его ЭО совпадает с таковой для натрия.

Знание геометрических характеристик более сложных радикалов позволяет, в принципе, рассчитать и их ЭО. Однако усложнение структуры радикала заставляет вводить все большее число допущений в расчеты Z^* и «ковалентного радиуса» и снижает тем самым практическую ценность конечного ре-

Таблица 2

Зависимость ЭО от валентности атомов

Элемент	Валентность	X_{Γ}	$X_{\Gamma'}$	Элемент	Валентность	X_{Γ}	$X_{\Gamma'}$
Cu	I	1,7	1,8	Tc	V	2,0	1,9
	II	2,1	2,0		VII	2,2	2,3
Au	I	1,9	2,3	Re	V	2,1	1,9
	III	2,4			VII	2,3	2,1
Ti	II	1,3	1,4	Fe	II	1,8	1,8
	IV	1,5	1,6		III	1,9	1,9
Zr	II	1,4	1,3	Co	II	1,9	1,8
	IV	1,5	1,5		III	2,0	
Hf	II	1,5	1,4	Ni	II	1,9	1,9
	IV	1,7			III	2,0	
V	III	1,6	1,5	Ru	II	1,8	
	IV	1,7	1,7		III	1,9	2,0
	V	1,8	1,9		IV	2,0	2,1
Nb	III	1,6	1,6		VI	2,2	
	V	1,8		Rh	II	1,95	
Ta	III	1,8	1,5		III	2,05	2,1
	V	1,9			IV	2,1	
					VI	2,2	
Cr	II	1,6	1,5	Pd	II	2,0	
	III	1,7	1,6		IV	2,2	2,1
	VI	2,0	2,4		VI	2,4	
Mo	IV	1,8	1,7	Os	II	2,0	2,0
	VI	2,0	2,3		IV	2,15	2,1
W	IV	2,0	1,6		VI	2,4	2,4
	VI	2,1	2,2	Ir	II	2,05	2,1
Mn	II	1,7	1,5		IV	2,2	
	III	1,8	1,7		VI	2,4	
	IV	1,9	2,1	Pt	II	2,1	2,1
	VII	2,1	2,5		IV	2,2	2,2
					VI	2,4	2,6

зультата. Для надежного определения ЭО радикалов исследователи предпочитают пользоваться другим, спектроскопическим, методом.

Впервые взаимосвязь ЭО и спектральных характеристик атомов была установлена в работе Горди [11]:

$$k_{AB} = a \left(\frac{X_A \cdot X_B}{r^2} \right)^{0,75} + b, \quad (4)$$

где k_{AB} — силовая константа связи $A-B$, a и b — константы. «Спектроскопические» ЭО удовлетворительно согласуются с термодимическими и геометрическими значениями, и поэтому метод Горди оказал существенное влияние в развитии количественной стороны данной концепции.

Учитывая пропорциональность силовой константы и квадрата частоты, уравнение (4) приближенно можно преобразовать к виду:

$$\nu = c \pm dX, \quad (5)$$

где c и d — константы. Вид этого уравнения вполне естествен, так как и спектральная частота и ЭО характеризуют прочность связи.

Поскольку в выражении (5) не фигурируют массы колеблющихся атомов, для вычисления ЭО обычно сравнивают частоты одной и той же связи $A-B$ в молекулах типа RA_B , где R — варьируемый атом или радикал (ЭО которого и входит, в таком случае, в уравнение связи ν и X). Отсюда ясно, что для нахождения ЭО атомов и радикалов спектроскопическим методом требуется знание характеристических частот ν_{AB} достаточно большого класса структурно родственных молекул, содержащих эту связь. Взяв за основу ЭО нескольких хорошо изученных элементов (т. е. проградуйровав по известным данным), легко получить сведения об ЭО других атомов или радикалов.

Уравнение (5) оказалось справедливым не только в отношении характеристических колебаний атомов (инфракрасные спектры), но и в несколько измененной форме — для электронных и радиоволновых спектров, причем численные результаты применения различных вариантов спектроскопического метода достаточно хорошо согласуются между собой. Для правильной интерпретации радиоволновых спектров следует только иметь в виду, что, кроме ЭО, на них влияют еще такие свойства, как размеры и электронная структура атомов, а также особенности межмолекулярного взаимодействия; см. подробнее в работе [10].

Изложенные пока методы вычислений ЭО атомов носили эмпирический или полуэмпирический характер. Очевидно, однако, что такие закономерности должны иметь и более строгое физическое обоснование.

Основы для квантовомеханической трактовки концепции ЭО были заложены работами Малликена и его последователей.

Еще в 1934 г. Малликен [12] попытался обосновать понятие и величины ЭО атомов с позиций квантовой химии в рамках метода валентных связей (ВС).

Волновая функция двухатомной молекулы AB в этом ме-

тоде может быть приближенно представлена как линейная комбинация волновых функций ковалентной и ионных структур:

$$\Psi(AB) = c_1\Psi_1(A+B^-) + c_2\Psi_2(A-B) \pm c_3\Psi_3(A-B^+). \quad (6)$$

Очевидно, что если $X_A \ll X_B$, то на атоме А будет положительный заряд, а на атоме В — отрицательный; т. е. $c_1 \gg c_3$. При $X_A = X_B$ будет иметь место равенство $c_1 = c_3$, но $c_2 \gg c_1, c_3$, так как в этом случае связь будет ковалентного типа. Следовательно, коэффициенты при разложении волновой функции в ряд по методу ВС будут характеризовать ЭО атомов.

Рассмотрим подробнее случай $c_1 = c_3$. Он означает равенство гамильтонианов.

$$H_{11} = \int \Psi_1^* \epsilon \Psi_1 d\tau = H_{33} = \int \Psi_3^* \epsilon \Psi_3 d\tau. \quad (7)$$

Учитывая далее, что первый и третий члены разложения (6) соответствуют пребыванию электроннй пары соответственно только на атомах В или А, можем написать

$$\Psi_1 = \varphi_B(1)\varphi_B(2) \text{ и } \Psi_3 = \varphi_A(1)\varphi_A(2). \quad (8)$$

Отсюда ясно, что энергия Ψ_1 будет соответствовать атомной орбитали φ_B с заселенностью, равной 2, а энергия Ψ_3 — атомной орбитали φ_A заселенностью 2. Эти энергии могут быть представлены в виде суммы потенциалов ионизации (I) и сродства к электрону (EA) в валентном состоянии, т. е.

$$\epsilon_A = I_A \pm EA_A \text{ и } \epsilon_B = I_B + EA_B. \quad (9)$$

Переходя к одному электрону, получаем, что ЭО атомов А и В при условии $c_1 = c_3$ могут быть выражены полусуммой потенциалов ионизации и сродства к электрону:

$$X_A = \frac{I_A + EA_A}{2} = X_B = \frac{I_B + EA_B}{2}. \quad (10)$$

Моффит [13] дал несколько другой вывод уравнений (10) тем же методом ВС. Он нашел, что условие $c_1 = c_3$ для функции $\Psi(AB)$ справедливо для любых межатомных расстояний только при $\epsilon_A - \frac{1}{2}J_{AA} = \epsilon_B - \frac{1}{2}J_{BB}$, где ϵ_A и ϵ_B — хартри-фоковские энергии атомов А и В и J_{AA}, J_{BB} — интегралы межэлектронного взаимодействия. Если приближенно представить, что

$$\epsilon_{A,B} = I_{A,B} \text{ и } J_{AA,BB} = I_{A,B} - EA_{A,B}, \quad (11)$$

то условие $c_1 = c_3$ соответствует равенству

$$\frac{1}{2}(I_A + EA_A) = \frac{1}{2}(I_B + EA_B). \quad (12)$$

Для обоих этих выводов следует только иметь в виду, что и потенциалы ионизации и сродство к электрону берутся не для основного, а для валентного состояния, т. е. для того состояния, которым атомы А и В обладают в молекуле АВ.

Значения ЭО атомов, по Малликену, связаны с полинговыми величинами линейным соотношением

$$X_{II} = 0,336(X_M - 0,615). \quad (13)$$

В 1949 г. Малликен [14] пришел к такому же выражению ЭО атомов через их потенциалы ионизации и сродство к электрону с позиций квантовохимического метода молекулярных орбиталей (МО). Простейшим выражением волновой функции молекулы АВ в этом методе является линейная комбинация атомных орбиталей:

$$\Psi(AB) = a\Psi(A) + b\Psi(B), \quad (14)$$

где при $a = b$ молекула является неполярной. Это условие соответствует равенству $\alpha_A = \alpha_B$, где $\alpha_{A,B}$ — кулоновские интегралы: Сделав ряд упрощающих допущений, Малликен показал, что

$$\alpha_A = \epsilon_A + \frac{1}{2}J_{AA}, \quad \alpha_B = \epsilon_B + \frac{1}{2}J_{BB}, \quad (15)$$

где все обозначения прежние. Используя выражение (11), отсюда легко получить искомые уравнения (10).

Мы не имеем возможности останавливаться на очень интересных работах Ицковского и Маркгрейва, а также Клоппмана, которые пришли к уравнению Малликена несколько другим путем, и перейдем сразу к работам Джаффе и Хинзи [15—17], сделавшим следующий крупный шаг в понимании природы самого понятия и разработавшим оригинальный метод теоретического вычисления ЭО атомов и радикалов.

Вслед за Ицковским и Маркгрейвом эти авторы приняли, что ЭО есть производная

$$X = \frac{\partial I}{\partial q}, \quad (16)$$

где q есть количество электронов на валентной оболочке. Таким образом, понятие ЭО отнесено не к свободному атому, а к его конкретным электронным орбитам. Поэтому Джаффе и Хинзи ввели понятие «орбитальная электроотрицательность».

(ОЭО), которое характеризует способность атома в молекуле к притяжению электрона на данную орбиталь.

Метод ОЭО сводится к квантовомеханическому вычислению потенциалов ионизации и сродства к электрону для конкретных оболочек, т. е. с учетом степени гибридизации связей и заселенности орбиталей. После этого ЭО атома рассчитывается по способу Малликена (10) и может быть переведена в стандартную шкалу соотношением типа (13).

В данном методе ЭО атома оказалась линейно связанной с состоянием гибридизации

$$X = aX_s + bX_p + cX_d; \quad (17)$$

где $X_{s,p,d}$ — орбитальные значения для чистых s -, p - или d -состояний, а коэффициенты a, b, c характеризуют статистический вес этих состояний. Отсюда ясно, что, используя эмпирическое значение ЭО какого-либо атома в конкретном соединении, по уравнению (17) можно определить степень гибридизации его связей.

В табл. 3 приведены результаты расчета по уравнению (17) ЭО водорода и элементов II периода для разных валентных состояний, выполненные Пилчером и Скиннером [18].

Таблица 3

Влияние гибридизации на ЭО

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

Из таблицы видно, что значения ОЭО, например углерода, хорошо согласуются с экспериментальными значениями X_s для кратных связей (см. стр. 11). Такое же хорошее согласие имеется и в остальных случаях, где мы можем провести сравнение теории с опытом.

Из уравнения (16) следует, что ЭО атома связана с концентрацией электронов на орбите (заселенностью орбиты) и поэтому зависит от полярности связи данного атома с его партнерами. Отсюда ясно, что ЭО атома в разном окруже-

нии, т. е. в разных молекулах или сложных радикалах, будет неодинакова. Такие характеристики получили название «групповых ЭО» и соответствуют значению ЭО атома, входящего в состав разных группировок. В табл. 4 сопоставлены групповые ЭО, полученные разными методами; табулированные значения X относятся к первому атому в данной группе.

Таблица 4

Групповые ЭО

Группа	$X_{\text{спектр}}$	$X_{\text{орбит}}$	$X_{\text{термохим}}$
CCl_3	2,7	2,8	2,8
CF_3	3,3	3,4	3,5
NF_2	—	3,7	3,6
OF	3,9	3,4	3,7

К сожалению, мы не имеем возможности привести и обсудить другие примеры и результаты, тем более, что в последние годы они публикуются в большом количестве, а перейдем сразу к подведению итогов эмпирического и теоретического определения ЭО, чтобы закончить этот параграф некой усредненной таблицей рекомендуемых значений электроотрицательностей атомов и радикалов.

Рассмотренный выше материал показывает, что в руках химиков имеется четыре группы независимых методов, позволяющих определять ЭО атомов — термохимия, геометрия, спектроскопия и квантовая химия. Каждый из этих методов обладает определенными достоинствами и недостатками, определенными границами применимости. Рассмотрим вкратце ограничения и допущения всех четырех групп методов.

Термохимический подход основан на предположении об аддитивном характере энергии химической связи. Он предполагает, что независимо от полярности связей $A-B$, $A-C$, $A-D$... их энергии будут аддитивно складываться из постоянного значения энергии ковалентной связи $\frac{E(AA) + E(BB)}{2}$, $\frac{E(AA) + E(CC)}{2}$, $\frac{E(AA) + E(DD)}{2}$...и переменного значения энергии соответствующей ионной связи. Вместе с тем ясно, что даже в рамках аддитивного подхода величины энергии ковалентной компоненты связи будут уменьшаться по мере роста ее ионности.

Насколько велика погрешность от пренебрежения этим обстоятельством? Экспериментальные данные по энергиям химических связей показывают, что так называемые ионные связи имеют прочность (энергию) в несколько раз, а то и на

порядок большую, чем чисто гомеоплярные связи тех же атомов. Поэтому пренебрежение некоторым уменьшением ковалентной компоненты энергии в случае полярных связей мало сказывается на конечном результате в вычислениях ЭО. Вместе с тем, конечно, наилучшие результаты термохимический метод дает в применении к малополярным молекулам.

Геометрический (электростатический) метод имеет естественное ограничение в приближенном характере самого расчета эффективного заряда ядра атома и в невозможности экспериментального определения величины ковалентного радиуса атома для разных валентных состояний. Однако практически величины Z^* рассчитываются так, чтобы получить удовлетворительное согласие с эмпирическими характеристиками атомов (радиусами, потенциалами ионизации, поляризуемостями; см. [7]) и поэтому они с успехом могут применяться в конкретных расчетах.

Спектроскопический прием определения ЭО атомов, по существу, основан на предположении о характеристичности колебаний одинаковых связей в разных молекулах и часто игнорирует эффект масс. Строго говоря, характеристичных колебаний, независимых от структуры и состава молекул, нет, однако весь молекулярный спектральный анализ основан именно на предположении о характеристичности колебаний одинаковых связей, поскольку смещения максимумов полос поглощения в разных молекулах оказываются очень часто незначительными. Метод ЭО в этом смысле делает даже шаг вперед, так как он учитывает именно отклонение частоты колебания из-за индуктивного эффекта. Влияние же массы побочных атомов при рассмотрении одинаковых связей в ряду структурно-родственных молекул с несильно отличающимися по атомным весам варьируемыми элементами практически оказывается несущественным, как показывают независимые определения ЭО одинаковых атомов из спектров разных молекул.

Квантовомеханические расчеты ЭО имеют обычные ограничения квантовой химии, основанные на приближенном характере разложения волновой функции в ряд, в неучете действительного влияния внутренних электронных орбит на валентные отношения атомов, с невозможности априорного определения степени гибридизации атомных орбиталей. Поэтому наилучшие результаты применения этого метода получаются в случае молекул, состоящих из легких элементов (не имеющих в частности d - и f -электронов), причем с хорошо известной геометрической конфигурацией.

Общим недостатком всех перечисленных методов, так же как и других концепций структурной и квантовой химии, является недостаточный учет сложного характера химической связи, структура которой одновременно зависит от полярности

и гибридизации. Эксперимент обычно дает только одну характеристику связи, и мы должны разделить ее на компоненты. В этом смысле концепция ЭО может рассматриваться как нулевое приближение, поскольку она в первую очередь призвана учесть только полярный характер связи. Сравнение результатов применения этого подхода с опытом покажет, насколько правомочно такое приближение, надо ли вводить следующие усложнения. В принципе, мы должны, конечно, непрерывно углубляться в природу вещей, но в практических целях — как учил еще Ньютон — не стоит вводить сложные теории, пока полностью не использованы возможности более простых представлений. Все дело в том, насколько чувствителен данный эксперимент к влиянию разных (по типу и интенсивности) факторов.

Заканчивая этот раздел, остановимся на вопросе о размерности ЭО. Отражая особенности химической связи, этот термин как и все такие же феноменологические понятия не должен иметь какую-нибудь одну физическую размерность, ибо химическое соединение атомов проявляется во множестве физических факторов — сокращении межатомных расстояний (см), появлении новых полос поглощения (см^{-1}), выделении тепла ($\text{г} \cdot \text{см}^2 \text{сек}^{-2}$) и т. д. Именно это обстоятельство и позволяет разными физическими методами исследовать одно и то же химическое явление.

Вместе с тем прочность химических связей, их энергия, могут быть приняты в качестве основной характеристики вещества, а все остальные свойства — производными характеристиками. Тогда наиболее правильным определением ЭО следует считать подход Малликена, а все другие способы — производными, причем коэффициенты линейных соотношений типа (5), (13) будут в этом случае размерными величинами.

Однако прямое назначение концепции ЭО — определение знака и примерной величины зарядов на партнерах химической связи — несколько не зависит от выбора основной шкалы и размерности ЭО, так как смысл имеют лишь модули тех величин, которые характеризуют свойство атома в молекуле к притяжению валентных электронов.

В табл. 5 приведены ЭО элементов в наиболее характерных для них валентных состояниях, полученные путем усреднения результатов всех описанных выше методов. В табл. 6 даны значения ЭО некоторых, наиболее часто встречающихся группировок элементов, радикалов

Этими значениями мы и будем пользоваться в следующих главах при изложении основных методов применения концепции электроотрицательности. Из всех многочисленных применений этого метода мы остановимся только на основных вопросах — на изучении полярности химических связей в молекулах и кристаллах, расчете и интерпретации физико-хими-

	1а	2а	3а	4а	5а	6а	7а	8а	1в	2в	3в	4в	5в	6в	7в
I															
II	Li 1,0	Be 1,6													
III	Na 0,9	Mg 1,2													
IV	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti II 1,5 IV 1,6	V III 1,6 IV 1,7 V 1,9	Cr II 1,6 III 1,7 VI 2,2	Mn II 1,6 III 1,7 IV 1,9 VII 2,3	Fe Co Ni II 1,8 1,9 1,9 III 1,9 2,0 2,0	Cu I 1,8 II 2,0	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,9
V	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr II 1,4 IV 1,5	Nb III 1,6 V 1,8	Mo IV 1,8 VI 2,1	Tc V 1,9 VII 2,2	Ru Rh Pd II 2,0 2,0 2,1 IV 2,1 2,1 2,2 VI 2,2 2,2 2,3	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn II 1,8 IV 2,0	Sb III 1,9 V 2,2	Te 2,3	I 2,6
VI	Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,2	Hf II 1,3 IV 1,5	Ta III 1,5 V 1,7	W IV 1,8 VI 2,1	Re V 1,9 VII 2,2	Os Ir Pt II 2,0 2,1 2,1 IV 2,1 2,2 2,2 VI 2,3 2,3 2,4	Au I 2,0 III 2,3	Hg 1,8	Tl I 1,4 III 1,9	Pb II 1,9 IV 2,1	Bi III 2,0 V 2,2	Po 2,2	At 2,3
VII	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1												
Актиноиды				Th IV 1,3	Pa IV 1,3 V 1,5	U IV 1,4 V 1,6 VI 1,8	Np IV 1,4 V 1,6 VI 1,8								

Электроотрицательности радикалов

Радикал	X	Радикал	X	Радикал	X
CF ₃	3,1	NF ₂	3,4	OH	3,5
CCl ₃	2,8	NC	3,3	BO ₃	3,4
CBг ₃	2,7	CN	3,3	PO ₃	3,4
Cl ₃	2,6	NO ₂	3,2	SO ₃	3,5
CH ₃	2,5	N ₃	3,2	CO ₃	3,6
C ₂ H ₅	2,6	NCS	3,1	NO ₃	3,8
C ₆ H ₅	2,8	SCN	2,8	PO ₄	3,6
CH = CH ₂	2,9	NH ₂	3,0	SO ₄	3,7
C ≡ CH	3,3	PH ₂	2,2	ClO ₄	3,9

ческих свойств неорганических веществ и на проблеме взаимного влияния атомов.

ПОЛЯРНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ

Основное назначение метода ЭО заключается в определении знака и величины заряда на атомах, появляющегося в результате их химического соединения. Очевидно, что в связи А — В произойдет перенос отрицательного заряда от атома А к В в случае, если $X_A < X_B$. Однако какова будет величина этого заряда, или, другими словами, какова будет ионность связи А — В, не известно.

Наиболее естественным, казалось бы, методом определения полярности связи в молекулах является измерение дипольных моментов (μ), поскольку

$$\mu = e^* \cdot r, \quad (18)$$

где e^* — заряд атома, r — длина диполя. Отсюда, зная межатомные расстояния (r), сразу можно определить эффективный заряд на атоме и по отклонению его от целочисленного (формального) заряда — найти степень ковалентности связи. Кажется очевидным, что чем больше будет разница ЭО партнеров химической связи, тем выше будет значение e^* . Именно такая зависимость и была установлена Смэллвудом (1932 г.), а затем Мэлоном (1933 г.).

На основании уравнения (18) Полинг смог определить значение e^* для галогеноводородов и по ним установить аналитическую зависимость между ЭО и степенью ионности связи $i \left(i = \frac{e^*}{e} \right)$:

$$i = 1 - e^{-a\Delta X^2}, \quad (19)$$

где значение a первоначально полагалось равным 0,25, а после уточнения дипольного момента HF — 0,18.

Однако впоследствии выяснилось, что в большинстве случаев из дипольных моментов нельзя непосредственно вычислять заряды атомов.

Причина заключается в сложности самого понятия дипольного момента связи.

Дипольный момент вообще говоря показывает, насколько раздвинуты центры тяжести отрицательного и положительного зарядов в связи. Другими словами, μ есть мера асимметрии электронной плотности партнеров химической связи. Однако как асимметрия может возникнуть? Во-первых, от переноса заряда от одного атома к другому вследствие различия их ЭО; этот член можно обозначить μ_i . Во-вторых, асимметрия будет наблюдаться при сочетании двух атомов с разными атомными номерами и объемами, т. е. с разными электронными плотностями, без всякого переноса заряда (чисто ковалентная связь); этот член можно обозначить μ_c . В-третьих, асимметричным электронное облако будет даже в отдельных атомах благодаря гибридизации их орбит; эта компонента общего дипольного момента обозначается как μ_h . Наконец, изолированные электронные пары, не принимающие участия в образовании химической связи, также влияют на молекулярные орбиты, изменяя их форму и электронную плотность; этот вклад в дипольный момент обозначим через μ_e . Таким образом, измеряемый на опыте дипольный момент есть результат совместного действия по крайней мере четырех факторов:

$$\mu = \mu_i + \mu_c + \mu_h + \mu_e, \quad (20)$$

Важность компонентов μ видна из такого (правда, исключительного) примера: дипольный момент LiH (6,04 D) на 90% обусловлен гибридизацией ковалентных структур.

Естественно, что молекулы галогенородов, использованные для вывода формулы (19), подверглись специальному анализу в ряде работ с целью определения степени корректности этой зависимости. Если расчет из дипольных моментов HF, HCl, HBr и HI дал заряды на атомах водорода 0,42, 0,17, 0,11 и 0,05e, то средние цифры по данным 10 независимых методов дали соответственно 0,38, 0,20, 0,15 и 0,08 e, что можно считать вполне удовлетворительным согласием. Причина заключается в том, что, к счастью, μ_c и μ_h имеют противоположные знаки, роль же μ_e оказалась невелика.

Этот факт кажется почти невероятным — из тысяч молекул Полинг выбрал четыре, для которых уравнение (18) оказа-

лось справедливым. Однако такая интуиция вообще характерна для Полинга, творчеством которого автор не перестает восхищаться...

Следующим наиболее популярным методом определения ионности связи в молекулах является радиоволновая спектроскопия, однако здесь, как и в случае дипольных моментов, наблюдаемые на опыте эффекты зависят не только от ионности, но и от гибридизации связей; поэтому требуются дополнительные допущения, которые собственно и определяют качество конечных результатов.

Наиболее надежным в настоящее время экспериментальным методом изучения полярности связи в молекулах является рентгеновская спектроскопия. Согласно этому методу [19] ионность связи в молекулах CS_2 , GeH_4 , H_2S , GeBr_4 , HCl и ZnBr_2 соответственно равна 0, 5, 5, 17, 20 и 25%, в то время как метод Полинга дает соответственно 0, 2, 5, 15, 17, 27%, т. е. имеет место достаточно хорошее согласие.

Мы не будем останавливаться на других примерах согласования результатов метода ЭО с экспериментальными данными, а подчеркнем лишь основной вывод: метод Полинга позволяет правильно оценивать полярность связи в простых молекулах. В табл. 7 дана численная зависимость i от ΔX , по которой можно непосредственно рассчитывать ионность связи в бинарных молекулах.

Таблица 7

Зависимость ионности связей (%) от ЭО

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

В случае трехатомных молекул расчет степени ионности связей методом ЭО несколько усложняется. Предположим, что мы хотим рассчитать i для молекулы BeF_2 . Разность $\Delta X_{\text{BeF}} = 2,4$, что соответствует ионности связи, равной 64%. Однако как только первый атом фтора присоединится к Be, на нем появится заряд +0,64. Известно, что появление положительного заряда повышает ЭО атома, причем +1 дает увеличение X на 0,4. Следовательно, после присоединения одного фтора X_{Be} станет равной $1,6 + 0,26 = 1,86$, и следующий атом фтора будет иметь ионность, соответствующую $\Delta X = 2,14$, т. е. 56%. Поскольку фактически обе связи в молекуле BeF_2 экви-

валентны, мы должны усреднить оба значения i . В таком случае окончательно получаем: $i_{\text{BeF}_2} = 60\%$.

Ионность молекул типа AB_n следует считать по схеме $A+B$, $AB+B$, ... $AB_{n-1}+B$ и для каждого акта присоединения определять новую степень ионности, суммировать положительный заряд на «катионе» (или отрицательный — на «анионе»), вычислять новую ЭО «катиона» (или «аниона») и находить степень ионности для следующей связи и т. д. Поскольку такие расчеты требуют известного навыка, мы продолжали соответствующие вычисления для наиболее распространенных галогенидов и халькогенидов большинства элементов периодической системы, которые приведены в приложении [9]. Эти данные имеют, конечно, сугубо ориентировочный характер и могут быть полезны лишь для оценочных расчетов и сопоставлений.

Описанный метод расчета степени ионности связи в многоатомных однородных молекулах может быть распространен и на молекулы, содержащие атомы разного сорта. Возьмем для примера галогензамещенные метаны, именно—фторпроизводные.

В молекуле CH_4 атом углерода будет иметь небольшой отрицательный заряд, а водорода — положительный ($i_{\text{C-H}} = 5\%$). Следовательно, ЭО углерода в этой молекуле будет равна 2,52 (2,60—0,2×0,4). Замещение одного атома водорода на фтор, т. е. образование молекулы CH_3F , можно рассматривать как взаимодействие радикала CH_3 и F: ЭО углерода в радикале будет равна 2,54 и $\Delta X_{\text{CH}_3, \text{-F}} = 1,46$. Отсюда $i_{\text{C-F}} = 34\%$.

Рассмотрим присоединение второго атома фтора к радикалу CH_2F . X_{C} в этом случае равна 2,70 и ионность 2-й связи C—F будет 29%. В радикале CHF_2 аналогичным образом получаем $i_{\text{C-F}} = 25\%$, и в молекуле CF_4 4-я связь C—F будет иметь ионность 21%. Поскольку в действительности все связи C—F в молекуле CF_4 и радикалах типа $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ одинаковы, мы должны усреднить значения степеней ионности и тогда получаем следующую картину: CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4 ; $i_{\text{C-F}} = 0, 34, 31, 29, 27\%$; $e_{\text{C}}^* = 0,20, +0,19, +0,53, +0,83, +1,08e$.

В случае хлорзамещенных метанов качественная картина получается такой же, хотя по абсолютной величине заряды на атомах, конечно, будут меньше — из-за меньшей разности ЭО углерода и хлора по сравнению со фтором: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 ; $i_{\text{C-Cl}} = 8, 7,7, 6\%$; $e_{\text{C}} = 0,07, +0,05, +0,16, +0,26e$.

Таким образом, по мере замещения атомов водорода в метане на галоген будет происходить уменьшение отрицательных зарядов на атомах галогенов и увеличение положительного заряда на атоме углерода, т. е. в этом ряду энергия отрыва электрона от атомов галогена и углерода должна расти.

Эта закономерность недавно была обнаружена экспериментально при изучении рентгеновских спектров эмиссии галогензамещенных метанов [20]. Наиболее полно был изучен ряд хлорпроизводных, данные по которым приводятся ниже (энергии отрыва κ - и α -электронов даны в эв):

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
C	275,7	276,1	277,0	277,8	180,6
Cl	—	182,0	181,6	181,3	180,6

Аналогичные зависимости были установлены и при радиоспектроскопическом изучении галогензамещенных метанов. Хотя абсолютные цифры здесь, как уже говорилось, не являются безупречными, относительный порядок величин безусловно правилен. Так, ионность связи углерод — галоген C — Г в молекулах типа $\text{CH}_3\text{Г}$, $\text{CH}_2\text{Г}_2$, CHГ_3 и CГ_4 соответственно равна: для Г = Cl 38, 33, 26, 18%; для Г = Br 30, 24, 16,9%; для Г = I 22, 14, 3% [21].

Отмеченные изменения ионности в молекулах с разнородными лигандами приводят и к закономерному изменению длин соответствующих связей; при повышении ионности, как правило, увеличивается и межатомное расстояние, что, в свою очередь, должно приводить к уменьшению частоты валентных колебаний атомов (см. подробнее в [22]). С этих позиций можно понять и причину переменного знака в уравнениях типа (5).

В самом деле, если в системе A — M — B электроотрицательность $X_M > X_A$, то замещение атома B на все более электроотрицательные радикалы будет приводить к повышению эффективной ЭО атома M, увеличению разницы $\Delta X = X_M - X_A$ и как следствие — к уменьшению частоты валентного колебания ν_{MA} . В случае $X_M < X_A$ увеличение ЭО варьируемых атомов B будет приводить к уменьшению $\Delta X = X_M - X_A$ и увеличению ν_{MA} .

Для подтверждения высказанных соображений укажем на эмпирически найденные [23] закономерности в изменениях частот колебаний одинаковых связей в молекулах разного состава, которые имеют вид $\nu_{R_n-MA} = \nu_{MA}^0 - a \sum_n X_R$, когда $X_M > X_A$ ($MA = \text{OH}, \text{CH}_2$) и $\nu_{R_n-MA} = \nu_{MA}^0 + b \sum_n X_R$, когда $X_M < X_A$ ($MA = \text{CO}, \text{PF}, \text{PO}, \text{SiC}$).

На положение частот колебаний ν_{MA} безусловно несколько влияет изменение массы радикалов, связанных с атомом M, однако эффект масс в данном случае не носит определяющего характера и его учет не изменяет качественный вид описанных закономерностей.

Таким образом, с помощью концепции ЭО методом Полинга можно достаточно надежно определять полярность химических связей в молекулах и интерпретировать их физические свойства.

В заключение этого раздела укажем еще на один метод определения ионности связи в молекулах, на метод выравнивания ЭО. По существу, он вытекает из идеи Поллинга о зависимости ЭО атома от заряда его ядра. В самом деле, когда образуется полярная связь $A^+ - B^-$, X_A будет расти, а X_B — падать, в результате чего ЭО партнеров связи будут сближаться. В равновесном состоянии электронная пара (центр тяжести валентного электронного облака) установится на таком расстоянии от ядер атомов А и В, что ее притяжение с обеих сторон сравняется. Последнее и означает, что $X_A = X_B$. Впервые идею о выравнивании ЭО атомов при образовании химических связей высказал Сандерсен [24], некоторые дополнения и уточнения его метода были сделаны автором [25]. В последнее время эта идея была распространена на ОЭО, т. е. предполагается, что выравнивание ЭО происходит в рамках связывающей молекулярной орбитали. Квантовомеханическое рассмотрение этого вопроса показало, что выравнивание ЭО эквивалентно минимизации энергии химической связи и поэтому может быть положено в основу вычисления ее полярности. Конкретные расчеты методом выравнивания ОЭО показали удовлетворительное согласие с другими квантовохимическими способами определения степени ионности связи в молекулах.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Прежде всего — почему вообще возникает такой вопрос, почему надо знать эффективные заряды атомов в кристаллах, а не достаточно классических ионных представлений? Или наоборот, почему нельзя пользоваться таким же подходом, как в случае молекул? Чем, наконец, с точки зрения теории химической связи отличается кристалл от молекулы?

В этой главе, как и в дальнейшем изложении, мы будем пользоваться термином «кристалл» для обозначения только таких твердых тел, в которых все атомы соединены между собой в бесконечные ряды нормальными химическими связями. В этом случае мы не можем выделить в кристаллическом пространстве близкую группировку атомов, геометрически удаленную от своих соседей и имеющую тот же химический состав, что и все соединение в целом, т. е. молекулу.

Таким образом, в координационных кристаллах нет молекул и, следовательно, главное отличие такого кристалла от молекулы заключается в превышении координационного числа над валентностью центрального атома:

$$KЧ_{\text{м}} > Z_{\text{м}}.$$

(22)

Конечно, можно подобрать исключения, противоречащие выражению (22), — например, кварц, где $KЧ = Z$ — однако в большинстве случаев это условие выполняется.

Отсюда сразу вытекает, что одно и то же количество валентных электронов атома M должно распределяться между большим, чем в молекуле такого же состава, числом атомов A . Тогда становится очевидным, что ковалентность связей $M - A$ в кристаллах будет меньше, чем в соответствующих молекулах, а ионность — наоборот выше.

Вот почему «молекулярный» подход не годится для рассмотрения электронного строения полярных координационных кристаллов.

Но может быть, следует все-таки трактовать такие кристаллы с ионных позиций, в духе теории Косселя? Нет, и теория и опыт показывают, что и этот подход тоже неправилен.

Все «эмпирические» аргументы в пользу ионных представлений, — такие, как успешное использование понятий и величин ионных радиусов и рефракций, энергий кристаллических решеток и т. п., — не могут служить объективным доказательством, так как сами они вычислены из опытных данных при допущении чисто ионных связей в рассматриваемом соединении.

Принципиальную невозможность «мирного сосуществования» чистых ионов в кристаллическом пространстве можно показать следующим простым образом.

Рассмотрим для примера кристалл $NaCl$. Эффективный заряд ядра иона натрия, вычисленный по правилам Слэтера, равен 6,85, а ионный радиус натрия — 0,98 Å. Следовательно, энергия взаимодействия электрона, находящегося на границе иона натрия, с ядром этого иона будет: $E_{Na^+} = \frac{6,85}{0,98} = 7,0$ относительных единиц. Для иона хлора $Z^* = 5,75$, а ионный радиус — 1,81 Å. Отсюда $E_{Cl^-} = 3,2$ тех же единиц. Сравнение E_{Na^+} и E_{Cl^-} показывает, что при контакте ионов Na^+ и Cl^- должен происходить переход части электронов от аниона к катиону, т. е. происходить уменьшение формального, ионного заряда до некоторого эффективного значения.

Насколько далеко зайдет смещение электронного облака хлор-иона в сторону Na^+ ? Очевидно, что перенос заряда не может продолжаться долго, так как при появлении 3s-оболочки у атома натрия условия экранировки его ядра резко изменятся и Z_{Na}^* станет равным 2,20 (вместо 6,85), тогда как при потере электрона ионом хлора его эффективный заряд будет увеличиваться от 5,75 до 6,10. Такой разный характер изменения эффективных зарядов ядер катиона и аниона приводит к быстрому падению E_{Na} и медленному росту E_{Cl} . В результате уравнивание энергий притяжения граничного электро-

на, т. е. $E_{\text{Na}} = E_{\text{Cl}}$, наступит при незначительном отличии зарядов атомов натрия и хлора от единицы.

Это утверждение согласуется с множеством теоретических расчетов и экспериментальных данных. Конкретные примеры будут приведены ниже, а пока рассмотрим, какие же методы количественного определения эффективных зарядов атомов в кристаллах существуют в настоящее время? Другими словами: на каких физических свойствах величины зарядов будут сказываться сильнее всего?

Наиболее простым, хотя и весьма приближенным, приемом нахождения эффективных зарядов атомов может служить использование термохимических данных — значений энергий химических связей в кристаллах.

Совершенно очевидно, что появление на атомах эффективных зарядов приводит к появлению «ионной добавки» в энергии связи — и тем больше, чем больше величина зарядов. Представляя полярную связь как суперпозицию ковалентной и ионной компонент, можно выделить последнюю и по известным межатомным расстояниям рассчитать эффективные заряды атомов в ряде простых кристаллических веществ. В табл. 8 приводятся полученные, таким образом, величины i (в %).

Приведенные значения $i_{\text{крист}}$ прежде всего показывают, что ни в одном кристаллическом соединении химическая связь не является чисто ионной, даже в таких «ионных кристаллах», как щелочные галогениды. Вторым вывод, который можно сделать из рассмотрения табл. 8, состоит в наличии определенной симбатности между изменениями степени ионности связи и разницы ЭО соединяющихся атомов.

Таблица 8

Ионность связи по термохимическим данным

Кристалл	i	Кристалл	i	Кристалл	i
LiF	94	MgO	74	GaP	27
NaF	97	MgS	58	GaAs	22
NaCl	90	CaO	81	GaSb	16
NaBr	86	SrO	80	Na ₂ S	62
NaI	82	ZnO	60	K ₂ S	65
KCl	98	ZnS	42	CuS	54
KBr	96	CdS	36	MgF ₂	89
KI	92	MnS	43	MgCl ₂	75
RbCl	99	FeS	30	MgBr ₂	70
RbBr	98	CcS	28	AlF ₃	82
RbI	93	InP	25	AlCl ₃	62
CuCl	45	InAs	21	Al ₂ S ₃	45
CuBr	42	InSb	15	Al ₂ Se ₃	41

Появление и рост эффективных зарядов на атомах должны приводить не только к увеличению энергии связи, но и к изменению энергии отрыва электрона от каждого атома, например от его внутренних орбит. Исследованием энергетических условий прототирования таких электронов занимается рентгеновская спектроскопия. По рентгеновским спектрам поглощения или испускания удается определять энергии отрыва электронов с разных уровней, и на этой основе исследователи пытаются воссоздать первоначальную картину распределения электронной плотности.

Однако получить объективную количественную информацию из рентгеновских спектров трудно. В настоящее время спектроскописты для получения численных значений вынуждены проводить либо квантовохимические расчеты (со всеми допущениями и приближениями, которые в них содержатся), либо для каких-то реперных веществ постулировать определенные величины эффективных зарядов атомов, а также пользоваться для этих целей данными других методов.

В этом случае достоверность получаемых результатов определяется качеством физической модели, положенной в основу расчета, или способностью преодолеть математические трудности квантовомеханических вычислений. В итоге в зависимости от способа обработки опытных данных для одних и тех же веществ могут получаться разные величины эффективных зарядов, а иногда — даже разные знаки зарядов.

Наиболее удачный выход из этого положения заключается в комбинировании разных физических методов при изучении одного и того же вещества.

В случае кристаллических солей железа плодотворным оказалось сочетание метода рентгеновской спектроскопии и эффекта Мессбауэра. Приведем полученные таким совместным путем величины эффективных зарядов, пересчитанные на степень ионности связи: FeF_2 86, FeF_3 57, Fe_2O_3 53, FeS 34 и FeCl_3 30%. Величины, как нетрудно видеть, более или менее закономерно изменяются в зависимости от ЭО партнеров химической связи.

Рассмотрим теперь другой спектроскопический метод определения эффективных зарядов атомов — метод Сцигетти.

Определение зарядов в этом методе основано на сопоставлении диэлектрической проницаемости, ϵ , и показателя преломления в квадрате n^2 . Если первая величина определяется растяжением заряженных атомов в кристалле и электронов внутри каждого атома, то вторая — только смещением электронного облака атома в электрическом поле. Поэтому разность $\epsilon - n^2$ зависит только от зарядов на атомах, т. е. от ионности связи.

Результаты применения метода Сцигетти, выраженные в долях электрона, приведены в табл. 9. Все значения даны

для комнатной температуры, в случае разброса результатов разных авторов в таблице даны усредненные значения с точностью до 0,1e.

Таблица 9
Ионность связи в кристаллах, по Сцигети

Кристалл	$e^*/2$	Кристалл	$e^*/2$	Кристалл	$e^*/2$
LiF	0,83	AgBr	0,66	GaP	0,19
LiCl	0,72	AgI	0,70	GaAs	0,14
LiBr	0,68	TiCl	0,88	GaSb	0,10
LiI	0,55	TlBr	0,84	InP	0,22
NaF	0,94	TlI	0,83	InAs	0,19
NaCl	0,74	BeO	0,6	InSb	0,11
NaBr	0,71	MgO	0,7	CaF ₂	0,82
NaI	0,70	CaO	0,7	SrF ₂	0,85
KF	0,96	SrO	0,7	BaF ₂	0,87
KCl	0,79	BaO	0,7	CdF ₂	0,80
KBr	0,77	ZnO	0,6	PbF ₂	0,87
KI	0,70	ZnS	0,5	SiO ₂	0,37
RbF	0,93	ZnSe	0,4	GeO ₂ (4)	0,52
RbCl	0,87	ZnTe	0,3	GeO ₂ (6)	0,75
RbBr	0,82	CdO	0,5	SnO ₂	0,5
RbI	0,81	CdS	0,4	TiO ₂	0,56
CsF	0,88	MnS(4)	0,35	ThO ₂	0,60
CsCl	0,87	MnS(6)	0,45	UO ₂	0,58
CsBr	0,81	PbO	0,57	Mg ₂ Si	0,30
CsI	0,74	PbS	0,35	Mg ₂ Ge	0,30
CuCl	0,98	BN	0,38	LnF ₃	0,8
CuBr	0,96	BP	0,25	LnOF	0,7
CuI	0,91	AlN	0,40	Ln ₂ O ₃	0,6
AgCl	0,69	AlSb	0,16	Ln ₂ S ₃	0,5

Приведенные в таблице данные позволяют сделать ряд важных выводов. Во-первых, действительно увеличение разности ЭО атомов сопровождается повышением ионности связи и, во-вторых, увеличение КЧ — при прочих равных условиях, например, в полиморфных модификациях MnS, HgS и GeO₂ — также приводит к увеличению эффективных зарядов на атомах.

Эти факты позволяют разработать методику расчета степеней ионности связи в координационных кристаллах с помощью значений ЭО атомов и их КЧ.

Рассмотрим мысленно процесс перехода газообразной молекулы NaCl в кристаллическое состояние. Поскольку в кристалле NaCl КЧ = 6, а атомы натрия и хлора — одновалентны, мы можем предположить, что в координационном многограннике тоже будет существовать только одна нормальная связь Na — Cl, а взаимодействие между Na⁺ и остальными 5Cl⁻ может быть только электростатического типа. Поскольку все атомы хлора и натрия в координационном многограннике

NaCl эквивалентны, очевидно, что нормальная химическая связь должна осциллировать между всеми положениями, т. е. облако валентных электронов должно быть равномерно «размазано» между всеми шестью атомами Na или Cl.

Таким образом, в 1-м приближении степень ковалентности связи в случае кристалла NaCl должна быть в 6 раз меньше, чем у молекулы такого же состава. Исходя из такого предположения, Сумбаев [26] получил хорошее соответствие между значениями ионности связи и экспериментальными, рентгено-спектральными характеристиками кристаллов. Однако фактически к этой «молекулярной» ковалентности связи добавляется еще определенная часть электронной плотности от анионов, деформированных катионом (см. стр. 23). В случае кристаллов с большими КЧ поляризационная добавка к нормальной ковалентности связи может оказаться очень существенной. Так, квантовомеханическими расчетами на примере кристаллов щелочных галогенидов было показано, что такая добавка составляет от 50 до 80% общей величины эффективного заряда атома.

При подсчете суммарной электронной плотности в кристаллическом пространстве поляризационную компоненту связи, т. е. полярность остальных пяти связей Na—Cl в координационном многограннике, мы будем называть «электростатической» ионностью связи, $i_{\text{элстат}}$.

Очевидно, что $i_{\text{элстат}}$ в том же случае кристалла NaCl будет определяться конкуренцией двух факторов — притяжением электронов атомом натрия, которое можно считать пропорциональным его ЭО (X), и противодействию отдачи электронов атомом хлора, которое пропорционально его потенциалу ионизации в валентном состоянии (I).

Таким образом, предположим, что

$$i_{\text{элстат}} = \frac{I_{\text{Cl}} - X_{\text{Na}}}{I_{\text{Cl}} + X_{\text{Na}}} \quad (26)$$

Тогда усредненная, результирующая степень ионности в кристалле NaCl будет, очевидно, равна

$$i_{\text{крист}} = \frac{i_{\text{мол}} + 5i_{\text{элстат}}}{6} \quad (27)$$

а в общем случае кристаллов типа АВ, состоящих из одновалентных атомов,

$$i_{\text{крист}} = \frac{i_{\text{мол}} + (\text{КЧ} - 1)i_{\text{элстат}}}{\text{КЧ}} \quad (28)$$

или в случае поливалентных атомов

$$i_{\text{крист}} = \frac{Zi_{\text{мол}} + (\text{КЧ} - Z)i_{\text{элстат}}}{\text{КЧ}} \quad (29)$$

По уравнению (29) и были рассчитаны нами значения степеней ионности связи ряда кристаллов, которые ниже будут сопоставлены с эмпирическими значениями эффективных зарядов атомов. При расчете по ур. (26) были использованы следующие величины потенциалов ионизации для валентных состояний: F 20,9; Cl 15,0; Br 13,1; I 12,7; O 17,3; S 12,4; Se 11,7; Te 11,0; N 13,9; P 10,7; As 9,4; и Sb 8,75 эв.

Значения $i_{\text{крист}}$ для кристаллов типа АВ и АВ₂ табулированы ниже — последовательно для КЧ, равных 4, 6 и 8 (за недостатком места мы не приводим значения ионности связи для соединений другого состава, но читатель легко может вычислить их сам по описанной выше процедуре).

Таблица 10

Ионность связи в кристаллах типа ZnS; КЧ = 4

Катион \ Анион	F	Cl	Br	I
NH ₄	91	83	80	77
Cu	78	66	63	60
Катион \ Анион	O	S	Se	Fe
Be	65	48	46	43
Zn	65	48	46	43
Cd	63	46	44	41
Hg	61	44	42	40
Mn	65	48	46	43
Катион \ Анион	N	P	As	Sb
B	34	18	17	—
Al	44	25	23	20
Ga	41	23	21	18
In	39	21	19	17

Структуры некоторых веществ, указанных в табл. 10—15, в настоящее время не известны, однако мы привели соответствующие данные, учитывая быстрый прогресс в реализации новых фазовых переходов.

Сопоставление этих таблиц с экспериментальными значениями (по Сцигети) степеней ионности связей атомов в кристаллах показывает, что среднее расхождение составляет менее 10%. Таким образом, использование ЭО атомов и зна-

Таблица II

Ионность связи в кристаллах типа NaCl , NiAs ; КЧ-6

Катион \ Анион	F	Cl	Br	I
Li	89	82	80	77
Na	90	84	81	79
K	92	85	82	81
Rb	92	85	82	81
Cs	93	86	83	82
NH_4	92	85	82	81
Tl	84	76	73	71
Ag	78	69	66	64

Катион \ Анион	O	S	Se	Te
Mg	78	65	64	61*
Ca	82	69	68	65
Sr	82	69	68	65
Ba	83	71	70	67
Cd	69	56	55	52
Ti	73	60	58	55
Sn	68	55	52	50
Pb	66	52	51	49
Cr	71	58	56	54
Mn	71	58	56	54
Fe	68	55	52	50
Co	66	52	51	49
Ni	66	52	51	49
La	76	65	64	61
Th	77	64	62	59
Pa	77	64	62	59
U	75	62	60	57

Катион \ Анион	N	P	As	Sb
Sc	62	47	45	42
Y	64	50	47	43
La	64	50	47	43
Th	62	47	45	42
U	60	46	42	40
Ti	58	43	40	38
Zr	60	46	42	40
Cr	54	40	37	35
Mn	54	40	37	35
Fe	50	36	34	—
Co	48	35	33	—
Ni	48	35	33	—

* 52% для структуры типа ZnS .

Таблица 12

Ионность связи в кристаллах типа CsCl; КЧ-8

Анион \ Катион	Cl	Br	I
NH ₄	86	84	82
Rb	86	84	82
Cs	88	86	84
Tl	78	75	73

Таблица 13

Ионность связи в кристаллах типа CuCl₂, SiO₂, PdCl₂; КЧ-4

Анион \ Катион	F	Cl	Br	I
Cu	65	49	45	41
Be	73	57	52	49
Pd	63	47	42	39
Pt	63	47	42	39

Анион \ Катион	O	S	Se	Te
Si	34	10	8	5
Ge	31	8	6	3

Таблица 14

Ионность связи в кристаллах типа TiO₂, CdCl₂, CdI₂; КЧ-6

Анион \ Катион	F	Cl	Br	I
Cu	71	58	55	52
Mg	83	71	68	65
Ca	86	75	72	69
Zn	77	65	61	58
Cd	76	63	59	56
Ti	79	67	63	60
V	79	67	63	60
Cr	77	65	61	58
Mn	77	65	61	58
Fe	74	62	58	55
Co	72	60	56	53
Ni	72	60	56	53

Катион \ Анион	O	S	Se	Te
Ti	55	38	35	32
Zr	57	39	38	33
Hf	57	39	38	33
Si	49	31	29	25
Ge	47	29	28	25
Sn	47	29	28	25
Pb	45	28	27	24
Nb	54	35	33	30
Ta	55	38	35	32
Mn	49	31	29	25
Pt	43	27	25	23

Таблица 15

Ионность связи в кристаллах флюорита: KЧ-8

AB ₂	<i>i</i>	A ₂ B	<i>i</i>
CaF ₂	87	Li ₂ O	82
SrF ₂	87	Li ₂ S	73
SrCl ₂	78	Li ₂ Se	71
BaF ₂	88	Li ₂ Te	69
BaCl ₂	80	Na ₂ O	84
CdF ₂	78	Na ₂ S	74
HgF ₂	76	Na ₂ Se	73
EuF ₂	84	Na ₂ Te	71
PbF ₂	75	K ₂ O	85
CeO ₂	70	K ₂ S	76
PrO ₂	70	K ₂ Se	75
TbO ₂	68	K ₂ Te	73
ZrO ₂	64	Rb ₂ O	85
HfO ₂	64	Rb ₂ S	76
ThO ₂	63	Rb ₂ Se	75
PdO ₂	68	Rb ₂ Te	73
UO ₂	66	Mg ₂ Si	42
NpO ₂	66	Mg ₂ Ge	42

ние атомной структуры кристаллов позволяют правильно рассчитывать эффективные заряды на атомах.

Мы не будем останавливаться на других методах теоретического и экспериментального определения зарядов на атомах, таких, как квантовая химия, радиоспектроскопия и магнитные измерения, поскольку их изложение выходит за

рамки задач, поставленных перед этой брошюрой. Укажем лишь, что среди перечисленных приемов в настоящее время нет достаточно строгих универсальных методов, дающих объективную характеристику, ибо допущения, положенные в их основу, в большинстве случаев не поддаются контролю и пока еще не могут быть достоверно учтены.

Все, о чем говорилось в настоящей главе, относилось к понятию степени ионности связи, синонимом которого мы пока считали понятие эффективного заряда атома. С точки зрения распределения электронной плотности понятие «заряд» означает, что в какой-то области атома имеется большее («отрицательный заряд») или меньшее («положительный заряд»), по сравнению с изолированным атомом, количество электронов. Поэтому принципиально важно определить ту область атомного пространства, к которой относится данная величина заряда.

Утрируя, можно сказать, что термин «заряд» без указания места вообще бессмыслен. Любой атом в любом соединении может иметь множество значений эффективных зарядов.

Возьмем, например, сульфид цинка и вооружимся тончайшим зондом, который может регистрировать величину заряда, и начнем проникать им в разные места атома цинка. Очевидно, что наш «щуп», попав в область между ядром атома и 1-й оболочкой, покажет нам $Z^* = +30$; в области между 1-й и 2-й электронными оболочками он зарегистрирует (в соответствии с правилами Слэтера) $+29,4$ и т. д. Ясно, что на периферии атома мы можем попасть в область, где заряд Zn будет равен $+2$, $+1$, 0 , а если еще «прихватим» и молекулярные орбиты, по которым к атому цинка переносятся электроны от окружающих его атомов серы, то можем обнаружить, что заряд атома цинка стал меньше нуля.

Роль нашего зонда в действительности играют разные физические свойства и методы, которыми мы определяем заряды. Некоторые свойства обусловлены главным образом атомными остовами, за другие ответственны связевые электроны. В случае квантово-химических расчетов авторы, допуская те или иные приближения, по существу, варьируют области атомного пространства, для которого они вычисляют эффективные заряды.

О каких же тогда зарядах шла речь выше? Говоря о степени ионности связи, мы подразумеваем потерю или приобретение какой-то части внешних электронов. Поэтому понятие «ионность связи» эквивалентно представлению о собственном заряде атома, т. е. об избытке или дефиците электронов, заключенных внутри его замкнутых орбит. На рис. 2 схематически изображена карта электронной плотности координатного кристалла и указана плотность, относящаяся к условному понятию «собственный заряд атома» (CЗА).

Следовательно,

$$Z^*_{\text{СЗА}} = Zi, \quad (30)$$

где Z — валентность, а i — ионность связи в долях электрона.

Именно СЗА будет определять кулоновскую часть энергии связи, отвечать за возникновение и положение полос инфракрасного поглощения, обуславливать атомную поляризацию и влиять на энергию электронной эмиссии из внутренних слоев.

Вместе с тем в процессах окисления — восстановления, т. е. в явлениях присоединения или отдачи валентных электронов, существенную роль играет распределение электронной плотности в области химической связи, в области межатомных контактов. Результат электронного взаимодействия данного атома с его ближайшими соседями из первой координационной сферы естественно назвать координационным зарядом атома (КЗА), на рис. 2 дана иллюстрация этого понятия.

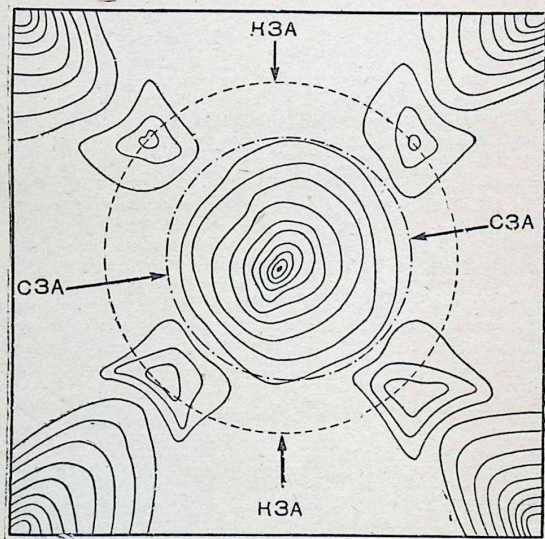


Рис. 2. Иллюстрация понятий «собственный» и «координационный» заряды атомов:

СЗА (—) относится к сфере, включающей только собственные, замкнутые орбиты атомов; КЗА (---) включает и часть электронных мостиков связи.

Возвратимся вновь к случаю кристаллического ZnS . Чему будет равен $Z^*_{\text{КЗА}}$ цинка? Поллинг предложил следующую простую схему для понимания и расчета КЗА. Атом цинка двухвалентен, следовательно, на образование соединения ZnS он отдал два электрона. Если связь в ZnS будет чисто ионной, то валентные электроны цинка полностью перейдут к атомам серы и $Z^*_{\text{КЗА}}$ цинка станет равен $+2$. Если химическая связь в ZnS будет чисто ковалентной, т. е. электронная пара на равных основаниях принадлежит обоим партнерам связи, то атом цинка получит от четырех связей с соседними атомами S четыре электрона и его $Z^*_{\text{КЗА}}$ станет равен $+2-4=-2$. На самом же деле, химическая связь в ZnS имеет промежуточный, ионно-ковалентный характер и $i = 50\%$ (табл. 9). Отсюда ясно, что в реальном случае атом цинка от каждой координационной связи получит не один, а $(1-0,50)$ электрона и $Z^*_{\text{КЗА}} = +2 - 4 \cdot 0,50 = 0$.

Таким образом, для вычисления КЗА металла в кристаллической структуре нужно знать валентность атома, его координационное число и степень ковалентности (дополнение до 1 к величине ионности) связи:

$$Z^*_{\text{КЗА}} = Z - KЧ(1 - i_{\text{крст}}). \quad (31)$$

Для подсчета КЗ на атомах неметаллов в уравнении (31) знак меняется на обратный. Если теперь применять эту формулу к молекулярным кристаллам (или вообще к молекулам), то потребуется заменить КЧ на Z, и уравнение (31) превращается в выражение (30).

Справедливость изложенного можно подтвердить сравнением рассчитанных по уравнению (31) КЗА и экспериментально определенных эффективных зарядов по методу Баринского. В методе изучается рентгеновский спектр электрона, выбитого из внутренних слоев атома и попавшего в область химической связи, в «замкнутое» пространство первой координационной сферы молекулы или кристалла. Атомный остов, потерявший электрон, приобретает положительный заряд и вся система в целом ведет себя как атом водорода, что позволяет объективно — при известных допущениях — определять эффективные заряды атомов. В табл. 16 проведено такое сопоставление, причем за подробностями расчета методом ЭО мы отсылаем к работам [27, 10]; здесь же только оговоримся, что некоторое отличие Z^* от величин, опубликованных в этих работах, обусловлено использованием потенциалов ионизации для соответствующих валентных состояний и несколько измененными значениями ЭО переходных металлов.

Как видно из таблицы, согласие расчетов с опытом вполне удовлетворительно. Если еще учесть, что точно такая же процедура обработки экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии в случае молекул приводит к близости $Z^*_{\text{рентг}}$

$Z^*_{\text{СЗА}}$ (см. стр. 24), взаимосвязь «собственных» и «координационных» зарядов может считаться доказанной.

Таблица 16

Сравнение эффективных координационных зарядов атомов

Металл	Соединение	$Z^*_{\text{рептр}}$	$Z^*_{\text{КЗА}}$
Cr	$\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,9	1,8
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1,2	1,3
	K_2CrO_4	0,1	0,9
	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	1,1—1,5	1,4
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,8	1,8
	$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	0,9	0,6
	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1,5—1,6	1,3
Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,9	1,7
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,0	0,4
	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,4—0,7	0,7
	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,7	0,8
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	1,2	0,6
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,4	0,7
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,8—1,2	0,9
Ni	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0,7	0,6
	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,0	0,8
Os	$\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$	1,5	-0,2*
	OsO_2	0,8	0,7
	K_2OsCl_6	0,8	0,2
	K_2OsO_4	0,8	0,7
	K_2OsNCl_5	0,7	0,8
	KOsO_3N	1,0	0,9

* Относительно причины расхождения величин зарядов см. [10].

Следовательно, отличие КЗА от СЗА вызвано тем, что катионы в кристаллической решетке принимают на свои незаполненные орбиты электронные пары анионов в процессе осуществления донорно-акцепторного взаимодействия. Физически это взаимодействие сводится к понижению потенциальной энергии системы за счет нейтрализации избыточных зарядов на атомах. Согласно Полингу, в стабильных молекулах и кристаллах эффективные (координационные) заряды атомов должны быть близки к нулю и не превышать ± 1 ; это утверждение получило название принципа электронейтральности. В дальнейшем он был подтвержден экспериментально.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Описанные выше методы определения степеней ионности связей в кристаллических веществах относятся к простым соединениям, состоящим из однородных лигандов. В случае наличия в формульной единице вещества разнородных связей, т. е. одновременного соединения какого-либо атома с атомами разного сорта, появляются дополнительные особенности в распределении электронной плотности.

Особенности сводятся к конкуренции в притяжении валентных электронов от одного атома двумя разными партнерами, или одним атомом от двух разных партнеров химической связи. В разделе, посвященном молекулам, мы уже говорили об этом, здесь только подчеркнем, что и в кристаллах действует то же правило — в случае образования разнородных связей (в системах A_1-M-A_2 или M_1-A-M_2 , где $M_{1,2}$ — металлы, $A_{1,2}$ — неметаллы) их ионности находятся в обратно пропорциональной зависимости: чем выше поляризуемость одной такой связи, тем более ковалентна будет конкурирующая связь.

Сформулированное правило вытекает, по существу, из принципа Паули, из постоянной емкости электронных орбит, что и отражается в насыщаемости ЭО атома.

В табл. 17 приведены некоторые примеры закономерного изменения длин связей между элементами формульной единицы по мере уменьшения ЭО варьируемого атома, которые иллюстрируют высказанное положение. Цифры в этой таблице характеризуют длины связей между первыми двумя атомами в данной записи формулы химического соединения.

Таблица 17

Длины связей в солях со смешанными анионами

MAB	r_{M-A}	$M_k A_l B_m$	r_{M-A}	MAB	r_{M-A}
PbFCl	2,52	Nb ₃ O ₇ F	1,94	CaHCl	2,16
PbFBr	2,56	Nb ₃ O ₇ Cl	1,99	CaHBr	2,22
				CaHI	2,49
PbClCl	2,98	NbPS	2,58	ThAsS	2,46
PbClBr	3,00	NbPSe	2,63	ThAsSe	2,50
PbClI	3,03			ThAsTe	2,61
PbBrCl	3,47	BiOF	2,27		
PbBrBr	3,65	BiCCl	2,31	UOS	2,34
		BiOBr	2,32	UOSe	2,36
ZrNBr	2,79	BiOI	2,33	UOTe	2,41
ZrNI	2,81				

MAB	r_{M-A}	$M_k A_l B_m$	r_{M-A}	MAB	r_{M-A}
ZrSiO	2,77	Hg ₃ Cl ₂ O ₂	2,84	UAsS	2,38
ZrSiS	2,82	Hg ₃ Cl ₂ S ₂	2,87	UAsSe	2,45
ZrSiSe	2,83	Hg ₃ Cl ₂ Se ₂	2,90	UAsTe	2,56
ZrSiTe	2,87	Hg ₃ Cl ₂ Te ₂	2,99		
VOCl	2,00	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	1,93	USbS	2,42
VOBr	2,02	Cu ₂ (OH) ₃ Br	1,97	USbSe	2,53
		Cu ₂ (OH) ₃ I	2,02	USbTe	2,65

Следует заметить, что длина связи при увеличении ее ионности не всегда изменяется монотонно и поэтому вполне возможны случаи нарушения отмеченной закономерности.

Спектры ИК-поглощения кристаллических соединений МАВ со смешанными анионами обнаруживают закономерное уменьшение частот валентных колебаний М—А по мере уменьшения ЭО варьруемого атома В из-за роста ионности связи i_{M-A} (табл. 18).

Таблица 18

Частоты колебаний атомов в солях со смешанными анионами

$M_k A_l B_m$	ν_{M-A}	$M_k A_l B_m$	ν_{M-A}	$M_k A_l B_m$	ν_{M-A}
CuClCl	295	[SnCl ₂ Cl ₂ Cl ₂] ²⁻	291	M ₆ O ₂ F ₂	987
CuClBr	292	[SnCl ₂ Cl ₂ Br ₂] ²⁻	290	M ₆ O ₂ Cl ₂	972
CuClI	283	[SnCl ₂ Cl ₂ I ₂] ²⁻	278	M ₆ O ₂ Br ₂	969
		[SnCl ₂ Br ₂ Br ₂] ²⁻	276	M ₆ O ₂ I ₂	950
		[SnCl ₂ I ₂ I ₂] ²⁻	261		
AuClClCl	370, 357			WOCl ₄	880
AuClClBr	367, 355	[TiCl ₄ Cl ₂] ²⁻	316	WOCl ₃ Br	860
AuClBrBr	354	[TiCl ₄ Br ₂] ²⁻	312	WCl ₂ Br ₂	852
AuClClI	342	[TiCl ₄ I ₂] ²⁻	280	WOBr ₄	840
AuClI	322				
Hg ₃ S ₂ F ₂	347	BiOCl	528 285	ThOCl ₂	571 540 481
Hg ₃ S ₂ Cl ₂	335	BiOBr	520 265	ThOBr ₃	543 529 479
Hg ₃ S ₂ Br ₂	324	BiCl	487 249	ThOI ₂	500 444
Hg ₃ S ₂ I ₂	316				
[TlBrCl ₃] ⁻	204	VOF ₃	1058	PaOCl ₂	555 523 471
[TlBrBr ₃] ⁻	185	VOC ₃	1035	PaOBr ₂	546 518 470
		VOBr ₃	1025	PaOI ₂	459 434
[TlCl ₃] ⁻	164	NbOCl ₃	999	ReOCl ₄	1023
[TlI ₃] ⁻	135	NbOBr ₃	994	ReOBr ₄	1001
		NbOI ₃	986		
SnOCl ₂	558			[RuNOCl ₅] ²⁻	586
SnOBr ₂	549	CrO ₂ F ₂	1011	[RuNOBr ₅] ²⁻	575
SnOI ₂	532	CrO ₂ Cl ₂	989	[RuNOI ₅] ²⁻	551

Рассмотренный материал по геометрии в спектроскопии кристаллов со смешанными анионами показывает, что максимальное различие в ионностях связей имеет место в случае наибольшей разницы ЭО анионов. Поскольку увеличение ионности сопровождается быстрым ростом кулоновской компоненты энергии связи, в этом случае мы должны иметь и максимальную прочность соединений со смешанными лигандами.

Термохимические данные по оксигалогенидам тория подтверждают это заключение. Так, теплоты диспропорционирования, т. е. затраты энергии для реализации процесса $2\text{ThOГ}_2 \rightarrow \text{ThO}_2 + \text{ThГ}_4$ равны — для ThOF_2 1,8; ThOCl_2 6,6; ThOBr_2 8,3 и ThOI_2 10,3 ккал/мол.

Это обстоятельство позволяет понять причину устойчивости таких валентных состояний, которые реализуются только в солях со смешанными анионами. Например, двухвалентная медь не существует в однородном соединении с иодом, а CuCl и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$ — достаточно стабильные вещества; трехвалентный таллий восстанавливается до одновалентного состояния в «чистых» кристаллических соединениях с иодом, а TlSI и TlN_3I_2 устойчивы при обычных температурах; аналогичным образом оказались достаточно устойчивыми AuCl_2 и AuBrI_2 , тогда как AuI_3 совершенно нестабильно.

С точки зрения природы химической связи повышение стабильности неустойчивых валентных состояний обусловлено тем, что второй — более электроотрицательный — лиганд, играя роль своеобразного насоса, в большей степени «откачивает» электронное облако с атома металла, предотвращая его восстановление (случаи иодидов меди, таллия и золота). Поэтому наибольшая стабилизация достигается именно при максимальном различии ЭО разнородных лигандов.

Поскольку в основе этого факта лежит, как уже говорилось выше, энергетика химических связей, он должен иметь общее значение. В самом деле, в любых кислородсодержащих солях типа MNO_3 , MSO_4 , MCO_3 и т. п. атом кислорода одновременно соединен с двумя атомами разного сорта M—O—N , M—O—S , M—O—C и т. д. Следовательно, и в этом случае по мере роста различия в ЭО атомов M и N , S , C ... должна увеличиваться прочность соединений, т. е. расти, например теплота их образования из соответствующих окислов.

В табл. 19 сопоставлены теплоты ряда солей щелочных и щелочноземельных металлов; поскольку ЭО центральных атомов комплексных анионов $\geq 2,6$, ясно, что при переходе сверху вниз группы периодической системы ΔX (центральный атом — внешний катион) будет увеличиваться.

Интересные результаты дает применение концепции ЭО к трактовке проблемы взаимного влияния атомов во внутренней сфере комплексных соединений, а именно — закономерности трансвлияния,

Т а б л и ц а 19
Теплоты образования солей

$M'_2 = M''$	AO^n	CO_3	NO_3	SC_4
Li	53,4	89,0	106,2	
Na	76,0	124,6	137,1	
K	93,8	150,6	162,6	
Rb	96,3	156,2	167,7	
Cs	96,5	160,7	168,8	
Be	—	—	52,1	
Mg	27,4	63,1	65,0	
Ca	43,4	73,0	95,1	
Sr	55,2	93,0	110,6	
Ba	63,4	104,5	122,5	

Эффект трансвлияния, открытый Черняевым в 1926 г. на комплексных соединениях платины, заключается в лабилизации, «расшатывании», лигандов, расположенных в трансположении к более активным лигандам. Черняевым был дан ряд атомов и радикалов в убывающей последовательности по их способности к трансвлиянию.

После этого открытия экспериментальными исследованиями довольно скоро было установлено, что трансактивность лигандов тем выше, чем более ковалентные связи образуют они с центральным атомом комплекса. Сущность же трансвлияния состоит именно в ионизации лигандов, в их способности диссоциировать в водных растворах. Таким образом, и здесь мы видим проявление прежнего правила — чем более ковалентна одна связь данного атома с каким-либо элементом, тем более ионной будет другая связь того же атома с элементом другого сорта.

С помощью понятия и величин ЭО можно решать и более тонкие вопросы теории трансвлияния. Расположим лиганды по убыванию их ЭО (в случае сложных лигандов, запишем их так, чтобы слева стоял атом, соединенный с платиной или другим металлом-комплексобразователем): $F < NO_3 < OH < < CN < NCS < Cl, NO_2 < Br < SCN < I < C_2H_4$:

Отсюда сразу видно, что лиганды одного состава, но разного типа соединения с металлом-комплексобразователем располагаются в разных местах ряда трансвлияния. Если при переходе от одного металла к другому (например, от Pt к Ni) будет происходить переориентация родано-группы (в первом случае имеются связи Pt—SCN, а во втором Ni—NCS) одновременно, очевидно, изменится и ряд трансвлияния.

Очень интересной является пара лигандов — Cl и NO₂. $X_{NO_2} = 3,2$, а X_{Cl} по разным данным колеблется от 3,1 до 3,2, т. е. ЭО обоих этих лигандов близки друг к другу. Вместе с

тем известно, что в соединениях двухвалентной платины трансвлияние NO_2 больше, чем Cl , а в комплексах четырехвалентной платины — наоборот. Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод, что для связей с Pt (II) $X_{\text{NO}_2} < X_{\text{Cl}}$, а для соединений Pt (IV) — $X_{\text{NO}_2} > X_{\text{Cl}}$. Учитывая далее, что повышение кратности связи повышает ЭО атома с противоположной стороны (см. стр. 11), можно считать кратность связи $\text{N}=\text{O}$ в нитритных комплексах Pt (II) несколько меньше (а длину связи — несколько больше), чем в комплексных соединениях Pt (IV) .

Изменение длин связей $\text{N}—\text{O}$ можно объяснить с точки зрения особенностей кулоновского взаимодействия атомов во внутренней сфере комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины. Подсчет с помощью ЭО показывает, что в нитритных соединениях Pt (II) КЗА металла равен $-0,1$, а в соединениях Pt (IV) $\text{КЗА} = +0,1e$. Отсюда получаются следующие схемы взаимодействия: $\text{Pt (II)} - \overset{+}{\text{N}} = \overset{-}{\text{O}}$, т. е. $r_{\text{N-O}}$ увеличивается, $\text{Pt (IV)} - \overset{+}{\text{N}} = \overset{-}{\text{O}}$, т. е. $r_{\text{N-O}}$ уменьшается.

Аналогичное положение по соотношению трансактивности NO_2 и Cl имеется и у других двух- и четырехвалентных платиновых металлов. В случае же трехвалентных металлов, например комплексных соединений Rh (III) и Ir (III) , КЗА металла будет меньше нуля и ситуация, следовательно, должна напоминать химию двухвалентной платины.

Можно сказать даже больше — варьируя состав внутренней сферы комплексных соединений Pt (II) и Pt (IV) , вводя туда, например, лиганды с высокой или низкой ЭО, можно несколько изменять величину КЗА металла, что, в свою очередь, будет сказываться на особенностях трансвлияния атомов, в частности на относительном порядке NO_2 и Cl .

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Выше мы уже останавливались на взаимосвязи ЭО атомов и их химического поведения. Рассмотрим еще несколько примеров.

Весьма плодотворным оказывается применение концепции ЭО для интерпретации кислотно-основных свойств химических соединений. По теории Бренстеда — Льюиса, как известно, отрицательные заряды, например на атомах кислорода в окислах, соответствуют щелочам, положительные ионы — кислотам. Отсюда сразу же вытекает, что между ионностью связи (или просто ΔX) и кислотностью среды, создаваемой данной

группировкой атомов, должна существовать симбатность. Такие корреляции многократно устанавливались на примере самых разнообразных классов веществ.

Этот подход интересен с принципиальной точки зрения, поскольку в нем не фигурирует среда, свойства которой могут существенно изменять как абсолютные, так и относительные величины кислотно-основных характеристик вещества.

В случае органических соединений концепция ЭО позволяет достаточно просто получить качественно правильную картину кислотно-основных свойств. Возьмем, например, углеводороды. $X_c > X_H$, и поэтому даже в алифатических соединениях водород, обладая небольшим положительным зарядом, будет проявлять (правда, очень слабые) кислые свойства. Ясно также, что переход к ароматическим углеводородам сопровождается увеличением X_c (см. стр. 11) и усилением, следовательно, кислотных свойств водорода. Если мы теперь будем замещать в углеводородах атомы водорода на галогены, то это тоже приведет к росту X_c , а значит и показателя кислотности среды, причем естественно, что эффект будет усиливаться по мере роста числа и ЭО галогенов.

Та же самая причина — введение в скелет электроотрицательного атома — лежит в основе более кислого характера карбоновых кислот, чем соответствующих спиртов. Здесь также будет расти подвижность водорода по мере замещения остальных атомов водорода на галогены, — и тем больше, чем ближе будет происходить замещение и выше будет ЭО галогена. По аналогичным причинам — увеличение X_c — будет расти кислотность и при переходе от алифатических кислот и щелочей к непредельным соединениям того же типа.

Поскольку углерод и метильный радикал имеют ЭО, большую, чем атом водорода, переход от уксусной кислоты к муравьиной должен привести к некоторому уменьшению ЭО карбоксильного углерода и соответственно — к уменьшению кислотности. Аналогично происходит понижение подвижности атомов водорода в металлоорганических соединениях по сравнению с исходными, чисто органическими молекулами.

Мы не будем продолжать примеры, читателю и так уже ясен сам принцип подхода к объяснению кислотно-основных свойств химических соединений.

Мы не имеем возможности останавливаться на исследованиях, в которых устанавливаются корреляции между ЭО и физическими свойствами, а отошлем читателя к обзорным работам, где описаны подобные вопросы [9, 10, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая книгу, ответим на главный вопрос — что такое ЭО, какие проблемы можно решать с ее помощью? Это понятие характеризует сродство атома в химической связи к притяжению валентных электронов, и потому концепция ЭО призвана решать только один вопрос, а именно — изучать распределение электронной плотности в молекулах и кристаллах, вычислять эффективные заряды атомов, полярности химических связей; корреляции же между ЭО и физико-химическими свойствами веществ можно устанавливать только в том случае, когда известна функциональная зависимость данного свойства от степени ионности связи.

В настоящее время нет другого столь простого и универсального метода, который позволяет составить качественно, а иногда и полуколичественно, правильную картину электронного строения химических веществ. Однако сразу надо заметить, что этот метод непосредственно позволяет рассчитать эффективные заряды, которые определяются только нормальными валентными связями атомов; в случае наличия дополнительных эффектов, таких, как водородные связи, трансляционные, дативное взаимодействие и т. п., определенные методом ЭО заряды атомов могут существенно отличаться от экспериментальных, но само это отличие будет служить характеристикой данного вида взаимодействия.

Все те методы расчета ЭО, о которых говорилось выше, могут быть использованы и в обратном плане для вычисления энергий и длин связей, потенциалов ионизации и спектроскопических характеристик. Успех такого рода расчетов привел к завоеванию концепций ЭО определенного авторитета в структурной химии, в рамках аддитивного подхода к проблемам строения молекул и кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Goldschmidt, «Geochim. Verteilungsgesetze Elemente», b. I, Oslo, 1926.
2. G. Cartledge, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2855 (1928).
3. В. К. Семенченко, Усп. химии 3, 710 (1934).
4. А. Ф. Капустинский, ДАН СССР 67, 467 (1949).
5. С. С. Бацанов, Журн. неорг. химии, 2, 1482 (1957).
6. С. С. Бацанов, В. И. Пахомов, Кристаллогр. 2, 183 (1957).
7. С. С. Бацанов, Р. А. Звягина, Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, Т. I, Новосибирск, «Наука», 1966.
8. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3570 (1932).
9. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1962.
10. С. С. Бацанов, Усп. химии 37, 778 (1968).
11. W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).
12. R. Mulliken, J. Chem. Phys. 2, 782 (1934); 3, 573 (1935).
13. W. Moffit, Proc. Roy. Soc. A 196, 510 (1949).
14. R. Mulliken, J. chim. phys. 46, 497 (1949).
15. J. Hinze, H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc. 84, 540 (1962).
16. J. Hinze, M. Whitehead, H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc. 85, 148 (1963).
17. J. Hinze, H. Jaffe, J. Phys. Chem. 67, 1501 (1963).
18. G. Pilcher, H. Skinner, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 937 (1962).
19. Р. Л. Баринский, Журн. структ. хим. 1, 200 (1960).

20. R. Ehlert, R. Mattson, J. Chem. Phys, 48, 5471 (1968).
21. D. Gilson, J. Chem. Phys. 43, 312 (1965).
22. С. С. Бацанов, С. С. Дербенева. Журн. структ. хим. 10, 602 (1969).
23. С. С. Бацанов. Журн. структ. хим. 11, 274 (1970).
24. R. Sanderson, J. Chem. Educat. 32, 140 (1955).
25. С. С. Бацанов. Журн. неорг. хим. 9, 1323 (1964).
26. О. И. Сумбаев. Журн. эксп. и теор. физ. 57, 1716 (1969).
27. С. С. Бацанов. Изв. СО АН СССР, № 8, 110 (1962).
28. Г. В. Быков. Электронные заряды связей в органических соединениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.

УВАЖАЕМЫЕ ТОВАРИЩИ

С первого сентября начинается подписка на серию подписных научно-популярных брошюр «Химия». В 1972 году подписчики получают, как всегда, 12 номеров, в том числе:

Бусев А. И., доктор химических наук,
Бырько В. М., кандидат химических наук.
ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ.

Кочкин Д. А., кандидат химических наук.
ОЛОВО И СВИНЕЦ — ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Оглобыстин О. Ю., кандидат химических наук.
ЭЛЕКТРОН В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Третьяков Ю. Д., доктор химических наук.
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Фокин А. В., член-корреспондент АН СССР.
ХИМИЯ И НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ.

Подписка на серию принимается всеми отделениями связи, а также общественными распространителями печати. Ищите наши брошюры в каталоге «Союзпечати» в разделе «Научно-популярные журналы» под рубрикой «Брошюры издательства «Знание». Годовая подписная цена серии — 1 руб. 08 коп., стоимость подписки на полгода — 54 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»