

Термин «химическая связь» подразумевает описание молекулы в виде системы взаимодействующих атомов. Поскольку энергия связи составляет ~ 10% от потенциалов ионизации соответствующих атомов, такой подход физически обоснован. Его формирование базировалось на развитии представлений об электронном характере химических сил, физическом учении о строении атома и взаимосвязи структуры и физико-химических свойств вещества.

В 1897 г. сразу же после открытия электрона Нернст высказал идею образования ионов за счёт перехода электронов между атомами с их дальнейшим кулоновским притяжением. Абегт (1904) определил валентность как число зарядов иона, которое отвечает номеру группы периодической системы, причём сумма максимальной положительной и отрицательной валентности должна равняться восьми. В 1908 г. Штарк показал, что за химические свойства атомов ответственны внешние электроны, которые он предложил называть валентными. Согласно модели Бора (1913), в молекуле большая часть электронов располагается вокруг каждого из ядер, как в изолированном атоме, и лишь часть внешних электронов вращается вокруг оси, соединяющей ядра, образуя химическую связь.

В 1916 г. Коссель выдвинул гипотезу о стабильности 8-электронной оболочки, согласно которой образование соединения происходит за счёт перехода электронов от атома с номером группы  $N_g \leq 3$  к атому с  $N_g \geq 5$ , и дальнейшего электростатического притяжения ионов. В том же году была сформулирована теория Льюиса, в которой достраивание внешних оболочек соединяющихся атомов до стабильной конфигурации осуществляется за счёт обобществления их валентных электронов. Лэнгмюр (1919) развил теорию Льюиса и ввёл представление о ячеечном строении электронных оболочек в атоме: в 1-й оболочке содержится 2 ячейки, во 2-й 8 ячеек, в 3-й 18 и в 4-й 32 ячейки. Валентные электроны по Лэнгмюру образуют две стабильные конфигурации – пару и октет. Развитие этих взглядов привело к разработке теории электронного смещения при соединении разнородных атомов, для характеристики которого и была создана Полингом концепция электроотрицательности.

Независимый импульс развитию теории химической связи дал периодический закон Менделеева (1869), получивший затем физическое обоснование в планетарной модели Бора-Резерфорда, квантовой теории и, наконец, в принципе Паули, который объяснил последовательность заполнения электронных оболочек атомов.

Параллельно с развитием электронных представлений возникло учение Бутлерова (1861) о пространственном строении и зависимости от него химических свойств вещества. Кекуле (1865) распространил теорию химического строения на ароматические соединения и предложил циклическую формулу бензола. В 1874 г. Вант-Гофф и Ле Бель высказали гипотезу о тетраэдрическом характере связей углеродного атома. Федоров (1890) создал геометрическую теорию строения кристаллов и вывел 230 возможных способов расположения структурных единиц в пространстве, полностью подтвердившуюся после открытия рентгеновских лучей. Следующей крупной вехой явилась координационная теория Вернера (1900), классическим завершением которой можно считать закономерность

С.С.Бацанов

Структурная химия  
Факты и зависимости

Глава 4. Природа химической связи

трансвляния Черняева (1926), указавшую активные для химических реакций точки во внутренней сфере комплексных соединений.

Синтезом этих трёх направлений и явилась структурная химия, разработка теоретических представлений которой на современном этапе ведётся квантово-химическими методами и, хотя их обсуждение выходит за рамки данной книги, заметим, что основополагающее уравнение Шредингера (1926) :

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

где  $H$  – гамильтониан, а  $E$  – общая энергия системы, нельзя вывести из известных физических соотношений, но оно позволяет получить результаты, соответствующие опытным данным, и в этом смысле является эмпирическим.. Принципиально важно, что волновая функция  $\Psi$  (точнее – её квадрат) определяет вероятность нахождения электрона в пространстве, что позволяет говорить об электронном облаке связи. Математический анализ волновых функций показал, что орбитали с квантовым числом  $l = 0$  (s-орбитали) сферически симметричны, тогда как p-орбитали ( $l = 1$ ) имеют гантелеобразную форму и расположены по осям декартовой системы координат и потому обозначаемые как  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Этот вывод очень важен, т.к. форма орбиталей сразу объясняет направленный характер химических связей. Усреднение (гибридизация) одной s- и трёх p-орбиталей приводит к тетраэдрическому расположению связей, другие комбинации s-, p-, d-электронов – к другим типам гибридизации и геометрическим конфигурациям.

Не вдаваясь в подробности, укажем, что используя квантово-химические представления, Полинг создал язык современной структурной химии, на котором стали говорить и мыслить экспериментаторы. Однако вычислительные проблемы квантовой химии резко возрастают по мере усложнения молекул и число веществ, изученных её методами, составляет ничтожную часть из миллионов известных к настоящему времени соединений. Поэтому в настоящей главе химическая связь будет рассматриваться только на базе экспериментальных данных с привлечением эмпирических или полумэмпирических зависимостей.

#### 4.1 Типы химической связи: ионная, полярная, ковалентная

Традиционное деление типов химических связей – на ионные, ковалентные, металлические, ван-дер-ваальсовы и донорно-акцепторные – носит идеализированный характер, т.к. реальная связь является промежуточной, содержащей элементы двух, трёх, а то и всех видов электронного взаимодействия атомов (рис.11). Очевидно, что чисто ковалентных и чисто металлических связей не может быть больше сортов атомов в периодической системе, ионных – на порядок меньше, все остальные – миллионы – соединений имеют промежуточный, смешанный характер связей. Тем не менее, знание экспериментальных характеристик основных типов связей необходимо для оценки реального состояния.

Прочность ионной связи характеризуется её энергией, которая для кристаллической решётки определяется экспериментально из цикла Габера-Борна (см.уравнение 1.38) или рассчитывается теоретически по известным зарядам и радиусам ионов (см.уравнение 1.46) в удовлетворительном, а в случае фторидов и оксидов – хорошем согласии с опытом. Изотропность кулоновских сил объясняет строение ионных кристаллов в виде плотнейшей упаковки больших шаров-анионов с маленькими катионами, расположенными в межатомных пустотах.

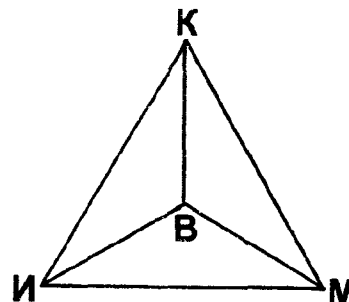


Рис.12 Типы химической связи:

И – ионная, К – ковалентная,  
М – металлическая, В - вдв

показателям преломления и высоким диэлектрическим константам кристаллов, к большой ширине запрещённой зоны, хорошим тепло- и электроизоляционным свойствам.

Таким образом, электростатическая теория Косселя объяснила огромный экспериментальный материал неорганической химии, позволила предсказать взаимное расположение и расстояния между ионами в кристаллическом пространстве. Коссель высказал также важную идею о существовании постепенного перехода от полярных веществ к ковалентным при увеличении поляризации ионов. Однако создать количественную шкалу такого перехода в рамках ионного подхода оказалось невозможным. Хотя школой Фаянса были определены поляризуемости ионов и оценены величины поляризующего действия катионов ( $Z / r^2$ ), соединить их в действующий механизм не удалось. Причина объективна (см. [4.1]): понятие и величины ионных радиусов отвечают идеальному состоянию, но плохо применимы к веществам с промежуточным характером связей. Более того, «измерить» ионный радиус невозможно, т.к. любой ион в кристалле всегда контактирует с противополоном и для нахождения его радиуса межатомное расстояние надо делить на части, исходя из каких-то дополнительных предположений. Поэтому попытки разработать эмпирическую методику количественного учёта взаимной поляризации ионов, способную предсказывать, оказались безрезультатными; учёт поляризации (ковалентного эффекта в ионных системах) возможен только квантово-механическими методами [4.2].

Выход из положения на экспериментальной основе состоит в использовании физических характеристик ковалентной связи в качестве исходной точки, поскольку они могут быть измерены сколь угодно точно и затем, варьируя состав молекулы, можно проследить за соответствующим изменением свойств. Именно таким путём пошли исследователи, создав систему ЭО атомов для определения полярности связей.

Хотя термином «ионные вещества» часто пользуются, соединений с чисто ионной связью очень мало, если они вообще есть. В самом деле, радиусы катионов всегда меньше радиусов анионов (за исключением нескольких пар  $M^+F^-$ , где  $M = K, Rb, Cs$ ), что должно смещать внешний электрон аниона, контактирующего с катионом, в сторону последнего. Сопоставление потенциалов

Поскольку последние в плотнейшей упаковке бывают только тетраэдрической и октаэдрической формы, становятся понятными наиболее распространённые для кристаллических веществ  $N_c = 4$  и  $6$ . Большая энергия кулоновского взаимодействия обуславливает высокие температуры плавления ионных веществ и их способность растворяться в полярных средах из-за выделения большой теплоты гидратации; отсутствие электронов в межионном пространстве приводит к низким

ионизации и сродства к электрону показывает: для всех элементов  $IP > EA$ , что неизбежно ведёт к переходу части электронов от аниона к катиону. Кулоновское взаимодействие стабилизирует ионное состояние, но опыт показывает, что ни в одном соединении нет идеальных ионов.

Экспериментально полярность связей в молекулах можно оценить по дипольным моментам, делённым на длину связи (табл.3.6). Как видно из этой таблицы, во всех случаях  $\mu / d < 1$ , что и означает отсутствие ионной связи. Для некоторых многоатомных молекул полярность связи (эффективные заряды атомов водорода или галогенов) определена из измерений интенсивностей ИК - поглощения или рентгеновских спектров [4.3,4.4]:

HF	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> F
0.41	0.33	0.11	0.23	0.35	0.16	0.11	0.13	0.33	0.47	0.95
		CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	GeH <sub>4</sub>	GeBr <sub>4</sub>	HCl	ZnBr <sub>2</sub>			
		0	0.05	0.05	0.17	0.20	0.25			

Ни в одном случае заряд на атоме не равен единице, хотя полярности связей Н-Х и С-Х растут при увеличении электроотрицательности Х, а С-Н - при увеличении кратности связи углерод-углерод.

Спектроскопический подход, в особенности метод Сцигетти, применим и для изучения полярности связей в кристаллических соединениях. В таблицах 4.1 и 4.2 приведены результаты применения этого метода из [4.5].

Таблица 4.1 Эффективные заряды атомов ( $e^*/v$ ) в кристаллах типа MX

M(I)	F	Cl	Br	I
Li	0.81	0.77	0.74	0.54
Na	0.83	0.78	0.75	0.74
K	0.92	0.81	0.77	0.75
Rb	0.97	0.84	0.80	0.77
Cs	0.96	0.85	0.82	0.78
Cu		0.98	0.96	0.91
Ag	0.89	0.71	0.67	0.61
Tl		0.88	0.84	0.83
M(II)	O	S	Se	Te
Cu	0.54			
Be	0.55			0.26 <sup>a</sup>
Mg	0.59	0.49	0.39	
Ca	0.62	0.52	0.36	
Sr	0.64	0.54	0.50	
Ba	0.74	0.65	0.52	
Zn	0.60	0.44	0.40	0.39
Cd	0.59	0.45	0.42	0.38
Hg	0.57	0.28 <sup>b</sup>	0.27	0.26
Eu	0.67	0.55	0.53	0.50
Sn		0.33	0.28 <sup>c</sup>	0.26
Pb	0.58	0.36	0.35	0.28
Mn	0.55	0.44 <sup>d</sup>	0.42	0.33
Fe	0.46 <sup>e</sup>			

M(III)	N	P	As	Sb
B	0.38	0.25		
Al	0.41	0.26	0.21	0.16
Ga	0.41	0.19	0.17	0.13
In		0.22	0.18	0.14

a) [4.6], b)  $N_c = 4$ , для  $N_c = 2$   $e^* = 0.20$ , c) [4.7], d)  $N_c = 6$ , для  $N_c = 4$   $e^* = 0.35$ , e)  $e^*$  для CoO и NiO равны 0.44 и 0.41.

Из табл.4.1 видно, что повышение координации атомов сопровождается увеличением ионности связи: в HgS при переходе от  $N_c = 2$  к 4 заряд растёт от 0.20 до 0.28, в MnS при  $N_c = 4$  заряд равен 0.35, а при  $N_c = 6$  увеличивается до 0.44, что согласуется с кристаллохимическими соображениями. Неожиданным оказался факт высоких зарядов у галогенидов элементов b-подгрупп. Изучение зонной структуры этих кристаллов показало, что атомы здесь имеют валентность более высокую, чем номер группы, за счёт участия в химической связи электронов с предыдущего d-слоя. Аналогичная картина наблюдается и у соединений типа  $MX_2$  (табл.4.2). Вопрос об эффективных валентностях металлов b-подгрупп будет рассмотрен позднее, а пока отметим, что деление эффективных зарядов «аномально ионных» соединений на реальную валентность снимает проблему. Обратным эффектом - завышением валентности - вызвано необычайно низкое значение зарядов атомов в дихалькогенидах молибдена, расстояния S-S и Se-Se в которых близки к радикалам  $S_2$  и  $Se_2$ , что означает двухвалентное состояние молибдена; следовательно, экспериментальный заряд надо делить не на 4, а на 2.

Таблица 4.2 Эффективные заряды атомов ( $e^*/v$ ) в кристаллах типа  $M_nX_m$

MgF <sub>2</sub>	0.76	NiCl <sub>2</sub>	0.51	RuTe <sub>2</sub>	0.39
CaF <sub>2</sub>	0.84	NiBr <sub>2</sub>	0.46	OsS <sub>2</sub>	0.40
SrF <sub>2</sub>	0.85	Na <sub>2</sub> S	0.58	OsSe <sub>2</sub>	0.38
SrCl <sub>2</sub>	0.76	Cu <sub>2</sub> O	0.29	OsTe <sub>2</sub>	0.38
BaF <sub>2</sub>	0.87	TiO <sub>2</sub>	0.60	PtP <sub>2</sub>	0.28
ZnF <sub>2</sub>	0.76	TiS <sub>2</sub>	0.39	PtAs <sub>2</sub>	0.24
CdF <sub>2</sub>	0.82	TiSe <sub>2</sub>	0.18	PtSb <sub>2</sub>	0.26
CdCl <sub>2</sub>	0.74	SiO <sub>2</sub>	0.60	ThO <sub>2</sub>	0.60
CdBr <sub>2</sub>	0.69	GeO <sub>2</sub>	0.54	UO <sub>2</sub>	0.58
CdI <sub>2</sub>	0.63	GeS <sub>2</sub>	0.18	CeO <sub>2</sub>	0.56
HgI <sub>2</sub>	0.38	GeSe <sub>2</sub>	0.17	ScF <sub>3</sub>	0.76
EuF <sub>2</sub>	0.84	SnO <sub>2</sub>	0.57	YF <sub>3</sub>	0.76
PbF <sub>2</sub>	0.97	SnS <sub>2</sub>	0.32	LaF <sub>3</sub>	0.74
PbCl <sub>2</sub>	0.90	SnSe <sub>2</sub>	0.25	AlF <sub>3</sub>	0.60
PbI <sub>2</sub>	0.72	ZrS <sub>2</sub>	0.44	GaF <sub>3</sub>	0.60
MnF <sub>2</sub>	0.81	HfS <sub>2</sub>	0.50	InF <sub>3</sub>	0.61
MnCl <sub>2</sub>	0.69	HfSe <sub>2</sub>	0.45	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62

MnBr <sub>2</sub>	0.66	MoS <sub>2</sub>	0.06	Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.40
FeF <sub>2</sub>	0.78	MoSe <sub>2</sub>	0.04	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62
FeCl <sub>2</sub>	0.64	MnS <sub>2</sub>	0.42	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.40
FeBr <sub>2</sub>	0.58	MnSe <sub>2</sub>	0.38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59
CoF <sub>2</sub>	0.74	MnTe <sub>2</sub>	0.30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49
CoCl <sub>2</sub>	0.57	FeS <sub>2</sub>	0.30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45
CoBr <sub>2</sub>	0.52	RuS <sub>2</sub>	0.36	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.20
NiF <sub>2</sub>	0.68	RuSe <sub>2</sub>	0.38	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.14

Измерение эффективных зарядов ZnS и GaAs при нагревании показало, что они уменьшаются, т.е. при термическом расширении повышается ковалентность связей [4.8].

Другой спектроскопический подход к изучению полярности связи в кристаллических соединениях реализован в рассмотренном выше методе Филлипса [4.9,4.10,4.5], согласно которому ионность связи

$$f_i = C^2 / E_g^2 \quad (4.2)$$

Однако численные значения  $f_i$  и заряды по Сцигетти не совпадают из-за различия их размерностей; они могут быть согласованы с помощью следующего эмпирического соотношения

$$f_i = (e^*)^2 / n^2 \quad (4.3)$$

где  $n$  – показатель преломления.

Первоначально теория Филлипса-Ван Фехтена применялась только к структурам типа ZnS и NaCl, впоследствии благодаря работам Левина [4.11,4.12] методика расчёта была распространена и на другие структурные типы (см. также [4.13]). Значения  $f_i$  слабо зависят от аниона, но резко – от изменения координационного числа: GeO<sub>2</sub> в структуре кварца имеет  $f_i = 0.51$ , а в структуре рутила 0.73. Это обстоятельство Филлипс использовал в качестве критерия полиморфного превращения; критическое значение  $f_i$  для перехода кристаллов типа АВ из структуры сфалерита в структуру каменной соли равно 0.785. В рамках этого метода установлено изменение зарядов атомов при вариации термодинамических условий, в частности уменьшение  $f_i$  при сжатии кристаллов.

Заметим, что задолго до появления теории Филлипса ряд учёных [4.14-4.16] независимо друг от друга предложили вычислять ионность связи из отношений атомной и электронной поляризации вещества:

$$i = P_a / P_e \quad (4.4)$$

Поскольку

$$P_a = V \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right), \text{ а } P_e = V \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \quad (4.5)$$

то для неполярных веществ, у которых  $\epsilon \approx n^2$ ,

$$i \approx \left( \frac{\epsilon-n^2}{n^2-1} \right) \quad (4.6)$$

т.е. имеет вид, близкий к уравнению:

$$i = \left( \frac{\epsilon-n^2}{\epsilon-1} \right) \quad (4.7)$$

прямо вытекающему из соотношения (4.4) и основных формулировок диэлектрической теории:

$$n^2 = 1 + (hv_p/E_g)^2, \quad \epsilon = 1 + (hv_p/E_h)^2 \quad (4.8)$$

Таким образом, интуитивные соображения Хертца, Линке и Бокия получили обоснование в диэлектрической теории Филлипса.

Появление эффективных зарядов на атомах приводит к увеличению энергии отрыва электронов с их внутренних орбит. Поэтому сопоставление рентгеноспектральных характеристик одинаковых атомов в разных кристаллических соединениях позволяет оценить относительное изменение химической связи в исследуемых соединениях. Так, в работе [4.17] установлена зависимость эффективных зарядов атомов от координационных чисел и ЭО партнёров связи. К такому же выводу пришли при изучении кристаллических соединений марганца в разных степенях окисления авторы [4.18].

Очевидно, что для получения абсолютных значений эффективных зарядов атомов необходимо иметь либо реперные точки с известной полярностью связи, либо знать закон изменения энергии ионизации при вариации зарядов. Достаточно корректно эта задача решена пока на ограниченном числе объектов. В табл.4.3 приведены наиболее надёжные значения зарядов, определённые данным методом [4.19-4.22]. Как видно из таблицы, эффективные заряды уменьшаются при повышении валентности и уменьшении ЭО лигандов.

Таблица 4.3 «Рентгено-спектральные» эффективные заряды атомов

M <sub>n</sub> X <sub>m</sub>	e*(M) / v	MX <sub>n</sub>	e*(M) / v	M <sub>n</sub> X <sub>m</sub>	e*(M) / v
NaF	0.95	SiF <sub>4</sub>	0.35	GeSe	0.17
NaCl	0.92	SiCl <sub>4</sub>	0.25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54
NaBr	0.83	SiO <sub>2</sub>	0.23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
NaI	0.75	SiC	0.12	Al(OH) <sub>3</sub>	0.26
Na <sub>2</sub> O	0.90	SnF <sub>2</sub>	0.83	AlN	0.21
CuF <sub>2</sub>	1.0	SnCl <sub>2</sub>	0.76	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.24
CuO	0.51	SnI <sub>2</sub>	0.42	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.17
Cu <sub>2</sub> O	0.39	SnSe	0.36	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.16
CdCl <sub>2</sub>	0.70	SnCl <sub>4</sub>	0.23	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.11
CdBr <sub>2</sub>	0.60	SnBr <sub>4</sub>	0.20	As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0.09
CdI <sub>2</sub>	0.44	SnI <sub>4</sub>	0.15	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.30
CdS	0.34	SnS <sub>2</sub>	0.33	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.28
CdSe	0.28	SnSe <sub>2</sub>	0.24	PF <sub>3</sub>	0.27
CdTe	0.22	GeS	0.20	PCl <sub>3</sub>	0.14

Для определения зарядов атомов применяется также фотоэлектронная спектроскопия: Зигбан и сотр.[4.23] показали, что энергия связи внутренних электронов атомов в кристаллах зависит от эффективных зарядов атомов и радиусов их внутренних оболочек:

$$E_{св} \sim e^* / r \quad (4.9)$$

Поскольку при ионизации атомов в кристаллах электроны выбиваются не на бесконечность, а прилипают к соседнему атому, уравнение (4.9) эквивалентно, как показал Беркович [4.24], формуле

$$E_{\text{св}} = ae^* \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.10)$$

где  $r_1$  – радиус валентной оболочки исследуемого атома, а  $r_2$  – расстояние до соседнего атома. Этот метод оказался перспективным применительно к комплексным соединениям (см. раздел 4.3).

Много работ посвящено дифракционному определению зарядов атомов в кристаллах. Первые исследования на эту тему выполнены ещё на заре развития рентгеновского анализа Брэггом (1926), а затем Брилем и Гримом (1939). Однако, в дальнейшем выяснилось, что решение данной задачи возможно лишь при очень хорошем качестве кристаллов, высокой точности эксперимента, низких температурах и – самое главное – в строго определённой области атома, которую можно считать его размером. Таковым считается расстояние от ядра атома до минимума на кривой электронной плотности вдоль линии связи [4.25], именно эти значения «реальных радиусов» рассматривались в 2-й главе (табл.2.66). Поэтому величину заряда, строго говоря, необходимо приводить вместе с размером атома, к которому он относится. В табл.4.4 дана сводка наиболее надёжных значений эффективных зарядов атомов (атомных остовов) в бинарных кристаллических соединениях [4.26–4.33], а в табл.4.5 – в силикатах и комплексных соединениях [4.27,4.29,4.34–4.42].

Таблица 4.4 «Рентгено-структурные» эффективные заряды атомов в бинарных соединениях

$\text{MX}_n$	$e^*(M)/v$	$\text{MX}_n$	$e^*(M)/v$	$\text{MX}$	$e^*(M)/v$
LiF	0.88	MnO	0.75	AlSb	0.15
NaCl	0.88	CoO	0.70	GaP	0.25
KCl	0.97	NiO	0.46	GaAs	0.17
KBr	0.70	TiO <sub>2</sub>	0.75	InP	0.19
MgF <sub>2</sub>	0.95			InAs	0.12
CaF <sub>2</sub>	0.86	SiO <sub>2</sub>	0.25 <sup>a</sup>	InSb	0.06
MgO	0.92	BN	0.47		1.0 <sup>c</sup>
MgS	0.75	AlN	0.60	CaSO <sub>4</sub>	0.4 <sup>d</sup>
CaO	1.00	AlP	0.27		0.74 <sup>e</sup>
BaO	1.00	AlAs	0.20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.64 <sup>f</sup>

a) кварц, b) стишовита, c) Ca, d) S, e) Fe<sup>II</sup>, f) Fe<sup>III</sup>

Таблица 4.5 «Рентгено-структурные» эффективные заряды атомов в комплексных соединениях

$e^*$	$\text{Be}_2\text{SiO}_4^a$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$
+ M	0.83	1.75	1.35	1.15	1.57
+ Si	2.57	2.11	2.28	2.43	2.21
- O	1.06	1.40	1.25	1.19	1.29

$e^*$	$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Co}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
+ M	1.42	1.82	1.12	0.95	1.0, 1.74
+ Si	2.56	2.28	2.19	2.28	1.8
- O	1.33	1.37	1.10	1.08	1.06
$e^*$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{K}_2\text{NiF}_4$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{K}_2\text{PdCl}_6$
+ M	1, 1.35	0.2, 0.6	(1)	(1)	(1)
+ A	0.77	1.8	1.82	1.88	1.97
- O,F	0.78	0.8	0.95	0.65	0.66
$e^*$	$\text{K}_2\text{ReCl}_6$	$\text{K}_2\text{OsCl}_6$	$\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	$\text{K}_2\text{PdCl}_4$
+ M	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
+ A	1.6	2.5	0.7	1.0	0.5
- Cl	0.6	0.75	0.7	0.75	0.6
Комплекс	A	$e^*$	Комплекс	A	$e^*$
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	N	-0.62	[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	C	+0.22
	H	+0.36		N	-0.54
	Co	-0.49		Cr	-0.38

a) из спектральных данных [4.40]

Приведенные величины эффективных зарядов атомов в неорганических соединениях показывают практически непрерывный переход от ионных к неполярным веществам. Идеалом ковалентной молекулы долгое время считалась H<sub>2</sub>, для которой Гайтлером и Лондоном впервые было решено уравнение Шредингера и выявлены основные особенности ковалентной связи – спаривание электронов с противоположными спинами, направленный характер валентного облака, распределение электронной плотности. Однако, на самом деле, эта молекула скорее является исключением, т.к. единственный электрон атома водорода должен осуществлять и химическую связь и наполнять ван-дер-ваальсову сферу атома. Действительно, анализ физико-химических свойств конденсированной молекулы водорода [4.43] показал, что размеры атома водорода, его энергетические характеристики, молекулярно-физические свойства и сжимаемость конденсированной молекулы H<sub>2</sub> лучше соответствуют не двух-, а одноэлектронной связи. В [4.44] также отмечалось, что электронная плотность в A–H связи меньше, чем в других одинарных связях по указанной выше причине.

Переход от ковалентной связи к металлической обусловлен чисто геометрическими причинами: в металлической структуре координационное число превышает валентность атома и поэтому связевые электроны осциллируют между эквивалентными позициями, что обуславливает их подвижность. Полинг [4.45] показал, что металлические радиусы могут быть вычислены из нормальных ковалентных путём введения поправки на координационное число. Очевидно, что подвижность электронов зависит от размера атома и согласно Музеру и Пирсону [4.46] степень металличности связи можно охарактеризовать главным квантовым числом атомов.

В [4.47] показано, что металлическая подрешётка бинарных соединений структурных типов ZnS, NaCl и CsCl воспроизводит структуру чистого металла с той лишь разницей, что в межатомных пустотах находятся не электроны, а неметаллы, которые обуславливают полярный характер связи и изменяют параметры

решётки: если размер атома неметалла меньше, чем пустота (случай N, O, F), то параметр сокращается, если больше, то – увеличивается. Отсюда видно, что образование связей между атомами металла в бинарном соединении будет определяться размером и степенью обобществления валентных электронов (с), равной отличию эффективного заряда атома от 1. Таким образом, металличность связи равняется

$$m = c \frac{d_{MM}^{\circ}}{d_{MM}} \quad (4.11)$$

где  $d_{MM}^{\circ}$  – расстояние между атомами в структуре чистого металла, а  $d_{MM}$  – расстояние между атомами металла в структуре соединения. Конечно, более правильным представляется описание  $m$  не отношением длин металлических связей, а относительным перекрыванием орбиталей металлических атомов на этих расстояниях [4.48]:

$$m = q \frac{S_{MM}}{S_{MM}^{\circ}} \quad (4.12)$$

где  $S_{MM}$  и  $S_{MM}^{\circ}$  – интегралы перекрывания валентных орбиталей металлических атомов в соединении и в чистом металле, а  $q$  – концентрация (заселённость) электронов в орбитале металлических атомов. Эта формулировка дала наилучшее соответствие с опытом при вычислении ширины запрещённой зоны.

#### 4.2 Ван-дер-ваальсово и донорно-акцепторное взаимодействие, водородная связь

Взаимное притяжение нейтральных молекул или атомов, входящих в состав разных молекул, носит название ван-дер-ваальсова взаимодействия, энергия которого определяет теплоту испарения (сублимации) молекулярных веществ. Приведенные в 1-й главе экспериментальные данные показывают, что теплота испарения молекул составляют проценты от энергии атомизации вещества, а в случае вdw молекул типа Rg, Rg', Rg.M и Rg.X, где Rg – редкий газ, M – металл и X – неметалл, как видно из таблиц 1.17–1.21, энергии связи вообще варьируют от 0.1 до 2.3 кДж/моль.

Вdw взаимодействие, как было показано Лондоном [4.49], обусловлено появлением сил притяжения между мультиполями, мгновенно возникающими в атомах в результате движения их электронов, главным образом внешних. Энергия такого взаимодействия по Лондону

$$E_w = \frac{3}{2} \frac{IP_1 IP_2}{IP_1 + IP_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{D^6} \quad (4.13)$$

где  $IP_{1,2}$  – потенциалы ионизации атомов 1 и 2,  $\alpha_{1,2}$  – их поляризуемости и  $D$  – межмолекулярное (вdw) расстояние. Обозначив все постоянные физические величины буквой  $C_6$ , это выражение можно свести к формуле

$$kD = (C_6 / E_w)^{1/6} \quad (4.14)$$

где  $k = (2/3)^{1/6} = 0.935$ . Эксперимент [4.50] даёт для ряда вdw молекул типа Rg.A  $k = 1.05$ , т.е. расхождение составляет 10%. Такой же результат был получен для молекул типа Rg.M, где M = Zn, Cd, Hg [4.51].

Согласно теории Слэйтера-Кирквуда [4.52]

$$C_6 = K \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 / N_1)^{1/2} + (\alpha_2 / N_2)^{1/2}} \text{Å}^6 \quad (4.15)$$

где  $K$  – константа и  $N_{1,2}$  – число взаимодействующих электронов в атомах 1 и 2. В работе [4.53] был предложен простой способ вычисления  $N_{1,2}$  и получена расчётная формула

$$E_w = 0.720 C_6 / D^6 \quad (4.16)$$

(энергия в миллиэлектронвольтах), которая даёт лучшее согласие с опытом, чем уравнение Лондона.

Наряду со строгими физическими формулировками получили распространение и приближённые эмпирические зависимости, в некоторых случаях хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Так, в [4.54] было предложено заменить  $D^6$  на пропорциональную величину  $V^2$  и, учитывая небольшие колебания в величинах потенциалов ионизации органических молекул, записать приближённую формулу

$$E_w \sim k (\alpha / V)^2 = c (F_{LL})^2 \quad (4.17)$$

где  $F_{LL}$  – функция Лоренц-Лорентца (см.Главу 3, уравнение 3.12). Это уравнение удовлетворительно описывает теплоты испарения органических соединений через их показатели преломления.

Принципиально разная природа химической связи и вdw взаимодействия атомов обуславливает не только резкое отличие их длины и прочности, но и качественно иное изменение этих характеристик при переходе от однородных к разнородным молекулам. Если химические связи А–В всегда имеют меньшую длину и большую энергию диссоциации по сравнению полусуммой однородных связей А–А и В–В, то в случае вdw взаимодействия налицо обратная картина:

$$D_{12} \geq \frac{1}{2} (D_{11} + D_{22}), \quad E_{12}^w < \frac{1}{2} (E_{11}^w + E_{22}^w) \quad (4.18)$$

Указанные изменения длин связей в вdw комплексах невелики, поэтому они были зафиксированы лишь недавно [4.55], разница аддитивных и экспериментальных энергий диссоциаций вdw комплексов более существенная, однако и на эту особенность до 1996 г. [4.56,4.57] никто не обращал внимания. Вместе с тем, из уравнения Лондона следует, что

$$\Delta E_{12}^w = \frac{1}{2} (E_{11}^w + E_{22}^w) - E_{12}^w = \frac{3}{8} \left[ IP_1 \left( \frac{\alpha_1^2}{D_1^6} \right) + IP_2 \left( \frac{\alpha_2^2}{D_2^6} \right) - 4 \frac{IP_1 IP_2}{IP_1 + IP_2} \left( \frac{\alpha_1 \alpha_2}{D_{12}^6} \right) \right] \quad (4.19)$$

Принимая во внимание, что  $2IP_1 IP_2 / (IP_1 + IP_2)$  есть средне-гармоническое из  $IP_1$  и  $IP_2$ , для вdw молекул, у которых расстояния  $D$  мало изменяются при образовании комплекса, можно приближённо записать

$$\Delta E_{12}^w \approx \frac{3}{8} \frac{IP}{D^6} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2\alpha_1 \alpha_2) = c (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \quad (4.20)$$

Таким образом, аддитивная энергия превышает энергию реальной вdw связи.

Прямая зависимость  $\Delta E_w$  от разницы поляризуемостей компонентов вdw комплекса была установлена в той же работе. При использовании более полной базы данных формулировка несколько видоизменилась [4.58,4.59]:

$$\Delta E_w = c \Delta \alpha^{1.2} \quad (4.21)$$

т.е. стала приближаться к соотношению Слэйтера-Кирквуда, согласно которому  $E_w \sim \alpha^{1.5}$ ; см. уравнение (4.15).

В работе [4.58] показано (см. также [4.60]), что удвоенная энергия сублимации конденсированных молекул близка к энергии диссоциации вдв молекул, умноженной на координационное число атомов или молекул, т.е. вдв энергия – аддитивная величина. Существенно, что длины вдв связей в молекулах  $Rg_2$  и кристаллах редких газов практически одинаковы [4.55]. Это означает, что вдв расстояние зависит только от энергии прямого контакта и на него мало влияют следующие слои атомов. Поэтому утверждение, что в кристаллическом состоянии вдв радиусы атомов существенно меньше, чем в газообразном из-за много-частичного взаимодействия [4.61, 4.62] представляется спорным; во 2-й главе было показано, что в действительности заниженное значение вдв расстояний в кристаллических соединениях обусловлено наличием на атомах эффективных зарядов. Если такие заряды имеются на атомах и в газообразных молекулах (см. например, [4.63]), то их вдв радиусы становятся существенно меньше соответствующих размеров изолированных атомов.

Вместе с тем, существуют сильно укороченные расстояния в органических соединениях, которые нельзя объяснить наличием на атомах эффективных положительных зарядов. Экспериментально установлено, что длины связей одних и тех же атомов могут изменяться в очень широких пределах – от суммы ковалентных до суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [4.64–4.66]. Хотя впервые аномальное сокращение межмолекулярного расстояния  $I \cdots I$  было обнаружено ещё в 1928 г. [4.67], однозначного объяснения этого эффекта не было.

Ряд авторов, начиная с Китайгородского, Порай-Кошица, а в более позднее время – Зефирос и Зоркий, рассматривают этот эффект с чисто геометрических позиций, объясняя укороченные расстояния деформацией ван-дер-ваальсовых сфер (см. подробнее в разделе 2.8). Другие исследователи объясняют сокращение вдв расстояний образованием ковалентных связей между молекулами, которые образуются, например, в кристаллических галогенах. В работе [4.68] в кристаллическом йоде методом ядерно-квадрупольного резонанса действительно было обнаружено частично-ковалентное связывание между аномально сближенными молекулами за счёт ослабления внутримолекулярных связей. В [4.69–4.71] этот эффект объяснён донорно-акцепторным взаимодействием между аномально сближенными молекулами. Впоследствии данное явление стали обсуждать в новых терминах, называя его «специфическими невалентными» [4.72] или «сильными взаимодействиями атомов с замкнутыми оболочками» [4.66], а в [4.70, 4.73, 4.74] – «вторичными связями».

В действительности нет необходимости в новых терминах и теориях, т.к. рассматриваемое изменение расстояний можно количественно описать в рамках классической зависимости длины связи от её порядка. Рассмотрим в качестве примера трёхатомную линейную систему  $I_1 \cdots I_2 \cdots I_3$ , которая изучена на многих объектах. На рис. 12 приведена зависимость длин межмолекулярных связей ( $D$ ) от внутримолекулярных ( $d$ ) по данным [4.64, 4.65, 4.75–4.80], а в табл. 4.6 – графически усреднённые экспериментальные расстояния.

Поскольку эта зависимость имеет гиперболический характер [4.65, 4.81], её можно описать известным уравнением О'Киффи-Бризи [4.82]

$$-\Delta d = 0.37 \ln v \quad (4.22)$$

где  $\Delta d = D - d_0$  ( $d_0$  – длина ковалентной связи) и  $v$  – порядок связи, равный отношению валентности к числу лигандов. Если удлинение внутримолекулярной (короткой) связи  $I-I$  вызвано частичным переходом валентных электронов в межмолекулярную область, то по уравнению (4.22) можно вычислить  $v$ , которому отвечают конкретные длины внутримолекулярной связи, по разности  $1-v$  найти порядок межмолекулярной связи ( $V$ ) и затем по уравнению (4.22) вычислить её изменившуюся длину. Результаты расчётов приведены ниже.

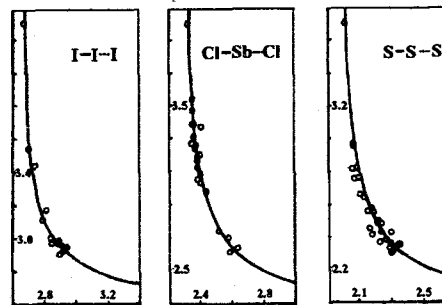


Рис. 13 Взаимозависимость длин ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей

Таблица 4.6 Длины (Å) ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей  $I-I$

$d_{\text{эксп}}$	$v$	$V$	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{эксп}}$
2.67	1.000	0.000	4.30 <sup>a</sup>	4.30 <sup>a</sup>
2.70	0.922	0.078	3.61	3.68
2.75	0.805	0.195	3.27	3.30
2.80	0.704	0.296	3.12	3.10
2.85	0.615	0.385	3.02	3.00
2.90	0.537	0.463	2.95	2.93
2.92	0.509	0.491	2.93	2.92

a) сумма ван-дер-ваальсовых радиусов

Как можно видеть, предположение о преобразовании ван-дер-ваальсовой в ковалентную связь в результате переноса заряда оправдывается, причём изменение длины ковалентной связи в молекуле  $I_2$  при образовании симметричной системы  $I \cdots I \cdots I$  в точности соответствует удлинению, вызванному увеличением координационного числа центрального атома йода с 1 до 2 ( $v = 0.5$ ).

Изменение расстояний в водородных связях  $O-H \cdots O$  с позиций уравнений типа (4.22) рассматривалось в [4.65, 4.82, 4.83]. В этой и других водородных связях при образовании симметричной системы расстояния изменяются в соответствии с увеличением координационного числа водорода от 1 до 2. Так, длины нормальных связей ( $v = 1$ ) в молекулах  $HF$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$  соответственно равны 0.917, 0.958 и 1.012 Å, откуда для  $v = 0.5$  из уравнения (4.22) получаем 1.17, 1.21 и 1.27 Å, тогда как экспериментальные расстояния  $A \cdots H$  в симметричных связях  $F \cdots H \cdots F$ ,  $O \cdots H \cdots O$  и  $N \cdots H \cdots N$  равны соответственно 1.13, 1.20 и 1.30 Å [4.83]. Изменение длинных и коротких расстояний в системе  $Cl \cdots Sb \cdots Cl$  также заканчивается образованием симметричных связей длиной 2.60 Å, что соответствует  $v =$

0.5 [4.84]. Аналогично обстоит дело с изменением длин связей S-S; в табл.4.7 приведены графически усреднённые экспериментальные длины «коротких» и «длинных» связей [4.65], значения валентностей, соответствующие внутримолекулярным связям, и расчётные длины частично-ковалентных связей.

Таблица 4.7 Длины (Å) ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей S-S

$d_{\text{экс}}$	$v$	$V$	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{экс}}$
2.06	1.000	0.000	3.60	3.60
2.17	0.742	0.258	2.56	2.57
2.22	0.649	0.351	2.45	2.48
2.26	0.582	0.418	2.38	2.39
2.30	0.523	0.477	2.33	2.32
2.34	0.469	0.531	2.29	2.34

Таким образом, образование симметричной трёхцентровой системы из ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей эквивалентно превращению концевой в мостиковую связь при димеризации молекул  $AX_n \rightarrow A_2X_{2n}$ , т.е. увеличению длины ковалентной связи на  $\sim 0.13$  Å и уменьшению вдв расстояния на  $\sim 0.67$  Å (имея в виду, что вдв радиус превышает ковалентный примерно на 0.80 Å). Все зарегистрированные до настоящего времени изменения межатомных расстояний происходят в этих пределах (увеличенных вдвое для перехода от радиуса к длине связи).

Помимо вдв взаимодействия, существует ещё один механизм соединения молекул, когда атом с вакантной орбиталью (акцептор) из одной молекулы притягивается к атому со свободной электронной парой (донору) из другой молекулы. В результате их взаимодействия образуется связь за счёт использования акцептором электронной пары донора. Особенность донорно-акцепторной связи заключается в том, что ЭО донора всегда больше, чем акцептора, и при образовании нормальной химической связи смещение электронов должно происходить в обратном направлении, т.е. оттягивание акцептором электронов донора невозможно. Тем не менее, такая связь образуется.

Акцептором электронов выступают металлы 1-3 групп периодической системы, отдавшие свои валентные электроны на образование полярных связей с лигандами в исходной молекуле, поэтому их размер приближённо можно охарактеризовать атомным остовом (катионом с зарядом от +1 до +3). Если учесть, что вдв радиусы ( $r_w$ ) больше ковалентных ( $r_c$ ) на 0.8-0.85 Å, а ковалентные на столько же больше радиусов катионов ( $r_+$ ), [4.45, 4.85], то получаем:  $r_w + r_+ \approx 2r_c$ , т.е. сумма радиусов донора и акцептора близка к длине нормальной ковалентной связи (естественно, с координационным числом на единицу большим).

Сравнение данных таблиц 2.18, 2.20, 2.36 (связи M-O в кристаллических оксидах с  $N_c = 6$  и 8) и табл.2.88 (связи M-O в водных растворах и кристаллогидратах) показывает, что межатомные расстояния в этих структурах при одинаковых координационных числах очень близки:  $d(M-O)_{\text{оксид}} - d(M-O)_{\text{водн}} \approx 0.04$  Å. Расстояние Be-O в  $Be(OH)_2$  равно 1.63 Å [4.86], а в водных растворах 1.67 Å

(табл.2.88); длина связи Ga-N в  $Ga(NH_3)(NH_2)F_2$  равняется 1.904 Å для  $NH_2$  и 1.901 Å для  $NH_3$  [4.87]. Длины донорно-акцепторных связей M...N в комплексах  $H_3B \cdot NH_3$  1.58 [4.88],  $H_3Al \cdot N(CH_3)_3$  2.06 [4.89],  $H_3Ga \cdot N(CH_3)_3$  2.13 Å [4.90], тогда как в кристаллах MN длины связей составляют 1.57, 1.89 и 1.92 Å соответственно (табл.2.17). Если учесть различие в кратностях связей M-N в этих классах соединений, то совпадение расстояний можно считать удовлетворительным.

Энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов варьируют в очень широких пределах – от 1 до 200 кДж/моль [4. 91- 4.93]. Однако следует иметь в виду, что эти величины, строго говоря, являются не энергиями связей  $M \cdots X$ , а энергиями образования комплекса из двух молекул, аналогично тепловому эффекту образования NaCl из молекул  $Na_2$  и  $Cl_2$ .

С точки зрения структурной химии, донорно-акцепторный механизм соединения двух молекул в комплекс принципиально не отличается от процесса димеризации молекул, например,  $BeCl_2 \rightarrow Be_2Cl_4$ ,  $BH_3 \rightarrow B_2H_6$ ,  $NbF_5 \rightarrow Nb_2F_{10}$  и т.д., или конденсации молекул NaCl в кристалл. Разница заключается только в том, что в перечисленных примерах повышаются координационные числа и катионов и анионов, а в донорно-акцепторных комплексах – только «катионов», что вносит особенности в изменения межатомных расстояний.

В заключение данного раздела рассмотрим проблему водородной связи (H-связи). Этому вопросу посвящены многочисленные монографии и обзоры (отметим лишь несколько последних [4.94-4.100]) в виду чрезвычайной важности процессов ассоциации полярных молекул через атом водорода. Однако этим термином называют многие факты, которые не принадлежат исключительно H-связи, не являются специфичными для неё. Поэтому перед рассмотрением экспериментальных характеристик этой связи нужно уточнить терминологию.

Какие свойства обычно приводят в пользу существования H-связи? Прежде всего, молекулярно-физическое поведение жидкостей, молекулы которых могут быть соединены H-связями. Классическим примером является ряд  $H_2Te \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2S \rightarrow H_2O$ , температура плавления в котором сначала убывает в последовательности  $-50^\circ, -65^\circ, -84^\circ$  C, а затем у воды она повышается до  $0^\circ$  C. Также ведут себя и температуры кипения. Аналогичная картина наблюдается в ряду  $HI \rightarrow HBr \rightarrow HCl \rightarrow HF$ , что также объясняют возрастающей ассоциацией молекул HX через атом водорода. Вместе с тем, в указанных рядах одновременно действуют два противоположных фактора: возрастает полярность молекул и следовательно усиливается их взаимодействие, но уменьшается поляризуемость и следовательно падает вдв взаимодействие. Поэтому подобные изломы в температурах превращений есть и у веществ, не содержащих водород. Например, температуры кипения галогенидов бериллия:  $BeI_2$   $590^\circ$ ,  $BeBr_2$   $520^\circ$ ,  $BeCl_2$   $500^\circ$ ,  $BeF_2$   $1160^\circ$  C; алюминия:  $AlI_3$   $180^\circ$ ,  $AlBr_3$   $98^\circ$ ,  $AlCl_3$   $193^\circ$ ,  $AlF_3$   $1040^\circ$  C; температуры плавления галогенидов цинка:  $ZnI_2$   $446^\circ$ ,  $ZnBr_2$   $392^\circ$ ,  $ZnCl_2$   $326^\circ$ ,  $ZnF_2$   $872^\circ$  C.

Вместе с тем, бесспорным фактом является наличие H-связей в структуре льда и жидкой воды, которые полностью разрушаются только при очень высоких температурах. Наличие этих связей препятствует плотной упаковке молекул воды и приводит к понижению её плотности при замерзании. Чтобы оценить реальное влияние H-связей на структуру и физико-химические свойства нужно опре-



делить их энергии. Наиболее надёжным методом является измерение теплот диссоциации газообразных димеров  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{NH}_3)_2$ ,  $(\text{HF})_2$ ,  $(\text{HCl})_2$ , которые по данным [4.101] составляют в среднем соответственно 19, 24, 18 и 9.6 кДж/моль.

Сравнение с данными табл.1.10 показывает, что энергии Н-связей составляют проценты от энергий нормальных химических связей Н-О, Н-Н, Н-Ф и Н-Сl. Поэтому и изменения физических свойств из-за образования этих связей должны происходить в таких же пределах.

Наиболее распространённая трактовка геометрических характеристик Н-связей в системах А-Н...А заключается в закономерном уменьшении расстояния Н...А при росте длины связи А-Н вплоть до их выравнивания и образования симметричной связи А...Н...А. Выше было показано, что аналогичная картина имеет место и в системах, не содержащих водород, а симметризация с соответствующим изменением длин связей является следствием увеличения координационного числа атома водорода от 1 до 2.

Дифракционными исследованиями установлено, что в О-Н...А сила Н-связи, как можно судить по её длине, уменьшается по мере отклонения системы от линейности [4.96]. Выше (см.раздел 2.8) было показано, что сокращение расстояния в данном случае вызвано анизотропией вдв радиуса водорода, который имеет минимальный размер именно в направленный химической связи ( $r_w^*$ ).

Вообще, масштаб изменений расстояний из-за образования Н-связей можно видеть из сопоставления длин связей М-ОН в ряду гидроокисей  $\text{KOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{V}(\text{OH})_3$  и М-Ф в ряду фторидов той же стехиометрии, которые различаются на  $0.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$  [4.102], хотя принято считать, что в  $\text{KOH}$  водородные связи отсутствуют, а в  $\text{V}(\text{OH})_3$  – очень сильные.

ИК-спектроскопическое исследование Н-связей в гидроокисях основано на смещении полос поглощения, например ОН-группы, однако этот эффект в действительности зависит как от структуры молекулы в целом, так и от присоединённой массы колеблющихся атомов. Специальный анализ спектроскопических характеристик гидроксилсодержащих соединений показал, что наибольшее смещение частот имеет место в таких веществах, где водородные связи отсутствуют вовсе [4.103].

Наиболее перспективным методом изучения особенностей химического взаимодействия с участием атомов водорода является изучение электронной структуры веществ, на которую в меньшей степени влияют механические характеристики молекул. Одним из таких методов является определение электронной поляризуемости Н-связи, рассмотренное в разделе 3.4.

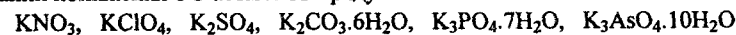
Таким образом, ассоциация молекул с полярным атомом водорода является фактом, но она не специфична только для этого атома. Особенностью положительно заряженного атома водорода является его чрезвычайно малый размер, поэтому координационное число у него может быть только 2, что делает Н-связи направленными и насыщаемыми. Именно эти особенности в случае структур, находящихся на границе термодинамической стабильности, могут оказывать существенное влияние несмотря на малую величину энергии Н-связи, например препятствовать плотной упаковке (лёд), понижать симметрию ( $\text{KF}$  высшей категории симметрии, а  $\text{NH}_4\text{F}$  – средней), влиять на состав кристаллогидратов. Так,

из-за образования Н-связей между атомами водорода  $\text{NH}_4$ -иона и анионом, присоединение молекул воды к аммонийным солям происходит в меньшей степени, чем к К-аналогам:  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$  и  $\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и т.д.

По причине ограничения возможностей образования Н-связей с анионами уменьшается количество молекул воды и в кристаллогидратах кислых солей по сравнению со средними:

$\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{KHCO}_3$	$\text{KHF}$
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$		

Количество молекул кристаллизационной воды коррелирует с величиной отрицательного заряда на атоме кислорода в анионе  $\text{AO}_n$ , как можно судить на основании понижения ЭО атомов А в ряду:



В противоположном направлении увеличивается сила кислот  $\text{H}_n\text{AO}_m$ , поскольку их диссоциации в воде противодействуют Н-связи, которыми водород соединён с анионом.

Специальный интерес представляет изменение силы водородных связей при изменении термодинамических условий. Так, нейтронографическое исследование воды при  $400^\circ\text{C}$  показало отсутствие Н-связей, при этом длина связи О-Н равна 1 Å, расстояние Н...Н 1.55 Å, координационное число атома водорода 0.98, а кислорода 2.15 [4.104]. Наоборот, уменьшение температуры ниже комнатной приводит к росту расстояния между молекулами воды и повышению координации до 4 из-за усиления Н-связей [4.105].

#### 4.3 Электроотрицательность и ионность связи

Представленные в предыдущих разделах экспериментальные характеристики полярных веществ можно описать в виде функции от какого-то свойства атома. Таким аргументом в структурной и квантовой химии, обычно выбирают электроотрицательность атома. Как было показано, ЭО не является константой, а зависит от валентности, координации и гибридизации связей атома. Рассмотренные выше определения ЭО дают согласующиеся между собой, но имеющие разную размерность величины. Это обстоятельство, не характерное для физических понятий, послужило одним из предметов дискуссии о роли и месте концепции ЭО в изучении химической связи. Остановимся кратко на этой дискуссии.

Впервые негативное отношение к концепции ЭО было высказано Фаянсом [4.106], который заметил, что постоянные значения ЭО атомов противоречат изменению заряда на атоме хлора в ряду хлор-ацетилен, -этилен, -этан в последовательности (+), (0), (-). В действительности ЭО углерода в  $\sigma$ -связях различны: 2.5 для  $sp^3$ , 2.9 для  $sp^2$  и 3.2 для  $sp$ , а  $\chi_{\text{Cl}} = 3.0$ , что и приводит к изменению знака заряда при соединении хлора с углеродом в разном состоянии гибридизации. В своём письме к Фаянсу в 1959 г. я обратил его внимание на это обстоятельство.

Следующее серьёзное замечание принадлежит Хьюккелю [4.107], который считал физической некорректной размерность «энергия<sup>1/2</sup>». В нашем ответе

[4.108] указывалось, что Полинг использовал для вычисления ионности связей  $\Delta\chi^2$ , размерностью «энергия», а также отмечалась аналогия ЭО с  $\Psi$ -функцией, у которой физический смысл имеет квадрат её модуля.

В 1962 г. с критикой концепции ЭО выступил Сыркин [4.109], полагая, что её прогрессивное развитие закончилось, поскольку она не может объяснить накопившиеся экспериментальные данные. В нашей рецензии [4.110] сказано, что данная статья содержит фактические ошибки, не учитывает новейшие результаты, а оперирует лишь постоянными величинами ЭО, которые действительно не могут всё объяснить.

В 1963 г. Спиридонов и Татевский [4.111] изложили своё отрицательное отношение к концепции ЭО, основанной на представлении «атомы в молекулах», которое якобы противоречит философии квантовой механики. Разбор критических замечаний этих авторов и демонстрация их иррационального характера даны в статьях [4.112, 4.113]. В последней специально рассмотрен вопрос о размерности ЭО: поскольку при образовании химической связи изменяются все физические свойства, её можно охарактеризовать по-разному, что является не дефектом, а преимуществом химии. Поэтому ЭО, как и любое другое химическое понятие (молекула, кислота, металл, и т.п.), можно «измерить» разными физическими методами. Подобная точка зрения была высказана и в работе [4.114]. Позднее некоторые авторы вновь вернулись к проблеме размерности ЭО, не учитывая историю вопроса [4.115, 4.116]. Заключая, можно сказать, что система ЭО является своеобразным коммутатором, позволяющим связывать различные физические характеристики вещества и именно это обстоятельство обеспечило ей широкое применение в химии.

После окончания упомянутых споров прошло 40 лет и время расставило всё по своим местам: сейчас нет ни одной книги по строению вещества, кристаллохимии, физической и неорганической химии, спектроскопии, где бы ни использовались понятие и величины ЭО. Более того, ряд авторов считают эту характеристику фундаментальным химическим свойством атома и предлагают ввести её в качестве 3-ей координаты в периодическую систему Менделеева [4.117, 4.118].

Выше были приведены различные системы ЭО – энергетические, геометрические, спектроскопические, здесь в табл.4.8 даны рекомендованные значения для атомов, а в табл.4.9 – такие же величины для молекулярных радикалов.

Таблица 4.8 Рекомендованные электроотрицательности элементов (верхние строчки для молекулярного состояния, нижние – для кристаллического)

Li	Be	B	C	N	O	F			
0.95	1.5	2.0	2.5	2.9	3.4	3.8			
0.60	1.15	1.5	1.8		3.3	3.7			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
0.90	1.25	1.6	2.0	2.25	2.6	3.0			
0.55	0.9	1.35	1.5	2.1	2.5	2.9			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
0.80	1.05	1.4	1.7 <sup>a</sup>	1.7 <sup>b</sup>	1.5 <sup>c</sup>	1.45 <sup>e</sup>	1.6 <sup>f</sup>	1.65 <sup>f</sup>	1.7 <sup>f</sup>
0.45	0.75	1.1	1.4	1.5	1.15	1.1	1.25	1.3	1.35

Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
1.7 <sup>h</sup>	1.6	1.7	2.05		2.5	2.85			
1.0	1.25	1.5	1.7	2.2	2.4	2.75			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
0.75	1.0	1.3	1.6 <sup>a</sup>	1.6 <sup>b</sup>	2.0 <sup>d</sup>	2.0	2.1 <sup>g</sup>	2.1 <sup>g</sup>	2.1 <sup>g</sup>
0.45	0.7	1.0	1.3	1.5	1.6	1.7	1.4	1.5	1.5
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
1.6	1.5	1.7	2.0 <sup>k</sup>	2.1	2.2	2.5			
1.0	1.2	1.5	1.5	1.9	2.1	2.4			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
0.75	0.95	1.2	1.6 <sup>a</sup>	1.6 <sup>b</sup>	2.0 <sup>d</sup>	2.0	2.1 <sup>g</sup>	2.1 <sup>g</sup>	2.2 <sup>g</sup>
0.40	0.65	0.95	1.25	1.45	1.6	1.7	1.5	1.5	1.6
Au	Hg	Tl	Pb <sup>k</sup>	Bi	Th	U			
1.7 <sup>i</sup>	1.8	1.8 <sup>j</sup>	2.1		1.5	1.5			
1.0	1.4	1.4	1.5	2.0 <sup>l</sup>	1.2	1.2			

a)  $\nu = 4$ , для  $\nu = 2$ :  $\chi = 1.4$ ; b)  $\nu = 3$ , для  $\nu = 5$ :  $\chi = 2.2$ , Nb = 2.0, Ta = 1.9; c)  $\nu = 2$ , для  $\nu = 3$ :  $\chi = 1.9$  (мол.) и 1.2 (крист.), для  $\nu = 4$ :  $\chi = 2.3$ ; d)  $\nu = 4$ ; e)  $\nu = 2$ , для  $\nu = 3$ :  $\chi = 1.9$ , для  $\nu = 4$ :  $\chi = 2.1$ ; f)  $\nu = 2$ , для  $\nu = 3$ : ЭО: Fe = 1.8, Co = 1.85, Ni = 1.9; g)  $\nu = 4$ , для  $\nu = 2$ :  $\chi$ : Ru = 1.4, Rh, Pd, Os, Ir, Pt = 1.5; h)  $\nu = 1$ , для  $\nu = 2$ :  $\chi = 2.0$  (мол.) / 1.4 (крист.); i)  $\nu = 1$ , для  $\nu = 3$ :  $\chi = 2.4$  (мол.) / 1.8 (крист.); j)  $\nu = 3$ , для  $\nu = 1$ :  $\chi = 1.3$  (мол.) / 1.0 (крист.); k)  $\nu = 4$ , для  $\nu = 2$ :  $\chi = 1.8$  (мол.) / 1.2 (крист.); l)  $\nu = 5$ , для  $\nu = 3$ :  $\chi$ : P = 1.75, As = 1.8, Sb, Bi = 1.7

Таблица 4.9 Рекомендованные электроотрицательности молекулярных радикалов

Радикал	$\chi$	Радикал	$\chi$	Радикал	$\chi$	Радикал	$\chi$
CF <sub>3</sub>	3.1	NF <sub>2</sub>	3.7	OF	4.0	[ClO <sub>4</sub> ]	4.9
CCl <sub>3</sub>	2.9	NCl <sub>2</sub>	3.2	OCN	3.6	[ClO <sub>3</sub> ]	4.8
CBR <sub>3</sub>	2.7	NH <sub>2</sub>	3.0	OH	3.5	[SO <sub>4</sub> ]	4.0
Cl <sub>3</sub>	2.5	NO <sub>2</sub>	3.5	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.5	[SO <sub>3</sub> ]	3.6
CH <sub>3</sub>	2.4	NC	3.5	OCH <sub>3</sub>	3.4	[NO <sub>3</sub> ]	3.8
CHCH <sub>2</sub>	2.8	NCO	3.5	SH	2.5	[PO <sub>4</sub> ]	3.7
CCH	3.1	NCS	3.4	SCH <sub>3</sub>	2.6	[CO <sub>3</sub> ]	3.7
CN	3.3	N <sub>3</sub>	3.3	SCN	2.8	[BO <sub>3</sub> ]	3.4
CO	3.2						
COOH	2.9						

На величины  $\chi$  влияют как эффективные заряды атомов, так и кратность их связей: положительные заряды увеличивают, а отрицательные – уменьшают ЭО, а кратность, как правило, уменьшает  $\chi$  в направлении  $\pi$ -связей и увеличивает – в направлении  $\sigma$ -связей. Количественно это выглядит следующим образом: появление заряда +1 увеличивает ЭО на 2.0 для элементов II периода, на 1.0 – для III периода, на 0.7 – для IV периода и на 0.5 для элементов V-VII периодов; появление -1 уменьшает ЭО элементов II периода на 0.6 и для всех остальных

элементов – на 0.4 . С помощью этих поправок можно вычислить изменение ЭО центрального атома молекулы или иона по мере последовательного присоединения лигандов, что существенно для вычисления ионностей связей в многоатомных соединениях. Что касается влияния кратности связи, то в наиболее важном случае углерода в ряду связей: одинарная, полуторная, двойная, тройная, ЭО изменяется в последовательности: 2.5 → 2.3 → 2.2 → 2.0, а в противоположном от кратной связи направлении: 2.5 → 2.7 → 2.9 → 3.2, т.е. суммарная ЭО углерода сохраняется в пределах ± 0.1 .

Концепция ЭО была создана Полингом, прежде всего, для оценки ионности связи ( $i$ ), т.е. смещения центра тяжести электронного облака связи в сторону одного из атомов. Экспериментальные величины  $i$  галогеноводородов, определённые из дипольных моментов (табл. 3.6), были аппроксимированы Полингом [4.119] формулой

$$i = 1 - e^{-A} \quad (4.23)$$

где  $A = a\Delta\chi^2$  ( $a = 0.18$ ) . Эта формула даёт хорошее согласие с опытом и поэтому неизменно используется в структурной и квантовой химии для оценки ионности связей в молекулах. В табл.4.10 в левых колонках приведены значения  $i$  в молекулах зависимости от разницы ЭО партнёров связи .

Таблица 4.10 Зависимость ионности связи (%) от разности электроотрицательностей

$\Delta\chi$	мол. крист		$\Delta\chi$	мол. крист		$\Delta\chi$	мол. крист	
0.1	1	4	1.1	23	39	2.1	54	66
0.2	2	8	1.2	26	42	2.2	58	69
0.3	3	12	1.3	29	45	2.3	61	71
0.4	5	16	1.4	32	48	2.4	64	73
0.5	7	20	1.5	35	51	2.6	70	77
0.6	9	23	1.6	38	54	2.8	75	81
0.7	11	26	1.7	41	57	3.0	80	85
0.8	14	29	1.8	44	59	3.2	84	88
0.9	17	32	1.9	47	61	3.4	88	91
1.0	20	36	2.0	51	64	3.6	91	94

Если умножить значение ионности связи, полученные по этой формуле, на валентность металла в двух- или многоатомных молекулах, то средним значением по 700 молекулярным галогенидам и халькогенидам элементов 1+7 групп периодической системы оказался эффективный заряд в ± 0.6e . Такое значение заряда не является случайным: по мнению Полинга [4.120] рассредоточение электрических зарядов в молекулярной системе приводит к уменьшению её потенциальной энергии. Он сформулировал принцип электронейтральности, согласно которому заряды атомов в стабильных молекулах и кристаллах не должны превышать ± 1/2 e . В дальнейшем он смягчил требование, полагая , что заряды могут колебаться в пределах ± 1e [4.119] . Этот принцип позднее был обоснован теоретически и экспериментально, и сейчас он играет определяющую роль в построении молекул и кристаллов.

В работе Сандерсэна [4.121] была высказана идея, что заряды на атомах при образовании химической связи определяются выравниванием ЭО соединяющихся атомов . Эта идея оказалась очень плодотворной и породило целое направление в структурной и квантовой химии. В принципе, она прямо вытекает из повышения ЭО атома при появлении на нём положительного заряда и понижении – при отрицательном заряде, однако до Сандерсэна никто не сформулировал чётко сам принцип выравнивания электроотрицательности и механизм его реализации. Согласно Сандерсэну [4.122-4.125], электронная плотность атома, нормированная на электронную плотность изоэлектронного атома инертного газа («отношение стабильности»,  $SR$ ), пропорциональна ЭО атома. При образовании двухатомной молекулы отношения стабильности атомов выравниваются:

$$SR_{AB} = (SR_A \cdot SR_B)^{1/2} \quad (4.24)$$

Предположив, что в молекуле NaF ионность связи составляет 75%, Сандерсэна рассчитал ионные  $SR$  для  $Na^+$  и  $F^-$ , а затем и для ионов всех остальных элементов. Зная ковалентные ( $SR_{A0}$ ) и ионные ( $SR_{A+}$ ) величины, можно вычислить ионность связи по уравнению

$$i = (SR_{AB} - SR_{A0}) / (SR_{A+} - SR_{A0}) \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) даёт результаты, согласующиеся с формулой (4.23) в пределах 10% .

Принцип полного усреднения отношений стабильности атомов Сандерсэна распространил на соединения любого состава, предполагая выравнивание  $SR$  всех атомов, например, в  $K_2SO_4$ , что безусловно неправильно, т.к. калий и сера имеют разную природу и заряды в таком соединении. Поэтому Урусов [4.126] предложил выравнивание  $SR$  проводить по отдельным связям, а не для соединения в целом. В нашей работе [4.127] методика усреднения изменена таким образом, что  $SR$  атомов возводились в степень, равную произведению их валентности на число этих атомов в формульной единице:

$$SR_{A_n B_m} = \sqrt[m+n]{SR_A^{ma} \cdot SR_B^{nb}} \quad (4.26)$$

где  $a$  – валентность атома А,  $b$  – валентность В,  $n$  – количество атомов А,  $m$  – количество В в молекуле. Для нейтральных молекул  $na = mb$  и уравнение (4.26) переходит в (4.24) . Таким образом, при образовании любой сложной молекулы выравниваются только  $SR$  соединяющихся атомов. Позднее к такому же выводу пришли в работе [4.128] .

Модифицированный метод Сандерсэна применим и к вычислению  $SR$  комплексных ионов, например сульфат-иона:

$$SR_{SO_4} = \sqrt[3]{SR_S^3 \cdot SR_O^4} \quad (4.27)$$

Зная отношение стабильности серы в  $SO_4$ , можно рассчитать её заряд, хорошо согласующийся с экспериментальным значением, полученным методом рентгеновской спектроскопии. Аналогичный отказ от полного выравнивания  $SR$  всех атомов был сформулирован и применительно к органическим соединениям: авторы [4.129-4.133] отметили, что только в таком случае будут различаться  $SR$  изомеров или атомов, входящих в состав разных радикалов . Авторы предложи-

ли учитывать структуру молекулы и подсчитывать  $SR$  последовательно от выбранного атома к периферии. При таком способе расчёта получены наилучшие результаты по сравнению со всеми другими методами вычисления зарядов на атомах органических соединений [4.130].

Принцип выравнивания ЭО, высказанный Сандерсэном, послужил началом многочисленных исследований, приведших к созданию нового приёма квантовой химии – метода выравнивания орбитальных электроотрицательностей (ВОЭО); изложение полученных этим методом результатов см. в [4.134-4.136, 4.118]. Метод ВОЭО был применён и к кристаллическим веществам, в частности для интерпретации структур и свойств полиморфных модификаций и силикатов [4.137-4.140].

Метод Сандерсэна позволяет определить изменения размеров атомов по мере их ионизации. Основополагающее уравнение этого метода, записанное в форме

$$r = (N / 4.19 SR \rho_i)^{1/3} \quad (4.28)$$

где  $N$  – число электронов атома,  $\rho_i$  – электронная плотность изоэлектронного атома инертного газа, при подстановке в него значений  $SR$  для ионов (которые вычисляются независимым образом) даёт значения ионных радиусов, хорошо согласующиеся эмпирическими значениями [4.141]. Можно надеяться, что и значения радиусов атомов для промежуточных значений ионности будут соответствовать действительности. Кривые изменения радиусов атомов по мере их ионизации (см.рис.7) были использованы для вычисления ЭО атомов по мере их ионизации, а точка пересечения зависимостей  $\chi = f(i)$  для катионов и анионов даёт равновесную ионность связи [4.142].

Завершая рассмотрение определений ионности связи в молекулах, отметим, что в уравнении Полинга ионность связи зависит только от разности ЭО. В работах Парра, Пирсона, Коморовского [4.115,4.143-4.147] было введено в теорию полярной связи понятие жёсткости

$$\eta = \frac{1}{2} (IP + EA) \quad (4.29)$$

Увеличение жёсткости действует в направлении, противоположном росту разницы ЭО, и поэтому такие элементы как Li, F, H, образуют более ковалентные связи, чем следует из их электроотрицательности. По Коморовскому отсутствие переноса заряда в связи А–В определяется равенством:  $\chi_A \eta_A = \chi_B \eta_B$ . Согласно Пирсону перенос заряда в связи регулируется уравнением

$$i = (\chi_A - \chi_B) / 2 (\eta_A + \eta_B) \quad (4.30)$$

т.е.  $\Delta\chi$  ведёт к смещению электронов, а сумма жёсткостей действует как сопротивление. Разработка этого направления квантовой химии продолжается весьма активно, но его дальнейшее обсуждение выходит за рамки данной книги (см. обзор [4.118]).

Переход от молекулярного к кристаллическому состоянию со структурной точки зрения сводится к изменению координационного числа, что можно учесть изменением ЭО или введением в экспоненту формулы (4.23) коэффициента  $1/N_c$  [4.45]. Рассмотрим оба подхода.

Прямое сопоставление эффективных зарядов атомов, определённых методом Сигети (см.раздел 4.1), и ЭО атомов позволяет установить зависимость

$e^*$  от  $\Delta\chi$ , которую можно выразить средними цифрами, представленными в табл. 4.10 в правых колонках. Разброс экспериментальных значений зависит от ряда факторов, в частности от превышения реальной валентности элементов  $b$ -подгрупп и ба, 7a,8a - элементов в закисном состоянии над формальной валентностью из-за участия в химической связи d-электронов из предыдущего слоя [4.45, 4.148-4.152]. Расчёты зонной структуры [4.153, 4.154] показали, что в случае галогенидов свинца только при учёте участия 6s-электронов Pb во взаимодействии с p-орбиталями галогенов ионность связи совпадает с экспериментальным значением. Кристаллохимические оценки [4.155] дают для моногалогенидов Cu, Ag, Tl величину эффективной валентности  $1.4 \pm 0.1$ , а для двухвалентных Sn, Pb, Cr, Mn, Fe, Co и Ni  $2.4 \pm 0.1$ . Деление экспериментальных значений  $e^*$  на эффективную валентность приводит к согласию с результатами метода ЭО.

Другой способ расчёта ионностей связей в кристаллах основан на идее Полинга, что  $i$  растёт вместе с увеличением координационного числа. Обоснованием является сохранение валентности атомов при конденсации молекулы: в кристалле, например, NaCl может существовать только одна нормальная химическая связь Na–Cl, а с остальными лигандами атом натрия может взаимодействовать только электростатическим способом. Поскольку в координационном многограннике NaCl<sub>6</sub> все связи эквивалентны, то единственная химическая связь должна осциллировать между 6 положениями, т.е. облако валентных электронов будет равномерно «размазано» между шестью лигандами. Таким образом, по Полингу

$$i = 1 - e^{-A/N} \quad (4.31)$$

где  $A$  – как в формуле (4.23). В случае поливалентных атомов  $A$  надо умножить на  $v/N_c$ .

Однако электростатическое взаимодействие ионов в кристаллической решётке будет приводить к деформации электронных оболочек анионов, к дополнительному смещению их внешних электронов в область химической связи. Эта поляризационная поправка возрастает с увеличением координационного числа и для щелочных галогенидов составляет от 50 до 80 % общей величины эффективного заряда атома [4.156]. Назовём эту поправку поляризационной ионностью связи,  $i_{pol}$ . В работе [4.157] предложена методика её оценки.

Очевидно, что  $i_{pol}$  в случае кристалла NaCl будет определяться конкуренцией двух факторов – притяжением  $e^-$  атомом натрия (его сродством к электрону) и противодействием отдалё  $e^-$  атомом хлора (его потенциалом ионизации в валентном состоянии,  $IP^v$ ). Последние величины составляют для: F 20.86, Cl 15.03, Br 13.10, I 12.67, O 17.28, S 12.39, Se 11.68, Te 11.04, N 14.78, P 10.73, As 9.36 и Sb 8.75 эВ. Что касается сродства к электрону атомов металлов в валентном состоянии, то они достаточно близки к ЭО тех же атомов в соответствующих связях:  $\chi = \chi^0 + bq$ , где  $q$  – производная  $\chi$  по  $q$ . Поляризационная ионность связи M–X вычисляется по формуле, применяемой при описании ион-дипольного взаимодействия:

$$i_{pol} = \frac{IP_M^v - \chi_M}{IP_M^v + \chi_M} \quad (4.32)$$

Зная  $i_{pol}$ , можно рассчитать  $i_{cryst}$  по уравнению

$$i_{\text{cryst}} = [v i_{\text{mol}} + (N_c - v) i_{\text{pot}}] / N_c \quad (4.33)$$

Повышение ионности связи при увеличении координационного числа сопровождается, как было показано во 2-й главе, увеличением её длины, что противоречит уравнению (2.17), по которому при росте полярности связи уменьшается её длина. Суммарное изменение длины связи при изменении полярности (рис.7) объясняет это противоречие: в области преимущественно ковалентных связей (органические соединения) действует правило Шомакера-Стивенсона, а при  $i > 50\%$  (неорганические соединения) – правило Полинга. Этот график объясняет причину ещё одного кристаллохимического парадокса, а именно пригодности ионных радиусов для вычисления длин связей, далёких от ионного состояния: при  $i \sim 50\%$  радиусы атомов металлов на 70-90% приближаются к размерам катионов.

Третий способ вычисления ионности связей в кристаллах с помощью ЭО основан на использовании принципа выравнивания отношений стабильности. Для кристаллов АВ было предложено [4.158] вычислять  $SR$  атомов по уравнениям:

$$SR_A^{\text{cryst}} = (S_A S_B^\alpha)^{\frac{1}{1+\alpha}}, \quad SR_B^{\text{cryst}} = (S_B S_A^\alpha)^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (4.34)$$

где  $\alpha$  - приведенная константа Маделунга. Для нахождения эффективных зарядов атомов в кристаллах необходимо сопоставить  $SR^{\text{cryst}}$  в соединении с такими же значениями для атомов в ковалентных и ионных связях.

Таблица 4.11 Эффективные заряды атомов в кристаллах ( $e^*/v$ )

остав	a	b	c	d	e	f	g	h
LiF	0.81	0.73	0.88		0.88	0.87	0.90	0.91
NaCl	0.77	0.79	0.88	0.9	0.74	0.81	0.81	0.94
KCl	0.81	0.83	0.97		0.76	0.83	0.83	0.95
KBr	0.78	0.83	0.70		0.73	0.81	0.80	0.95
MgF <sub>2</sub>	0.76	0.69	0.95	0.65	0.83	0.80		
MgO	0.59	0.56	0.90	0.5	0.69	0.75	0.59	0.84
CaF <sub>2</sub>	0.84	0.73	0.86		0.86	0.83		
CaO	0.60	0.58	1.00		0.72	0.78	0.57	0.92
BaO	0.74	0.53	1.00		0.75	0.80	0.56	0.93
ZnS	0.44	0.36			0.39	0.48		0.62
CdSe	0.43	0.24			0.41	0.44		0.68
FeO	0.46	0.52	0.74		0.59	0.66		0.87
BN	0.38				0.48	0.33	0.45	0.26
AlN	0.41		0.60	0.21	0.54	0.43	0.44	
AlP	0.24		0.27	0.28	0.29	0.25	0.29	0.39
GaAs	0.14	0.22	0.17		0.29	0.21	0.32	0.32
InSb	0.11	0.15	0.06		0.20	0.17	0.08	0.33
SiC	0.24			0.18	0.20	0.07		0.20

а) Сциггетти, б) термохимия, в) рентгенография, д) рентгеноспектроскопия, е) таблицы 4.8 и 4.10, ф) уравнение (4.33), г) уравнение (4.34), h) Филлипп

Ещё одним эмпирическим способом оценки ионности связи является термохимический метод. Предполагая, что энергия химической связи в кристалле является суперпозицией ковалентной и ионной составляющей, после вычитания из экспериментального значения энергии ковалентной компоненты можно, зная межатомные расстояния, определить величину эффективных зарядов на атомах. Точность получаемых при этом результатов определяется корректностью вычислений ковалентной энергии кристаллического соединения. Отсылая за подробностями термохимических расчётов к литературе [4.159-4.166], приведём в табл.4.11 соответствующие значения эффективных зарядов атомов в ряде кристаллов.

Результаты вычислений ионности связей с помощью таблиц 4.8 и 4.10, и по уравнениям (4.33), (4.34) сопоставлены в табл.4.11 с экспериментальными значениями эффективных зарядов. Как можно видеть, методы, основанные на ЭО, дают величины, близкие друг к другу и к опыту. Учитывая простоту прямого сопоставления  $\Delta\chi$  с величинами  $i$ , именно его можно рекомендовать для оценки полярности связей в кристаллах.

Существует много много эмпирических зависимостей, связывающих полярность с различными физико-химическими свойствами, с некоторыми из них мы познакомимся в следующем параграфе, на одной – остановимся здесь. При изучении ИК-спектров молекул HCl, адсорбированных на поверхности кристаллов щелочных галогенидов, обнаружено закономерное смещение  $\nu = 2885 \text{ см}^{-1}$ , характерной для газообразного состояния, в зависимости от разности ЭО галогена и металла [4.167]. Приняв ионность связи в CsCl за 1, авторы получили следующую последовательность значений эффективных зарядов:

	Cl	Br	I
Li	0.50		
Na	0.67	0.62	0.51
K	0.81	0.70	0.65
Rb	0.86	0.79	0.70
Cs	1.00	0.96	0.90

достаточно близкую к экспериментальным величинам ионности связей.

#### 4.4 Эффективные заряды и химические реакции

Из огромного эмпирического материала, относящегося к данной теме, мы рассмотрим, главным образом, кислотно-основные свойства и окислительно-восстановительные реакции, как процессы, наиболее тесно связанные с электронным строением вещества.

Не останавливаясь на изложении теории Брэнстеда-Льюиса, отметим лишь её основной результат: кислотность определяется эффективным зарядом атома кислорода. Так, CO<sub>2</sub>, где на атоме небольшой отрицательный заряд, является кислотой, а K<sub>2</sub>O, где связь близка к ионной, является основанием. Сандерсэ [4.168] показал, что значения  $SR$  (симбатные ЭО) окислов обратно пропорциональны значениям pH при их растворении в воде. В [4.169] метод Сандерсэ применён для определения кислотности силикатов и было показано, что кислотность растёт по мере усложнения структурного мотива и повышения валентнос-

ти катионов, входящих в состав силиката, а накопление гидроксидов в формульной единице усиливает основные свойства.

Концепция ЭО позволяет объяснить и кислотно-основные свойства органических соединений: большая кислотность ароматических соединений по сравнению с алифатическими согласуется с фактом более полярной связи С–Н в бензоле, чем в метане. Аналогичная причина лежит в основе более кислых свойств фенолов по сравнению с жирными спиртами и в кислотах (из-за образования С=О), чем в спиртах. Понижение ЭО углерода в направлении кратной связи хорошо согласуется с восстановительными свойствами этой системы, с лёгкостью присоединения галогенов и т.д.

Помимо кратности, для кислотных свойств органических соединений существенно наличие в составе молекулы полярных атомов, которые увеличивают ЭО углерода и, следовательно, полярность гидроксильного водорода. По этой причине трихлоруксусная кислота более сильная, чем уксусная и т.д.

Этими общеизвестными примерами мы и ограничимся при изложении вопросов кислотно-основного взаимодействия химических веществ. На рассмотрении реакций окисления-восстановления с позиций природы связи мы остановимся более подробно, т.к. данный вопрос имеет принципиальное значение для общей химии.

Для этого снова вернёмся к понятию «заряд атома». Обычно под этим понимается заряд, т.е. дефицит (положительный) или избыток (отрицательный) электронов внутри замкнутой орбит атома по сравнению с изолированным состоянием; назовём его собственным зарядом атома (q). Именно q определяют кулоновскую часть энергии, отвечают за возникновение и положение полос ИК-спектров поглощения, обуславливают атомную поляризацию (т.е. превышение  $\epsilon$  над  $n^2$ ), влияют на энергию отрыва электронов из внутренних слоёв атома.

В процессах же окисления-восстановления существенную роль играет электронная плотность в межатомном пространстве. Заряд атома, определяемый участием электронного облака связи, был назван нами координационным (Q) [4.170], на рис.13 схематично показано различие между q и Q. Сюше [4.171] в аналогичном смысле использовал понятия «физический» и «химический» заряды атома. Для вычисления Q нужно из положительной валентности металла (v) вычесть количество электронов, равное произведению координационного числа ( $N_c$ ) на кратность (N) и ковалентность (c) связей:

$$Q_M = v - N_c \cdot N \cdot c \quad (4.35)$$

или к отрицательной валентности неметалла прибавить произведение  $N_c \cdot N \cdot i$ :

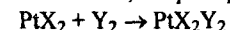
$$Q_X = v - N_c \cdot N \cdot i \quad (4.36)$$

Оценку координационных зарядов атомов по формуле (4.35) можно сравнить с экспериментальными эффективными зарядами, определёнными по методу Баринского [4.4]. В этом методе изучается рентгеновский спектр электрона, выбитого из внутренних слоёв атома и попавшего в область химической связи, что позволяет определить эффективный заряд металла, соответствующий его первой координационной сфере. В табл.4.12 продемонстрировано хорошее согласие расчётных и экспериментальных  $Q_M$  ряда переходных металлов.

Таблица 4.12 Эффективные координационные заряды атомов металлов

Металл	Соединение	$Q_{\text{выч}}$	$Q_{\text{опыт}}$
Cr	$\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.8	1.9
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1.3	1.2
	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0.5	0.1
	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	1.4	1.3
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.8	1.8
	$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	0.6	0.9
	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1.3	1.5
Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.7	1.9
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.4	1.0
	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.7	0.6
	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0.8	0.7
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	0.6	1.2
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.7	0.4
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0.9	1.0
Ni	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.6	0.7
	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0.8	1.0
Os	$\text{OsO}_2$	0.7	0.8
	$\text{K}_2\text{OsCl}_6$	0.5	0.8
	$\text{K}_2\text{OsO}_4$	0.7	0.8
	$\text{K}_2\text{OsNCl}_5$	0.8	0.7
	$\text{KO}_3\text{N}$	0.9	1.0

В случае кристаллических соединений металлов с низкими значениями v и большими  $N_c$  и с расчёты показали, что  $Q < 0$ . Теоретически на это обстоятельство впервые указал Полинг [4.119,4.120], позднее оно было подтверждено методами рентгеновской и радиоволновой спектроскопии. Химический вывод из этого факта был сделан в лаборатории автора в 1959 г.: при наличии отрицательного заряда на атоме металла, обладающего переменной валентностью, действие окислителей будет сводиться не к вытеснению анионов, а к окислению металла и образованию соли со смешанными анионами, например по реакции



Это предположение послужило рабочей гипотезой для синтеза десятков новых соединений со смешанными лигандами. Изучение литературы под этим углом зрения установило множество аналогичных реакций, осуществлённых другими авторами. Общей характерной чертой таких реакций является их осуществление между индивидуальными веществами или в неводных средах, тогда действие окислителей в водных растворах приводит к классическому результату – вытеснению менее электроотрицательного аниона более активным. Обзор таких реакций приведен в [4.170,4.172,4.173], а здесь мы ограничимся только кратким перечислением типов соединений, полученных при действии X на MY, где как правило  $\chi_X > \chi_Y$ :  $\text{Cu}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,  $\text{AuXYZ}$ ,  $\text{Hg}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,  $\text{Tl}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,  $\text{Sn}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,

$(\text{CH}_3)_k\text{SbX}_{5-k}$ ,  $\text{Cr}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,  $\text{WOCl}_3\text{Br}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{X}_2$ ,  $\text{UX}_3\text{Y}$ ,  $\text{Mn}_k\text{X}_l\text{Y}_m$ ,  $\text{ReOBr}_4$ ,  $\text{ReF}_5\text{Cl}$ ,  $\text{FeOCl}$ ,  $\text{PtX}_n\text{Y}_m$ , где X, Y = галогены, халькогены, SCN, N<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>.

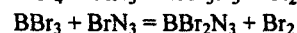
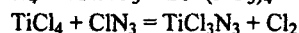
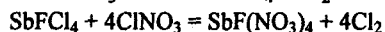
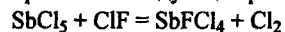
Смешанные галогениды четырёхвалентной платины показывают различные свойства в зависимости от порядка присоединения галогенов к металлу, что вызвано структурными причинами [4.174]. Различными оказались и свойства  $\text{TiSeBr}$  в зависимости от способа синтеза: присоединение Se к  $\text{TiBr}$  ведёт к получению соединения трёхвалентного таллия со структурной формулой  $\text{Br-Tl=Se}$ , а при взаимодействии Tl с  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  разрывается связь Se-Se и образуется соединение одновалентного таллия со структурой  $\text{Tl-Se-Br}$ , что подтверждается методом ИК-спектроскопии. Это явление было названо валентной изомерией [4.175].

Термодинамические оценки показывают, что при наличии на атоме металла отрицательного координационного заряда энергетически выгодно его окисление с образованием соединения со смешанными лигандами [4.176]. Если использовать для качественной оценки способности вещества к окислению температуры энергичного протекания реакций хлорирования [4.177], то они для кристаллических соединений Fe, Co и Ni уменьшаются в последовательности: сульфид < закись ≈ металл < окись < силикат, что коррелирует с величиной и знаком координационных эффективных зарядов. Более правильно определять температуры по тепловым эффектам реакций окисления методом ДТА, что было выполнено на галогенидах ртути [4.173] и закисных солях олова [4.176] (табл. 4.13). Как можно видеть, температуры реакций окисления зависят от ЭО окислителя и полярности связи в окисляемой соли.

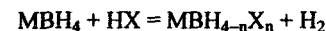
Таблица 4.13 Температура (°C) реакций окисления

Объект	Окислитель					
	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	S	Se	Te
Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>				200	220	320
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				180	210	300
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>				170	200	290
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>				110	125	180
SnO	130	160	220	280	400	600
SnCl <sub>2</sub>	25	80	130	150	240	480

Представляет интерес ещё один тип реакций, который можно назвать «химической аннигиляцией зарядов»; эти реакции открыл Денике (см. обзор [4.178]). В основе реакции лежит различие знака эффективных зарядов у галогенов, входящих в состав галогенидов металлов и в состав кислородсодержащих молекул. Соединение, например атомов хлора, имеющих противоположные заряды, в молекулу Cl<sub>2</sub> приводит к образованию новых связей с остатком молекулы окислителя. В результате протекают следующие реакции:



Недавно был осуществлён синтез [4.179], который тоже можно отнести к реакции Денике:



Возвращаясь к металлам 1-й группы, можно констатировать, что при действии галогенов на щелочные галогениды образуются полигалогениды типа  $\text{MXY}_2$  и  $\text{MXY}_4$ , а в случае меди или золота – смешанные галогениды двух- или трёхвалентного металла, т.е. окислению подвергаются атомы, несущие отрицательный заряд. В этой связи представляла интерес реакция взаимодействия галогенов с галогенидами серебра, в которых металл имеет отрицательный эффективный заряд, но не имеет более высоких валентностей. Действие брома и йода (в индивидуальном состоянии или в виде растворов в органических средах) на твёрдые  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  привело к образованию соответственно  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ , т.е. к обратному (по отношению их ЭО) порядку вытеснения галогенов ЭО [4.180]. Можно предположить, что реакция такого аномального вытеснения галогенов, в действительности, проходила через стадию образования промежуточного комплекса с метастабильным двухвалентным серебром.

#### 4.5 Взаимное влияние атомов в бинарных и комплексных соединениях

В рассмотренных выше структурах бинарных и комплексных соединений мы неоднократно сталкивались со взаимной компенсацией длин и энергий связей в трёхцентровых системах, основанной на конкуренции лигандов в «борьбе» за связываемые электроны. В этом плане особый интерес представляет определение эффективных зарядов атомов в соединениях со смешанными лигандами.

Наиболее изученной в органической химии является система  $\text{EC}\equiv\text{C-H}$ , в которой понижение ЭО углерода в направлении π-связи сопровождается её повышением – в направлении σ-связи. Аналогичный эффект – увеличение ионности связи M-X в системе  $\text{O}=\text{M-X}$  – наблюдается в комплексных соединениях ванадия, молибдена, вольфрама и других переходных металлов. Однако наиболее ярко эффект электронной конкуренции проявился в комплексных соединениях металлов 8-й группы.

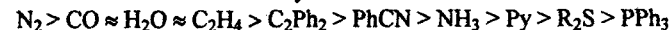
Так, по данным рентгеноэлектронной спектроскопии [4.181] лиганды по акцепторной способности располагаются в последовательности:



которая практически совпадает с рядом ЭО:



Аналогичная способность молекул по тем же данным:



также близка к последовательности первых потенциалов ионизации этих молекул, определяющих полярность ион-дипольных связей.

Компенсационная зависимость в комплексных соединениях исследована диэлектрическим [4.5] и рентгенографическим (см. выше) методами. В табл. 4.14 приведены экспериментальные эффективные заряды атомов в соединениях типа  $\text{M}_n\text{AO}_m$ , откуда видно, что в двойных окислах ионность связи M-O больше, а связи A-O меньше, чем в бинарных окислах тех же элементов (таблицы 4.1 и 4.2).

Таблица 4.14 Эффективные заряды атомов ( $e^*/v$ ) в кислородных соединениях

$M_nAO_m$	+M	+A	-O	$M_nAO_m$	+M	+A	-O
NaNO <sub>3</sub>	0.92	0.04	0.18	SrTiO <sub>3</sub>	0.80	0.71	0.75
RbClO <sub>3</sub>	0.90	0.16	0.28	BaTiO <sub>3</sub>	0.82	0.64	0.70
MgCO <sub>3</sub>	0.67	0.11	0.26	PbTiO <sub>3</sub>	0.85	0.53	0.62
NdAlO <sub>3</sub>	0.84	0.40	0.62	LiNbO <sub>3</sub>	0.77	0.62	0.64
Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.42	0.64	0.53	LiTaO <sub>3</sub>	0.79	0.67	0.69
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.86	0.53	0.70	CaMoO <sub>4</sub>	0.80	0.42	0.52
ZrSiO <sub>4</sub>	0.83	0.38	0.60	CaWO <sub>4</sub>	0.82	0.47	0.56

С помощью метода Сцигетти был исследован эффект электронной конкуренции в таких соединениях переменного состава как твёрдые растворы замещения щелочных галогенидов [4.182]. Табл.4.15 показывает, что ионность связи M-Cl увеличивается при прогрессивном замещении атомов хлора на бром, тогда как ионность связи M-Br уменьшается по мере замещения брома на хлор.

Таблица 4.15 Эффективные заряды атомов в щелочных галогенидах

M	MCl	MCl - MBr	MBr
Li	0.74	0.83 0.59	0.71
Na	0.76	0.85 0.60	0.72
K	0.80	0.88 0.67	0.77
Rb	0.85	0.89 0.72	0.80
Cs	0.86	0.92 0.72	0.81

Существенно, что сумма предельных значений  $e^*_{MCl}$  и  $e^*_{MBr}$  в твёрдых растворах близка к сумме эффективных зарядов атомов в чистых галогенидах, т.е. здесь имеет место зарядовая компенсация. Из приведенных данных следует, что наиболее ионные связи можно реализовать именно в твёрдых растворах щелочных галогенидов при максимальном различии ЭО галогенов, например в системе MCl-MI.

С этих позиций можно объяснить и устойчивость в смешанных соединениях таких валентных состояний, какие не характерны для чистых солей. Так, йодиды Cu<sup>II</sup>, Au<sup>III</sup>, Pt<sup>III</sup> не существуют в индивидуальном состоянии, тогда как Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>I, CuCl, Au<sub>2</sub>Cl, AuBr<sub>2</sub>, TiN<sub>3</sub>I<sub>2</sub>, TiI<sub>2</sub>SCN, TiClF, TiBrF и TiF<sub>2</sub> были синтезированы в нашей лаборатории и оказались вполне устойчивыми при обычных температурах. Повышение стабильности в этих случаях обусловлено оттягиванием электронного облака от металла атомами с высокой ЭО, что предотвращает восстановление окисной формы металла.

Таким образом, в соединениях со смешанными лигандами происходит перераспределение электронной плотности по системам связей, что приводит к компенсационной зависимости длин, частот, зарядов и энергий связей. Поэтому трансвлияния атомов является не уникальной особенностью комплексных соединений, а лишь частным случаем эффекта конкуренции лигандов за обладание валентных электронов. Следует заметить, что автор закономерности трансвлияния И.И.Черняев указывал на возможную универсальность такого типа взаим-

ного влияния атомов, если соединения со смешанными лигандами будут получены и для других металлов [4.183].

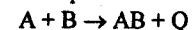
В случае комплексных соединений по мере повышения полярности связей во внутренней сфере увеличиваются отрицательные заряды лигандов и, следовательно, - их электростатическое взаимодействие, которое на определённом этапе может превысить взаимодействие транс-партнёров через центральный атом. В квадратном или октаэдрическом комплексах кулоновский эффект сравняется (учитывая геометрию) со взаимодействием зарядов по координате Вернера при ионности связи ~ 60%. Следовательно, лиганды в преимущественно ионных веществах будут взаимодействовать по цис-механизму, преимущественно ковалентные - по транс-механизму. Опыт показал, что ряды транс- и цис-влияния обратимы, т.е. наиболее активные транс-лиганды проявляют минимальное цис-влияние [4.184].

Следует подчеркнуть, что в результате транс-влияния происходит ионизация лиганда, подвергнувшегося такому влиянию, причём прочность его связи при этом не уменьшается, как иногда утверждают, а наоборот - увеличивается. Однако, в водных растворах полярные связи лучше диссоциируют из-за более энергичной гидратации. Если изучать поведение комплексных соединений в неводных растворителях, то ряд транс-влияния может существенно измениться и даже обратится. Поэтому главным эффектом транс-влияния следует считать именно ионизацию лигандом, о чём собственно и говорил в своей основополагающей работе Черняев [4.185], а химическое поведение вещества является следствием этого факта и свойств среды.

#### 4.6 Изменение характера химической связи под давлением

Распределение электронной плотности в молекулах и кристаллах должно изменяться при изменении термодинамических условий. Имеющиеся сегодня экспериментальные данные, полученные спектроскопическими методами, указывают на уменьшение ионности связи при возрастании давления (за исключением RbF<sub>2</sub>, где измерения дали противоположный результат) [4.8,4.186-4.190]. Принципиально важной является информация, полученная при изучении под давлением GaSe: при сжатии заряд смещается из внутримолекулярных к межмолекулярным связям [4.188]. Однако трудности измерения диэлектрических констант, показателей преломления и характеристических частот при высоких давлениях, усиление эффекта ангармоничности и деформация полос поглощения в ИК-спектре при сжатии тела ограничивают объекты исследования и точность полученных результатов. Поэтому желательно привлечение независимых методов определения эффективных зарядов атомов в кристаллах.

Использование термохимического метода ЭО для решения этой задачи описано в статьях [4.191,4.192]. Рассмотрение системы



где Q - тепловой эффект, при высоком давлении позволяет по известным сжимаемостям компонентов и продуктов реакции определить энергии сжатия левой и правой частей данной системы]. Оказалось, что почти во всех случаях энергия сжатия смеси больше, чем соединения, т.е. тепловой эффект реакции под давлением падает (на примере системы Sn + S это было показано экспериментально

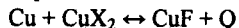


[4.193] ) и, следовательно, уменьшается разность ЭО и полярность связей. Уменьшение теплового эффекта под давлением можно преобразовать в изменение эффективных зарядов], которые качественно согласуются с экспериментальными значениями  $de^*/\partial P$ .

Уменьшение ионности связей при сжатии вполне понятно, т.к. при сближении атомов усиливается перекрывание валентных орбиталей. Вместе с тем, в случае AgI, TlI, HgTe, AlSb, и InAs и др. при сжатии наблюдается противоположный эффект – рост полярности. В [4.192] это объяснено аддитивным характером сжимаемости ( $\sigma$ ) соединения: если  $\sigma_A > \sigma_B$  (случай соединений из *ab*-элементов), тогда при возрастании давления атомный радиус А будет уменьшаться сильнее, чем радиус В, и поскольку  $\chi_A < \chi_B$ , а  $\chi \sim 1/r$ , то  $\Delta\chi_{AB}$  будет падать. Для соединений *bb*-элементов возможно  $\sigma_A < \sigma_B$ , тогда размер атома В при сжатии будет уменьшаться сильнее, чем А и в результате  $\Delta\chi$  будет расти. Однако, рост ионности будет ограничен, т.к. уменьшение радиуса аниона способствует превращению вещества в структуру с повышением координационного числа и жёсткости. После этого энергия сжатия смеси превысит таковую для соединения и полярность начнёт падать. Таким образом, хотя общая тенденция при сжатии состоит в повышении ковалентности, возможен кратковременный рост полярности связи в соединениях «жёстких» катионов и «мягких» анионов.

Когда  $\Delta\chi$  станет равным нулю, система придёт в состояние термодинамического равновесия смеси и соединения, что означает возможность диссоциации последнего под давлением. Хотя факты такой диссоциации известны, соответствующие давления в случае щелочных галогенидов составляют сотни ГПа и пока экспериментально не зафиксированы. В случае гидридов щелочных металлов из-за чрезвычайно высокой сжимаемости аниона водорода давления диссоциации оказались низкими, однако при изучении сжатия RbH и CsH [4.194, 4.195] не было обнаружено никаких фазовых превращений соответственно до 120 и 250 ГПа, а ширина запрещённой зоны монотонно уменьшалась до 2.7 эВ (RbH) и 1.9 эВ (CsH). Вообще, фазовые переходы 2-го рода для соединений цезия известны (см. раздел 2.11) и можно допустить, что в процессе сжатия гидридов щелочных металлов происходит перемена зарядности катионов и анионов. Это предположение, конечно, требует экспериментальной проверки.

Знание теплового эффекта реакции под давлением позволяет оценить возможность стабилизации таких веществ, которые при нормальном давлении не существуют. Так, если рассмотреть реакции типа



где X – галоген, то очевидно, что изменение теплового эффекта реакции под давлением определит сдвиг равновесия в ту или иную сторону. Если учесть, что сжимаемости компонентов этой системы изменяются в ряду  $Cu \ll CuX \leq CuX_2$ , то видно, что существование CuF под давлением будет термодинамически оправдано. Расчёты показывают, что под давлением может существовать и  $CuI_2$  в структуре  $CdI_2$ .

Геометрическая оценка изменения ионности связи описано в статьях [4.196, 4.197]. Идея метода состоит в расчёте ЭО атомов при изменении их размеров под давлением и определении  $\Delta\chi = f(P)$ . Принципиальная трудность

заключается в вычислении изменений ковалентных радиусов неметаллов, в частности – галогенов, молекулы которых при сжатии испытывают изменения внутри- и межмолекулярных расстояний разного знака. В [4.196] уменьшение ковалентных радиусов вычислялось обратно пропорционально увеличению вдв радиусов элементов, а в [4.197] – пропорционально отношению энергий химической и вдв связей. Конечно, описанный подход не является строгим, т.к. он подразумевает монотонное изменение ковалентных и вдв радиусов, тогда как в действительности это имеет место только при полиморфном превращении, т.е. фазовый переход 1-го рода заменён на переход 2-го рода. Тем не менее, приведенные в табл. 4.16 значения производных  $de^*/\partial P$ , полученные по этой процедуре, согласуются с данными опыта. Состояние  $\Delta\chi = 0$  соответствует барической диссоциации кристаллического соединения и в этой части результаты термодинамического и геометрического подходов близки.

Таблица 4.16 Изменение зарядов атомов в кристаллах под давлением ( $de^*/dP, 10^{-3}kb^{-1}$ )

M	Cl		Br		I	
	ЭО	[4.192]	ЭО	[4.192]	ЭО	[4.192]
Li	1.22	0.8	2.15	0.95	2.87	
Na	1.26	1.1	2.20	1.3	2.91	1.9
K	1.32	1.8	2.26	2.1	2.94	2.8
Rb	1.33	2.1	2.26	2.6	2.93	3.3
Cs	1.38		2.35		3.01	

Превращение ковалентной связи в металлическую при фазовом превращении под давлением молекулярной структуры в одноатомную решётку описано во 2-й главе и здесь мы кратко остановимся только на определении давления металлизации при выравнивании ковалентных и вдв радиусов. Такие оценки описаны в [4.198, 4.199], исходя из пропорционального изменения ковалентных и вдв радиусов неметаллов. Однако, согласно опытным данным на первом этапе сжатия изменяются только межмолекулярные расстояния [4.71, 4.200]. Поэтому рассмотренный выше подход – переход вдв расстояния в ковалентные по гиперболическому закону – вполне приемлем в данном случае. Отличие от линейных систем будет заключаться в объёмном сжатии молекул, т.е. величину валентности  $V$ , полученную по уравнению 4.22, надо умножить на 3 (из-за трёхмерного сокращения межмолекулярных расстояний). Используя данные табл. 2.7 по длинам связей в конденсированных молекулах галогенов (F 1.49, Cl 1.994, Br 2.827, I 2.715 Å), по этому уравнению можно вычислить выравненные радиусы галогенов, соответствующие переходу молекулярной решётки в моноатомную: F 1.00, Cl 1.25, Br 1.41 и I 1.61 Å, тогда как экспериментальные значения составляют для Br 1.36 Å [4.201] и I 1.62 Å [4.71]; для фтора и хлора экспериментальных данных нет. Если учесть, что полному выравниванию межатомных расстояний соответствует металлическая решётка с  $N_c = 12$ , а в структуре металлического брома  $N_c = 8$ , то согласие рассчитанных и опытных значений атомных радиусов можно признать удовлетворительным.

## Литература

- 4.1 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **2**, 1482 (1957)
- 4.2 P.A.Madden, M.Wilson, *Chem.Soc.Rev.*, **25**, 339 (1996)
- 4.3 M.Gussoni, C.Castiglioni, G.Zerbi, *Chem.Phys.Lett.*, **95**, 483 (1983);  
V.Galabov, T.Dulev, S.Ilieva, *Spectrochim.Acta*, **A51**, 739 (1995)
- 4.4 П.Л.Баринский, *Ж.структ.хим.*, **1**, 200 (1960)
- 4.5 С.С.Бацанов, *Усп.хим.*, **51**, 1201 (1982)
- 4.6 A.Wagner, S.Gundel, J.Geurts, et al., *J.Cryst.Growth*, **184/185**, 1067 (1998)
- 4.7 C.Julien, M.Eddrief, I.Samaras, M.Balkanski, *Mater.Sci.Engin.*, **B15**, 70 (1992)
- 4.8 A.Batana, J.Bruno, *J.Phys.Chem.Solids*, **51**, 1237 (1990)
- 4.9 J.C.Phillips, *Rev.Modern Phys.*, **42**, 317 (1970)
- 4.10 J.C.Phillips, *J.Phys.Chem.Solids*, **35**, 1205 (1974)
- 4.11 B.F.Levine, *Phys.Rev.*, **B7**, 2591, 2600 (1973)
- 4.12 B.F.Levine, *J.Chem.Phys.*, **59**, 1463 (1973)
- 4.13 V.Srivastava, *Phys.Letters*, **A102**, 127 (1984)
- 4.14 W.Hertz, *Z.anorg.allgem.Chem.*, **161**, 217 (1927)
- 4.15 R.Linke, *Z.phys.Chem.*, **B48**, 193 (1941)
- 4.16 Г.Б.Бокний, *Вестн.МГУ*, № 11, 155 (1948)
- 4.17 О.И.Сумбаев, *Ж.эксп.теор.физ.*, **57**, 1716 (1969)
- 4.18 С.С.Бацанов, И.А.Овсянникова в кн.: *Химическая связь в полупроводниках и термодинамика*. Минск, 1966, с.93
- 4.19 V.I.Nefedov, V.G.Yarzhemsky, A.V.Chuvaev, E.M.Tishkina, *J.Electron.Spectr. Relat.Phenom.*, **46**, 381 (1988)
- 4.20 F.Jollet, C.Noguera, N.Thromat et al., *Phys.Rev.*, **B42**, 7587 (1990)
- 4.21 R.Larsson, B.Folkesson, *Acta Chem.Scand.*, **45**, 567 (1991)
- 4.22 M.S.Gutenev, L.L.Makarov, *J.Phys.Chem.Solids*, **53**, 137 (1992)
- 4.23 К.Зигбан, К.Нордлинг, А.Фальман и др., *Электронная спектроскопия*. М.: Мир, 1971
- 4.24 J.Berkowitz, *J.Chem.Phys.*, **61**, 407 (1961)
- 4.25 G.V.Gibbs, O.Tamada, M.B.Boisen, *Phys.Chem.Mineral.*, **24**, 432 (1997)
- 4.26 G.Vidal-Valat, J.Vidal, K.Kurki-Suonio, *Acta Cryst.*, **A34**, 594 (1978)
- 4.27 S.Sasaki, K.Fujino, Y.Takeuchi, R.Sadanaga, *ibid*, **A36**, 904 (1980)
- 4.28 A.Kirfel, G.Will, *ibid*, **B37**, 525 (1981); A.Kirfel, B.Josten, G.Will, *ibid*, **A40**, Supplement C-178, 06.7-8 (1984)
- 4.29 S.Sasaki, *Z.Krist.*, **158**, 279 (1982)
- 4.30 W.Gonschorek, *ibid*, **160**, 187 (1982)
- 4.31 R.Hill, M.Newton, G.V.Gibbs, *J.Solid State Chem.*, **47**, 185 (1983)
- 4.32 Y.Takeuchi, S.Sasaki, K.Bente, K.Tsukimura, *Acta Cryst.*, **B49**, 780 (1993)
- 4.33 S.Sasaki, *ibid*, **B53**, 762 (1997)
- 4.34 M.Iwata, *ibid*, **B33**, 59 (1977)
- 4.35 B.Figgis, Ph.Reynolds, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 1737 (1987)
- 4.36 H.Takazawa, S.Ohba, Y.Saito, *Acta Cryst.*, **B44**, 580 (1988); **B46**, 166 (1990)
- 4.37 V.A.Streltsov, E.L.Belokoneva, V.G.Tsirelson, N.K.Hansen, *ibid*, **B49**, 147 (1993)
- 4.38 S.Yeh, S.Wu, C.Lee, Y.Wang, *ibid*, **B49**, 806 (1993)
- 4.39 M.Ishikawa, T.Gustafsson, I.Olowsson, *ibid*, **B54**, 29 (1998)
- 4.40 T.Pilati, C.M.Gramaccioli, F.Pezzota et al., *J.Phys.Chem.*, **A102**, 4990 (1998)
- 4.41 Е.Л.Белоконева, *Усп.хим.*, **68**, 331 (1999)
- 4.42 S.Kuntzinger, N.E.Ghermani, *Acta Cryst.*, **B55**, 273 (1999)
- 4.43 S.S.Batsanov, *Struct.Chem.*, **9**, 65 (1998)
- 4.44 R.J.Gillespie, E.A.Robinson, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, **35**, 495 (1996)
- 4.45 L.Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. 3<sup>rd</sup> Ed., NY, Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960
- 4.46 E.Mooser, W.B.Pearson, *J.Electronics*, **1**, 629 (1956)
- 4.47 С.С.Бацанов, *Ж.структ.хим.*, **12**, 883 (1971)
- 4.48 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **24**, 282 (1979)
- 4.49 F.London, *Z.Physik*, **63**, 245 (1930)
- 4.50 G.Ihm, M.W.Cole, F.Toigo, G.Scoles, *J.Chem.Phys.*, **87**, 3995 (1987)
- 4.51 M.Czajkowski, L.Krause, R.Bobkowski, *Phys.Rev.*, **A49**, 775 (1994)
- 4.52 J.C.Slater, J.G.Kirkwood, *ibid*, **37**, 682 (1931)
- 4.53 R.Cambi, D.Cappelletti, G.Liuti, F.Pirani, *J.Chem.Phys.*, **95**, 1852 (1991)
- 4.54 P.Huyskens, *J.Mol.Struct.*, **198**, 123 (1989)
- 4.55 С.С.Бацанов, *Изв.Акад.Наук.Сер.хим.*, 1374 (1994)
- 4.56 С.С.Бацанов, *Докл.Акад.Наук.*, **349**, 340 (1996)
- 4.57 I.Alkorta, I.Rozas, J.Elguero, *J.Phys.Chem.*, **A102**, 9278 (1998)
- 4.58 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **72**, 1008 (1998)
- 4.59 S.S.Batsanov, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 1541 (1998)
- 4.60 N.Runeberg P.Pyykkö, *Int. J. Quantum Chem.*, **66**, 131 (1998)
- 4.61 N.I.Allinger, M.A.Miller, F.A.Van Catledge, J.A.Hirsh, *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 4345 (1967); N.L.Allinger, X.Zhou, J.Bergsma, *J.Mol.Struct.*, **312**, 69 (1994)
- 4.62 Ю.В.Зефиоров, П.М.Зоркий, *Усп.хим.*, **58**, 713 (1989)
- 4.63 S.S.Batsanov, *J.Mol.Struct.*, **468**, 151 (1999)
- 4.64 H.A.Bent, *Chem.Rev.*, **68**, 587 (1968)
- 4.65 H.-B.Bürgi, *Angew.Chem.*, **87**, 461 (1975)
- 4.66 P.Pyykkö, *Chem.Rev.*, **97**, 597 (1997)
- 4.67 P.M.Harris, E.Mack, F.C.Blake, *J.Am.Chem.Soc.*, **50**, 1583 (1928)
- 4.68 C.H.Townes, B.P.Dailey, *J.Chem.Phys.*, **20**, 35 (1952)
- 4.69 O.Hassel, C.Rømming, *Quart.Rev.*, **16**, 1 (1962)
- 4.70 N.W. Alcock, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*, **15**, 1 (1972)
- 4.71 K.Takemura, S.Minomura, O.Simomura et al., *Phys.Rev.*, **B26**, 998 (1982)
- 4.72 А.Э.Масунов, П.М.Зоркий, *Ж.структ.хим.*, **33**, № 3, 105 (1992)
- 4.73 М.А.Порай-Кошиц, Г.А.Кукина, Ю.Н.Шевченко, В.С.Сергиенко, *Коорд. хим.*, **22**, 83 (1996)
- 4.74 Л.Г.Кузьмина, *там же*, **25**, 643 (1999)
- 4.75 F.H.Herbststein, М.Карон, *Chem.Comm.*, 677 (1975)
- 4.76 А.А.Дворкин, Ю.А.Симонов, Т.И.Малиновский и др., *Докл.АН СССР*, **234**, 1372 (1977)
- 4.77 J.Passmore, P.Taylor, T.Widden, P.S. White, *Canad.J.Chem.*, **57**, 968 (1979)
- 4.78 О.Е.Компан, К.А.Потехин, Н.Г.Фурманова, Ю.Т.Стручков, *Ж.структ. хим.*, **21**, № 3, 194 (1980)
- 4.79 L.R.Gray, D.J. Gulliver., W.Levason, M.Webster, *Inorg.Chem.*, **22**, 2362 (1983)

- 4.80 M.Pravez, M.Wang, P.M.Boorman, *Acta Cryst.*, **C52**, 377 (1996)  
 4.81 E.Dubler, L.Linowski, *Helv.Chim.Acta*, **58**, 2604 (1975)  
 4.82 M.O'Keefe, N.E.Brese, *Acta Cryst.*, **B48**, 152 (1992)  
 4.83 P.Gilli, V.Bertolasi, V.Ferretti, G.Gilli, *J.Am.Chem.Soc.*, **116**, 909 (1994)  
 4.84 F.W.Einstein, R.D.G.Jones, *Inorg.Chem.*, **12**, 1690 (1973)  
 4.85 J.C.Slater, *J.Chem.Phys.*, **41**, 3199 (1964)  
 4.86 R.Stahl, C.Jung, H.D.Lutz *et al.*, *Z.anorg.allgem.Chem.*, **624**, 1130 (1998)  
 4.87 M.Roos, G.Meyer, *ibid*, **625**, 1839 (1999)  
 4.88 W.T.Klooster, Th.F.Koetzle, P.E.M.Siegbahn *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, **121**, 6337 (1999)  
 4.89 J.L.Atwood, F.R.Bennett, F.M.Elms *et al.*, *ibid*, **113**, 8183 (1991)  
 4.90 P.T.Brain, H.E.Brown, A.J.Downs *et al.*, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 3685 (1998)  
 4.91 E.N.Guryanova, I.P.Goldstein, I.P.Romm, *The Donor-Acceptor Bond*. NY: Wiley, 1975  
 4.92 A.Haaland, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **28**, 992 (1989)  
 4.93 A.Y.Timoshkin, A.V.Suvorov, H.F.Bettinger, H.F.Schaefer, *J.Am.Chem.Soc.*, **121**, 5687 (1999)  
 4.94 R.Taylor, O.Kennard, *Acc.Chem.Res.*, **17**, 320 (1984)  
 4.95 G.Jeffrey, Y.Yeon, *Acta Cryst.*, **B42**, 410 (1986)  
 4.96 H.D.Lutz, *Structure & Bonding*, **69**, 97 (1988)  
 4.97 D.Braga, F.Grepioni, E.Tedesco *et al.*, *Organometallics.*, **15**, 2692 (1996); **16**, 1846 (1997)  
 4.98 J.D.Dunitz, R.Taylor, *Chem.Eur.J.*, **3**, 89 (1997)  
 4.99 D.Braga, P.De Leonardi, F.Grepioni *et al.*, *Inorg.Chem.*, **37**, 3337 (1998)  
 4.100 B.Ahrens, P.G.Jones, A.K.Fischer, *Eur.J.Inorg.Chem.*, 1103 (1999)  
 4.101 L.A.Cartiss, M.Blander, *Chem.Rev.*, **88**, 827 (1988); D.Nesbitt, *ibid*, 843; P.Hobza, R.Zahradnik, *ibid*, 871  
 4.102 С.С.Бацанов, Г.Б.Бокий, *Ж.структ.химии*, **3**, 716 (1962)  
 4.103 Г.В.Юхневич, *Усп.хим.*, **32**, 1397 (1963)  
 4.104 P.Postorino, R.Tromp, M.-A.Ricci *et al.*, *Nature*, **366**, 668 (1993)  
 4.105 K.Szornel, P.Egelstaff, G.McLaurin, E.Whalley, *J.Phys.Cond.Matt.*, **6**, 8373 (1994)  
 4.106 K.Fajans, *J.Phys.Chem.*, **55**, 1107 (1951)  
 4.107 W.Hückel, *J.prakt.Chem.*, **5**, 105 (1957)  
 4.108 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **34**, 937 (1960)  
 4.109 Я.К.Сыркин, *Усп.хим.*, **31**, 397 (1962)  
 4.110 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **37**, 1418 (1963)  
 4.111 В.П.Спиридонов, В.М.Татевский, *там же*, **37**, 994, 1236, 1583, 1973 (1963)  
 4.112 Г.В.Быков, *там же*, **39**, 1289 (1965)  
 4.113 С.С.Бацанов, *там же*, **41**, 2402 (1967)  
 4.114 J.Hinze, *Fortschr.chem.Forschung*, **9**, 448 (1968)  
 4.115 L.Komorowski, *Z.Naturforsch.*, **42a**, 767 (1987); L.Komorowski, J.Lipinski, *Chem.Phys.*, **157**, 45 (1991)  
 4.116 S.G.Bratsch, *J.Chem.Educ.*, **65**, 34, 223 (1988)  
 4.117 L.C.Allen, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, 9003 (1989)  
 4.118 А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов, *Усп.хим.*, **67**, 423 (1998)

- 4.119 L.Pauling, *J.Phys.Chem.*, **56**, 361 (1952)  
 4.120 L.Pauling, *J.Chem.Soc.*, 1461 (1948)  
 4.121 R.T.Sanderson, *Science*, **114**, 670 (1951)  
 4.122 R.T.Sanderson, *J.Chem.Phys.*, **23**, 2467 (1955)  
 4.123 R.T.Sanderson, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **27**, 989 (1965)  
 4.124 R.T.Sanderson, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 2259 (1983)  
 4.125 R.T.Sanderson, *Inorg.Chem.*, **25**, 1856, 3518 (1986)  
 4.126 В.С.Урусов, *Ж.неорган.хим.*, **6**, 2436 (1961)  
 4.127 С.С.Бацанов, *там же*, **9**, 1323 (1964)  
 4.128 W.Mortier, K.Van Genechten, J.Gasteiger, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**, 829 (1985)  
 4.129 J.Carver, R.Gray, D.Hercules, *ibid*, **96**, 6851 (1974)  
 4.130 R.Gray, J.Carver, D.Hercules, *J.Electron.Spectr.Relat.Phenom.*, **8**, 343 (1976)  
 4.131 R.Gray, D.Hercules, *ibid*, **12**, 37 (1977)  
 4.132 Н.С.Зефирова, М.А.Кирпичёнок, Ф.Ф.Измайлов, М.И.Трофимов, *Докл. АН СССР*, **296**, 883 (1987)  
 4.133 М.А.Кирпичёнок, Н.С.Зефирова, *Ж.общ.хим.*, **23**, 673, 691 (1987)  
 4.134 *Structure & Bonding*, **66**, 1, J.Mullay; **27**, L.Bartolotti; **41**, J.A.Alonso, L.C.Balbas; **79**, J.L.Gasquez, A.Vela, M.Calvan; **99**, K.D.Sen, M.C.Böhm, P.C.Schmidt; **145**, J.Hinze, D.Bergman (1987)  
 4.135 D.Datta, *Proc.Indian Acad.Sci.*, **100**, 549 (1988)  
 4.136 P.Politzer, J.E.Huhee, J.S.Murray, M.Grodzicki, *J.Mol.Struct.*, **259**, 99 (1992)  
 4.137 K.A.Van Genechten, W.J.Mortier, P.Geerlings, *Chem.Commun.*, 1278 (1986)  
 4.138 K.A.Van Genechten, W.J.Mortier, P.Geerlings, *J.Chem.Phys.*, **86**, 5063 (1987)  
 4.139 L.Uytterhoeven, W.J.Mortier, P.Geerlings, *J.Phys.Chem.Solids*, **50**, 479 (1989)  
 4.140 F.De Proft, W.Langenaeker, P.Geerlings, *J.Mol.Struct.*, **339**, 45 (1995)  
 4.141 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **30**, 2640 (1956)  
 4.142 С.С.Бацанов, *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 2701 (1989)  
 4.143 R.G.Parr, R.G.Pearson, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 7512 (1983)  
 4.144 J.L.Gazquez, E.Ortiz, *J.Chem.Phys.*, **81**, 2741 (1984)  
 4.145 R.G.Pearson, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**, 6801 (1985); *Inorg.Chem.*, **27**, 734 (1988); *J.Org.Chem.*, **54**, 1523 (1989)  
 4.146 A.Orsky, M.A.Whitehead, *Canad.J.Chem.*, **65**, 1970 (1987)  
 4.147 R.G.Pearson, *Chemtracts-Inorg.Chem.*, **3**, 317 (1991)  
 4.148 G.Lukovsky, R.M.Martin, *Phys.Rev.*, **B4**, 1367 (1971)  
 4.149 P.Lawaetz, *Phys.Rev.Lett.*, **26**, 697 (1971)  
 4.150 J.Berkowitz, C.Batson, G.Goodman, *J.Chem.Phys.*, **72**, 5829 (1980)  
 4.151 J.Tossell, D.Vaughan, *Inorg.Chem.*, **20**, 3333 (1981)  
 4.152 K.Wakamura, T.Arai, *Phys.Rev.*, **B24**, 7371 (1981)  
 4.153 J.Robertson, *Solid State Commun.*, **26**, 791 (1978)  
 4.154 J.Robertson, *J.Phys.*, **C12**, 4753 (1979)  
 4.155 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **25**, 615 (1980)  
 4.156 В.В.Мицкевич, *Физ.тв.тела*, **5**, 3500 (1963)  
 4.157 С.С.Бацанов, *Структурная рефрактометрия*. М.: Высшая школа, 1976  
 4.158 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **22**, 3 (1977)  
 4.159 Н.Gutbier, *Z.Naturforsch.*, **19a**, 1154 (1964)  
 4.160 В.С.Урусов, *Энергетическая кристаллохимия*. М.: Наука, 1975

- 4.161 В.С.Урусов, В.Б.Дудникова, *Теор.экспер.хим.*, **21**, 708 (1985)  
 4.163 G.Benedeck, A.Frey, *Phys.Rev.*, **B21**, 2482 (1980)  
 4.164 А.П.Баянов, *Неорган.матер.*, **18**, 355 (1982)  
 4.165 L.Komorowski, *Chem.Phys.*, **76**, 31 (1983)  
 4.166 J.Ferrante, H.Schlosser, J.R.Smith, *Phys.Rev.*, **A43**, 3487 (1991)  
 4.167 А.Н.Хардин, N.Sheppard, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 1289 (1999)  
 4.168 R.T.Sanderson, *J.Chem.Educ.*, **31**, 238 (1954)  
 4.169 Г.Б.Бокий, С.С.Бацанов, *Зап.Минер.Об-ва*, **85**, 137 (1956)  
 4.170 С.С.Бацанов, *Электроотрицательность элементов и химическая связь*. Новосибирск: Наука, 1962  
 4.171 J.Suhet, *Chemical Physics of Semiconductor*, London, 1965; *J.Electrochem. Soc.*, **124**, 430C (1977)  
 4.172 С.С.Бацанов, *Усп.хим.*, **37**, 778 (1968)  
 4.173 С.С.Бацанов, *Экспериментальные основы структурной химии*. М.: Стандарты, 1986  
 4.174 С.С.Бацанов, Е.Д.Ручкин, *Ж.неорган.хим.*, **4**, 1728 (1959); **10**, 2602 (1965)  
 4.175 С.С.Бацанов, В.И.Ригин, *Докл.АН СССР*, **167**, 89 (1966)  
 4.176 С.С.Бацанов, *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 1215 (1967)  
 4.177 С.И.Денисов, *Изв.ВУЗ'ов, сер.цвет.мет.*, № 2, 58; № 4, 59 (1959)  
 4.178 K.Dehnicke, *Angew.Chem.*, **77**, 22 (1965)  
 4.179 R.Custelcean, J.E.Jackson, *J.Am.Chem.Soc.*, **120**, 12935 (1998)  
 4.180 С.С.Бацанов, Е.В.Лазарева, Л.И.Копанева, *Ж.неорган.хим.*, **24**, 2258 (1979)  
 4.181 В.И.Нефёдов, *Итоги науки и техники. Структура молекул и химическая связь*. М.: ВИНТИ, 1973, т.1, с.148  
 4.182 С.С.Бацанов, *Ж.неорган.хим.*, **22**, 1734 (1977)  
 4.183 И.И.Черняев, *Изв.сект.платины*, **28**, 14 (1954)  
 4.184 K.Dixon, K.Moss, M.Smith, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 990 (1975)  
 4.185 И.И.Черняев, *Изв.сект.платины*, **4**, 1 (1926)  
 4.186 A.Batana, J.Faour, *J.Phys.Chem.Solids*, **45**, 571 (1984)  
 4.187 S.Ves, K.Strössner, M.Cardona, *Solid State Commun.*, **57**, 483 (1986)  
 4.188 M.Gauthier, A.Polian, J.Besson, A.Chevy, *Phys.Rev.*, **B40**, 3837 (1989)  
 4.189 D.Talwar, M.Vandevyver, *ibid*, **B41**, 12129 (1990)  
 4.190 W.Kucharczyk, *ibid*, **52**, 435 (1991)  
 4.191 S.S.Batsanov, *Sov.Sci.Rev.B.Chem.Rev.*, **15**, Pt.4, 3 (1990)  
 4.192 С.С.Бацанов, *Ж.физ.хим.*, **73**, 7 (1999)  
 4.193 С.С.Бацанов, М.Ф.Гогоуля, М.А.Бражников и др., *Физика горения и взрыва*, **30**, № 3, 107 (1994)  
 4.194 K.Ghandehari, H.Luo, A.L.Ruoff, et al., *Mod.Phys.Lett.*, **B9**, 1133 (1995)  
 4.195 K.Ghandehari, H.Luo, A.L.Ruoff, et al., *Phys.Rev.Lett.*, **74**, 2264 (1995)  
 4.196 С.С.Бацанов, *Неорган.матер.*, **30**, 1173 (1994)  
 4.197 S.S.Batsanov, *J.Phys.Chem.Solids*, **58**, 527 (1997)  
 4.198 S.S.Batsanov, *J.Phys.Chem.Solids*, **53**, 319 (1992)  
 4.199 С.С.Бацанов, *Ж.структ.хим.*, **34**, № 4, 112 (1994)  
 4.200 P.Loubeyre, M.Jean-Louis, I.Silvera, *Phys.Rev.*, **B43**, 10191 (1991)  
 4.201 Y.Fujii, K.Hase, Y.Ohishi et al., *Phys.Rev.Lett.*, **63**, 536 (1989)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ограниченный объём книги не позволил рассмотреть многие важные разделы структурной химии, такие как строение интерметаллидов, клатратных соединений, изучение химической связи магнетохимическими методами, а также с помощью электронной и радиоволновой спектроскопии. Причина такого отбора материала заключается в традиционном содержании курсов структурной химии, а также в наличии достаточно подробных обзоров по упомянутым проблемам.

Синтез фуллерена и его фаз высокого давления (см. статьи в *Physica* **B265**, 208, 214 (1999)) открывает новую главу кристаллохимии, исследования здесь развиваются очень быстро и теория этого класса веществ ещё только создаётся.

Всё большее внимание уделяется изучению и применению твёрдых тел в виде очень дисперсных материалов. Дробление кристаллических зёрен приводит к увеличению ковалентной компоненты связи за счёт уменьшения эффективного координационного числа, что может существенно изменить свойства материала. Так, ширина запрещённой зоны графита возрастает от нуля до 0.65 эВ при переходе от объёмных кристаллов к кластерам размером в 15 Å (M.Lonfat, B.Marsen, K.Sattler, *Chem.Phys.Lett.*, **313**, 539 (1999)). Поэтому к обычным параметрам кристаллохимии добавляется новый – размер объекта исследования.

Развитие структурной химии привело к обогащению представлений о природе химической связи, а это – к успехам в предсказании новых соединений, материалов с ценными свойствами, в интерпретации огромного фактического материала. На вопросы, почему происходят те или иные превращения в веществе при изменении состава или условий его существования, отвечает теория микромира, квантовая механика молекул и кристаллов. Однако в случае сложных химических систем, реальных кристаллов и аморфных материалов квантовая механика пока мало пригодна к каким-либо количественным предсказаниям. Наибольшие успехи за всю историю квантовой химии были достигнуты в тех случаях, когда идейная сторона проблемы определялась на эмпирической основе, а количественный расчёт проводился на отдельных, наиболее важных этапах. Показательной в этом отношении является прекрасная книга У.Харрисона «Электронная структура и свойства твёрдых тел», в которой рассмотрены химическая связь и физические свойства кристаллов с квантово-механическими позиций, а такие понятия как атомные радиусы, ЭО, ионность, ковалентность, металличность связи, служат параметрами в теоретических расчётах и рассуждениях.

В настоящей книге изложен новейший экспериментальный материал и обсуждены, наряду с традиционными, новые направления структурной химии, не нашедшие отражения в общепринятых учебниках и монографиях, а также сделана попытка продемонстрировать применимость классических химических представлений, обогащённых современным физическим содержанием, к интерпретации новых сведений о строении и свойствах вещества. Автор убеждён, что на базе именно этого подхода будут успешно решаться научные и технологические проблемы химии и материаловедения.