

## КОВАЛЕНТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПРАВИЛА ВАЛЕНТНОСТИ ПАУЛИНГА

М. Е. Дяткина

В 1929 г. Паулинг [1] предложил правило, определяющее число полиэдров, которым должен принадлежать ион в кристаллах. Согласно Паулингу, катион с каждым из координированных анионов образует электростатическую связь с прочностью

$$S = \frac{z}{\nu}, \text{ где } z — \text{заряд катиона, а } \nu — \text{его координационное число.}$$

Далее постулируется, что заряд аниона должен быть равен сумме прочностей всех электростатических связей с соседними катионами. Это и определяет число соседних катионов. Обоснованием правила Паулинг считает, что при этом анионы занимают положения с большими положительными потенциалами. Паулинг указывает, что он не предполагает, что связи в кристалле должны быть обязательно предельно ионного типа. Но вместе с тем он считает правило неприменимым, например, к соединениям меди с ковалентными связями. Брегг [2] интерпретировал это правило с точки зрения силовых линий. Правило было подтверждено на большом числе кристаллических структур, и это рассматривается иногда, как указание на ионный характер связей.

Мы полагаем, что выполнение этого правила отнюдь не свидетельствует о ионном типе связей. Те же соотношения должны иметь место и при другом предельном подходе к кристаллам, если предположить, что связи в кристалле ковалентные, образованные частью за счет собственных неспаренных электронов атомов, частью за счет повышения валентности при переходе электронов от одного атома к другому. В картине ионной связи предполагается, что в кристалле  $\text{CuCl}$  имеются ионы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Но мыслима и другая предельная структура (ковалентная) с четырехвалентными  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}$  за счет использования трех неподеленных пар хлора и трех пустых  $p$ -ячеек меди. При этом собственный неспаренный электрон меди обеспечивает  $1/4$  от всех связей, а  $3/4$  связей — донорно-акцепторные, обусловленные переходом электронов хлора на свободные орбиты меди с повышенным валентности. Теперь смысл прочности связей по Паулингу имеет отношение числа собственных электронов  $\text{Cu}$  к полному числу образованных ею связей, т. е.  $1/4$ . Соответственно, хлор насыщает с каждым атомом меди  $1/4$  своего валентного электрона, и, следовательно, должен принадлежать четырем тетрадрам. В  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  «прочность» будет равна 1, отсюда координационное число кислорода 2, в  $\text{Cu}_2\text{O}$  «прочность»  $\text{Cu}$  равна  $1/2$  и у кислорода будет четыре соседа  $\text{Cu}$ . «Прочность» для разных атомов будет равна той же величине, что и у Паулинга, так что все случаи выполнения правила сохраняются, и к тому же его можно распространить на координационные кристаллы с ковалентными связями, к которым Паулинг считал правило неприменимым.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за плодотворную дискуссию.

Физико-химический институт  
им. Карпова, Москва

Поступила 12.II. 1946

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, ACS 61, 1010, 1929. The Nature of the Chemical Bond. NY 1940. p. X.
2. W. L. Bragg. Atomic Structure of Minerals, NY, 1936.