

УДК 541.6

А. М. Павлова, О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин

## МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ УТОЧНЕННЫХ ШКАЛ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Ключевые слова:* химическая связь, элемент, электроотрицательность, шкала Полинга, шкала Оллреда-Рохова, шкала Малликена, шкала Верецагина.

*В статье представлена методология получения уточненных шкал электроотрицательности (ЭО) химических элементов на основе оригинальных шкал электроотрицательностей, полученных по формулам Малликена-Верецагина, Оллреда-Рохова и Полинга. Показано, что полученные шкалы ЭО более точно учитывают природу и индивидуальность каждого элемента, в том числе и благодаря отсутствию повторяющихся значений ЭО для разных элементов. Значения ЭО, полученные в уточненной шкале на основе шкалы ЭО Оллреда-Рохова, в основном являются промежуточными между величинами, приведенными в шкалах Полинга, Малликена, Верецагина и др. Таким образом, своеобразное усреднение этих величин с отсутствием их повторяемости обеспечивает большее точное их приближение к химической реальности.*

*Key words:* chemical bond, element electronegativity, the scale of Pauling, the scale of Allred-Rohow, the scale of Mulliken, the scale of Vereshchagin.

*The article presents a methodology to obtain an updated scales of the electronegativity (EO) of chemical elements based on the original scale of the electronegativities obtained by the formulas Mulliken-Vereshchagin, Allred-Rahova and Polling. It is shown that the EO scale to more accurately consider the nature and individuality of each object, including due to the lack of duplicate values of EO for different items. Values of EA obtained in the revised scale based on scale EO Allred-Rohova, are mostly intermediate between the values given in the scales of Pauling, Maliken, Vereshchagin etc. Thus, a kind of averaging of these quantities with lack their frequency of occurrence provides a more accurate approach to the chemical reality.*

### 1. Введение

#### 1.1. Концепции электроотрицательности элементов тонкой структуры материала

Электроотрицательность (ЭО) это способность атомов оттягивать на себя электроны при их взаимодействии. Чем выше ЭО, тем сильнее эта способность. На протяжении более 50 лет концепция ЭО модифицировалась, расширялась. К 1988 году уже стало возможно связать ЭО составных элементов со свойствами сотен соединений, а также вычислить значение энергий полярных ковалентных связей [1].

Концепция ЭО решает задачу количественной характеристики химической связи (ХСв). Не смотря на критику, эта теория оказалась жизнеспособной. В пользу этого свидетельствуют такие факты «исключительной живучести» концепции ЭО, как [2]:

1. Формализация ЭО на языке орбитальных свойств атомов и ионов делает её необходимым звеном полумпирического описания и моделирования ХСв.

2. ЭО позволяет наблюдать отчётливую периодичность и подчеркнутую контрастность свойств (электроположительные и электроотрицательные элементы, мягкие и жёсткие основания и кислоты), которая является основой природы химического взаимодействия.

В настоящее время существует около 20 шкал ЭО, в основу расчётов которых положены различные свойства веществ и элементов, составляющих их. Значения ЭО элементов разных шкал отличаются, но относительное расположение в ряду ЭО примерно одинаково. ЭО элемента зависит от многих факторов, в частности, от валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит, но, тем не менее, это понятие необходимо для каче-

ственного объяснения свойств ХСв, химических соединений (ХС) и материалов на их основе [3].

Существуют шкалы ЭО для радикалов (Притчар и Скинер [4]), индивидуальных (Малликен [5], Верецагин [5], Пирсон [1] и др.) и химически связанных атомов (Полинг [6], Оллред-Рохов [7], Бацанов [8-19], Горди [20] и др.), причем последние делятся на термодинамические [6], термодинамические [16,17], и геометрические [4,7,20-22].

В работах [2,5,23] проанализированы данные о современном состоянии проблемы ЭО, определению значений одноименной характеристики, как индивидуальной для атома, атомного остова, так и групповой ЭО с использованием орбитальных характеристик и теории функционала плотности (ТФП). В результате, в работе [5] делается фундаментальный вывод о постоянстве ЭО в данном валентном состоянии «на начальный момент взаимодействия» и приводится следующая ее формулировка: «эта зависящая от природы и валентного состояния, присущая элементу способность притягивать электроны при образовании ХСв». В работе [2] убедительно доказан факт возможности квантово-химического обоснования концепции орбитальных ЭО и ее практического применения в энергетической кристаллохимии, теории льюисовских кислот и оснований, реакционной способности (РСП) и так далее.

Рассмотрим «абсолютные» шкалы ЭО.

Малликен [5] (в некоторых изданиях Пирсон [1]) предложил шкалу абсолютной ЭО, которая определяется, как среднее из первого потенциала ионизации (ПИ, I) и сродства к электрону (СЭ, F) для нейтрального атома. Обе последние величины были взяты в электрон-вольтах, а следовательно, и значения абсолютной ЭО получились в электрон-вольтах,

в то время как в других шкалах ЭО величины безразмерные [1].

$$\chi_M = (F+1) / 2 \quad (1)$$

Эти характеристики определяют свойства индивидуального атома к удержанию собственных электронов и притягиванию электронов других элементов [24]. Этот подход показывает индивидуальность каждого атома, однако, не учитывает вклада всех электронов (т.е. остальных потенциалов).

Также известна шкала значений ЭО Верещагина, которые рассчитываются по формуле [5]:

$$\text{ЭО} = -\ln / n + F \quad (2)$$

где  $\ln$  – потенциал ионизации элемента в  $n$ -й валентности, а  $F$  – его СЭ.

Следующим направлением являются шкалы ЭО для связанных атомов или химических элементов в виде ядер или атомных остовов.

ЭО является мерой эффективного заряда ( $Z$ ) ядра. Сандерсон [25] отмечает, что непосредственной мерой ЭО является не средняя ЭП, а отношение ЭП атома к средней ЭП атома «благородного» газа. Также автор говорит о чередовании значений ЭО вниз по группе. Он делает вывод, что «концепция ЭО, как свойства атома доказала свою целесообразность чрезвычайно широким распространением и точным количественным применением» [25], а также тем, что электроны, не участвующие в образовании связи, «уменьшают ЭО исходных элементов, усиливают полярность связи с более ЭО элементами, за счет чего прочность связи возрастает по сравнению с нормальной валентностью» [25].

Полинг, предположив, что энергия связи равна теплоте, выделяемой при реакции, предложил использовать непосредственно тепловые эффекты  $Q$ , минуя данные об энергиях связи. Полинг предложил в качестве первого приближения формулу вычисления ЭО элементов из тепловых эффектов [24]:

$$Q = 23,06 * (\chi_A - \chi_B)^2 - 55,1 * n_A - 24,2 * n_B \quad (3)$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – числа элементов в молекуле

Вслед за Полингом термохимические (т/х) расчёты были произведены рядом авторов, из которых можно сделать вывод, что увеличение положительной валентности повышает ЭО атомов [27,28].

Другое направление расчёта ЭО – исходя из величин ковалентных радиусов ( $KP$ ,  $r_K$ ). Это "геометрические" шкалы расчета ЭО элементов [5]. Впервые такой расчёт проделал Лиу [21], предложивший эмпирическую формулу:

$$\chi = 0,31 * (N+2,6) / r^{2/3} \quad (4)$$

где  $N$  – число электронных оболочек атомов;  $r$  – ковалентный радиус

С увеличением электронных слоёв эффективный заряд ядра растёт, и величина  $N$  как-то отражает  $Z^*$ . Горди [20], предположив, что ЭО атома определяется энергией притяжения валентных электронов (ВЭ) ядром, получил выражение:  $\chi \sim Z^* / r$ . Если учесть, что число электронов по существу означает эффективный заряд ядра, то смещение электронного облака в сторону какого либо атома должно уменьшить эффективный заряд его ядра и, следовательно, ЭО.

Притчар и Скиннер [4] попытались улучшить метод Горди путём более строгого вычисления эффективного заряда.

Позже в 1958 году [7] Олдред и Рохов разработали новую методику для определения значений ЭО с учетом значений  $Z^*$  и  $r_K$  по формуле:

$$\text{ЭО}_{OP} = 0,359 * (Z^* / R_K^2) + 0,774 \quad (5)$$

где  $\text{ЭО}_{OP}$  – значения ЭО по шкале Олдред - Рохова,  $Z^*$  – эффективный заряд ядра,  $R_K$  – ковалентный радиус.

Полученные ими значения с последующей корректировкой значений ЭО Полинга по предложенной методике [7], позволили представить на этой основе одноименную шкалу Олдред – Рохова. ЭО, как по Полингу, так и по Олдреду, как правило, безразмерные величины.

Дальнейшее развитие методов определения ЭО пошло по линии не только отдельных атомов, а целых радикалов (Притчар и Скиннер [4]). Другое направление расчётов ЭО радикалов связано с использованием данных спектроскопии [29-32]. Но в приведённых выше работах не учитывалось агрегатное состояние, изменение которого иногда существенно влияет на характеристические частоты. Кроме того, понятие ЭО атома имеет смысл лишь для определённого состояния гибридизации и не может учесть специфику внутримолекулярных процессов [24].

В работе [33] в 1996 г. Осипов рассмотрел зависимость ЭО от числа ВЭ и реальных ПИ свободных атомов, а Яковлев [34] связывал ЭО с размерами атомов, их валентностью и положением в таблице Менделеева.

Бацанов, в отличие от Полинга, разделяет понятия ЭО неорганических материалов (кристаллических соединений) и ЭО органических соединений (молекулярных соединений) на основе различия их структурных единиц и рассчитывает их иначе, чем Полинг, принимая во внимание резкое изменение физических свойств при переходе от молекулы к твердому телу. В работе [8] отмечено, что ЭО металлов с кристаллической структурой имеет меньшие значения, чем ЭО по Полингу, что приводит (при неизменном значении ЭО неметаллов) к увеличению эффективных зарядов атомов в твердых веществах по сравнению с газообразным состоянием. Также он показал, что различие ЭО кристаллических и молекулярных веществ убывает по мере увеличения степени окисления и, начиная с четырех, исчезает совсем, что позволяет для многовалентных атомов металлов пользоваться обычными значениями [8]. А далее получена зависимость  $r_K$  поливалентных элементов от степени их окисления [9]. Эти радиусы рассчитаны по формуле (6) и показано, что их можно использовать для вычисления геометрических ЭО [9]

$$r_K = r * (1 + 0.02 * n_e) \quad (6)$$

где  $n_e$  - число электронов, перешедших из связанного состояния в изолированное.

Результаты всех способов вычисления ЭО удовлетворительно согласуются между собой. Таким образом, ЭО имеет множество разнообразных размерностей [11-14]. По Полингу [11] ЭО пропорциональна квадратному корню из энергии.

Авторы работы [15] приводят формулу для вычисления ЭО, которая позволяет, по их мнению,

получить единую размерность ЭО при любых способах ее вычисления и предлагают использовать эту систему определения ЭО для расчета энергии образования газообразных и конденсированных веществ [15].

В работе [16] установлена зависимость ЭО атомов от их термодинамических (т/д) характеристик в кристаллах. В работе [17] предлагается "новая процедура расчета т/х ЭО, по которой результат не зависит от полярности использованных связей". Энергия связи зависит не только от ее полярности, (что остается главным фактором) [11], а еще от длины связи, поляризационного взаимодействия заряженных атомов, их валентности. Увеличение каждого из параметров (длины связи, размера катиона по сравнению с анионом) и уменьшение валентности при прочих равных условиях приводит к увеличению полярности связи. Поэтому их влияние рассматривается "с весом на порядок меньше основного параметра" [17].

Данные Бацанова хорошо согласуются с системами Полинга и Олреда, причем значения этих систем "являются средними для ряда степеней данного элемента, тогда как в действительности ЭО элементов существенно зависит от их валентности" [17]. "Таким образом, введение в т/х уравнение поправок, отражающих геометрические и валентные особенности атомов, позволило его применить для определения ЭО элементов в различных ХСв" [17].

В работе [10] предложена новая формула для вычисления "кристаллических ЭО атомов по их размерам и эффективным зарядам ядер с той же размерностью, что и в термохимической шкале". В ней рассчитаны "ионные характеристики и ЭО атомов промежуточной полярности" и сделан вывод, что "переход от молекулы к кристаллу приводит к повышению ионности" [10].

В 1989 году [18] установлена зависимость ЭО атомов щелочных металлов и галогенов от их зарядов. Обсуждены причины различного размерного поведения атомов металлов и неметаллов при изменении их координации.

Также Бацановым обоснована возможность применения модифицированного варианта формулы (5) в следующем виде [19]:

$$\text{ЭО}_{\text{ОР}} = 0,359 * ((Z^* - 0,335) / Rk^2) + 0,774 \quad (7)$$

Годовиков [35] предложил метод использования в качестве меры ЭО атомов (ионов) величины их орбитальных радиусов. А также упоминает, что хотя орбитальные радиусы нельзя абсолютизировать, но «их масштабные соотношения правильно передают общие закономерности электронного строения атомов, их зависимости, например, от квантовых чисел или атомных номеров» [35].

В 1992 г. авторами работы [36] введено понятие эффективной ЭО реакционного центра. Эффективная ЭО реакционного центра зависит, как от электронной конфигурации и энергетики реагента, так и от ЭП на реакционном центре. В работе [37] проведен ab initio расчет групповой ЭО ( $\chi$ ) группировок  $\text{Ar}_3\text{Si}$  и  $\text{Ar}_3\text{Sn}$ , содержащих 13 видов мета-, пара- и полизамещенных фенильных групп.

В работе [38] Сухановым представлено аналитическое выражение, связывающее ЭО элементов с

ПИ ВЭ. Используя рассчитанные значения ЭО, вычислен параметр межатомного взаимодействия ( $w$ ) для ряда бинарных медных сплавов, величина которого согласуется с температурой превращения твердого раствора в этих сплавах.

### 1.2. Анализ достоинств и недостатков известных и рассмотренных выше шкал ЭО

В настоящее время в зависимости от характеристик и методик, используемых для определения ЭО, из энергетических данных имеются два уровня значений и соответственно две основных их разновидности. Первая, это так называемая «абсолютная» шкала Малликена (предложенная в 1934 году). Вторая разновидность ЭО, предложенная в 1932 году Полингом, характеризует способность «атома» в молекуле или кристалле удерживать валентные электроны в своей оболочке [6] и в материале на их основе. Анализируя все известные на сегодня шкалы ЭО, можно заметить их недостатки. Малликен в своей формуле не принимал во внимание вклад всех электронов и их возможность в образовании ХСв. Выяснилось, что шкала Малликена также имеет одинаковые значения ЭО для различных атомов, фактически не учитывая, таким образом, их индивидуальность. Формула Верещагина не учитывает суммарный вклад потенциалов ионизации всех электронов атома.

Полинг рассчитал значения ЭО непосредственно лишь для 31 элемента [7], и затем на основе этих значений (путем интерполяции) получил ЭО для остальных элементов периодической системы (ПС) [6]. Полинг рассчитал значения ЭО для связанного атома, и почему-то распространил их на индивидуальные атомы [23]. Также поступили и приверженцы "геометрических" шкал [4,7,20-22]. Значения ЭО по шкале Полинга для некоторых элементов абсолютно одинаковы, что не совсем логично, ввиду известных отличий каждого из них. Особенно это некорректно с точки зрения прогнозирования свойств реальных химических веществ, так как это означает, что отсутствует индивидуальность у целого ряда элементов. Очевидно, что ЭО различных элементов в силу их индивидуальности не должны повторяться. Значения ЭО по шкале Полинга рассчитаны для биядерных молекулярных (преимущественно ковалентных) соединений [6]. Поэтому они должны давать заведомо завышенные значения ЭО для ряда элементов, характеризующихся повышенными значениями металличности связи в их кристаллических соединениях. Оригинальная шкала Полинга ограничена валентными состояниями атомов с максимальной "нормальной" валентностью. В то же время применение термохимического (т/х) метода Полинга к оценке ЭО для соединений пятивалентного фосфора, четырех и шестивалентной серы, а также оксидов элементов второго и третьего периодов сталкивается с принципиальными трудностями. Тем не менее, в пределах области своей применимости формальный подход Полинга является стройной логически замкнутой феноменологической теорией [23]. Поэтому и в настоящее время шкала Полинга имеет большее теоретическое и практическое значе-

ние. Основным преимуществом его шкалы является прямая экспериментальная оценка ЭО химического элемента, под которым в настоящее время понимается не индивидуальный атом или «их совокупность», а ядро или атомный остов, связанный обобщенными электронами (ОЭ) в соответствующую химическую структуру [26,39].

Проанализировав ряд подходов к расчету ЭО элементов и их результаты, авторы статьи обнаружили, что ряд исследователей не видят разницы между ЭО химически связанного и индивидуально-го атома. Например, Оллред и Рохов предлагают в расчетах ЭО использовать  $r_K$  элемента [7], называют ее при этом ЭО индивидуального атома; не совсем понятно, почему в формуле Оллреда - Рохова [22] для расчета ЭО используются только значения  $r_K$  и не используются значения ионных ( $r_I$ ,  $r_{II}$ ) и металлических радиусов ( $r_M$ ,  $r_{II}$ ). Кроме того, Оллред и Рохов изначально определили значения ЭО всего для 31 элемента в ПС с последующим их распространением на 44 элемента, которое позднее было проведено для оставшихся элементов. А при расчетах значений ЭО элементов были использованы устаревшие величины радиусов и  $Z^*$ ; не учитывалась природа элементов (s, p и d-элементы) и специфика их атомного остова в ХС; шкала ЭО элементов Оллреда и Рохова ( $ЭО_{OP}$ ) имеет повторяющиеся значения ЭО для разных элементов. Следовательно, шкала Оллреда - Рохова и на сегодня страдает очевидной неточностью и не учитывает в должной мере индивидуальность элементов.

Главным преимуществом результатов, полученных по формулам (5) и (7), по нашему мнению, перед шкалой Полинга является более корректные (меньшие) значения величин ЭО d-элементов. В результате появляется возможность более точного учета металличности гомоядерных связей в соединениях на их основе.

## 2. Разработка уточненных шкал электроотрицательности

Цель статьи – изложение особенностей методики получения уточненных шкал ЭО химических элементов.

Несмотря на общеизвестные недостатки [40] этой характеристики в целом, сегодня наблюдается новое повышение интереса к концепции ЭО с расширением вариантов ее оценки и областей применения [2;4-5;20;21;23-24,29;35;40-43].

При этом, несмотря на продолжающееся использование обеих шкал на практике, по истечении порядка 50 и более лет после их создания возникла необходимость дальнейшего их усовершенствования и уточнения значений ЭО в силу целого ряда фактов (описанных выше).

Известно, что шкала Малликена основывается на индивидуальных характеристиках атомов. Поэтому через шкалу Малликена предполагалось уточнить значения шкалы ЭО Полинга путем проведения следующих преобразований:

Авторы настоящей работы модифицировали формулу Верещагина (2), заменив член “ $\ln/n$ ” на

член “ $\Sigma \ln/n$ ”. Таким образом, формула Верещагина приобретает следующий вид:

$$ЭО = \Sigma \ln / n + F \quad (8)$$

Далее провели совмещение шкал Малликена и Верещагина:

$$ЭО = (\Sigma \ln / n + F)/2 \quad (9)$$

Учет всех ПИ (получение средней их величины) позволяет оценивать потенциальную способность всех электронов атома к участию в образовании ХСв. Использование СЭ позволяет уравнивать вклад величин ПИ. Значение полусуммы этих двух характеристик (ПИ и СЭ) оценивает одновременно две противоположные тенденции к отдаче и присоединению электронов (принцип Малликена).

С помощью шкалы значений ЭО, полученных по формуле (9), представляется возможным уточнить шкалу Полинга с использованием следующей последовательности операций (далее методика I):

1. Определяем элементы с повторяющимися значениями ЭО в шкале Полинга

2. Определяем интервал, в котором должны лежать уточненные значения и находим его протяженность между максимальным и минимальными значениями ЭО.

3. Делим протяженность интервала на  $(N - 1)$ , где  $N$  – число совпадений, получая, таким образом, шаг между двумя соседними значениями.

4. Учитывая, что повторяющихся значений ЭО элементов может быть достаточно много (до семи повторений), формула (9) используется для определения разницы в их ЭО во втором знаке после запятой (в заданном интервале) для выяснения порядка расположения соответствующих элементов.

5. Уточняем значения ЭО Полинга упомянутых в пункте 1 элементов в соответствующем интервале в виде арифметической прогрессии с определенным шагом.

Данные Полинга с соответствующими уточнениями по предложенной методике приведены в табл. 1. Они свидетельствуют об отсутствии одинаковых значений ЭО для различных элементов по сравнению с данными по ЭО классической шкалы Полинга.

Полученные уточненные данные по ЭО химически связанных элементов свидетельствуют об отсутствии одинаковых значений, что позволяет повысить универсальность данной шкалы, особенно в приложении к гомоядерным связям. И, следовательно, практическое использование данной шкалы будет более точно отражать специфику взаимодействия элементов в химической системе, так как в большей степени учитывает индивидуальность различных элементов ПС Д.И. Менделеева.

Шкала ЭО Оллреда-Рохова, по сравнению со шкалой Полинга позволяет более точно учитывать металличности гомоядерных связей в соединениях на их основе. Но и у нее есть определенные недостатки (смотри выше)

Для решения поставленной задачи нами была использована методика, предложенная в работе [7]. Для этого на графике по оси ординат откладывалась классическая шкала Полинга [43], а по оси абсцисс величина  $Z/r^2$ , где  $Z$  – эффективный заряд элемента,

а  $r$  – радиус, значения которого зависели от различных элементов ПС.

Ниже приведен способ определения значений  $r$  для данной методики в рамках поставленной задачи.

Все элементы ПС в гомосоединениях были разделены на преимущественно металлические ( $s$ - и  $d$ -элементы и некоторые  $p$ -элементы (Po, Bi, Pb)), преимущественно ковалентные ( $p$ -элементы) и переходные элементы (H, B, Al, Si, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te). Для металлических элементов были рассчитаны отношения  $Z/r_M^2$ , для ковалентных элементов – отношения  $Z/r_K^2$ , а для элементов находящихся в ПС на границе гомосоединений в виде металлов и неметаллов (“металлоиды” или “переходные” элементы, сочетающие в себе различные свойства или существующие в виде металлической и молекулярной форм, типа H, B, Al, Si, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te) в расчетах использовались оба вида отношений, приведенных выше. Выше полученные значения отношений откладывались на оси абсцисс, а на оси ординат откладывались величины ЭО классической шкалы Полинга и проводилась ее соответствующая корреляция.

**Таблица 1 – Значения ЭО по Полингу (исходные значения – верхняя строка и уточненные - нижняя)**

H	Li	Na	K	Rb	Cs
2.10	0.96	0.93	0.82	0.82	0.70
2.06	0.96	0.93	0.82	0.74	0.70
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
	1.57	1.31	1.10	0.95	0.90
	1.57	1.31	1.08	0.95	0.90
			Sc	Y	La-lu
			1.30	1.20	1.10
			1.30	1.20	1.10
			Ti	Zr	Hf
			1.50	1.40	1.50
			1.51	1.40	1.41
			V	Nb	Ta
			1.60	1.60	1.50
			1.59	1.587	1.46
			Cr	Mo	W
			1.60	1.80	1.70
			1.60	1.81	1.70
			Mn	Tc	Re
			1.50	1.90	1.90
			1.56	1.95	1.93
			Fe	Ru	Os
			1.80	2.20	2.20
			1.82	2.32	2.20
			Co	Rh	Ir
			1.80	2.20	2.20
			1.83	2.36	2.24
			Ni	Pd	Pt
			1.80	2.20	2.20
			1.84	2.39	2.28
			Cu	Ag	Au
			1.90	1.90	2.40
			1.88	1.90	2.40
			Zn	Cd	Hg

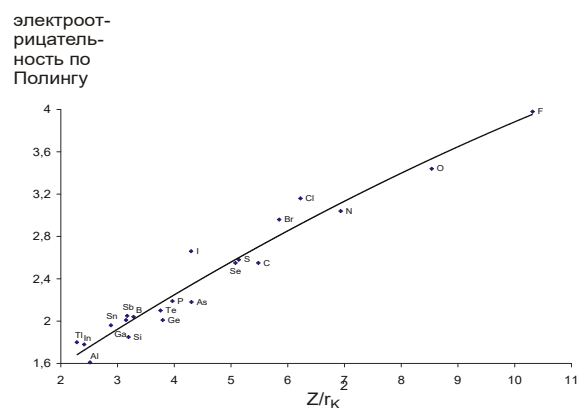
Fe  
 ЭО по Полингу  
 Уточненные значения ЭО

		1.60	1.70	1.90
		1.58	1.74	1.86
B	Al	Ga	In	Tl
2.04	1.61	2.01	1.78	1.80
2.04	1.61	2.01	1.78	1.79
C	Si	Ge	Sn	Pb
2.55	1.85	2.01	1.96	1.80
2.47	1.85	2.03	1.96	1.80
N	P	As	Sb	Bi
3.04	2.19	2.18	2.05	1.90
3.04	2.19	2.18	2.05	1.91
O	S	Se	Te	Po
3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
F	Cl	Br	I	At
3.98	3.16	2.96	2.66	2.20
3.98	3.16	2.96	2.66	2.21

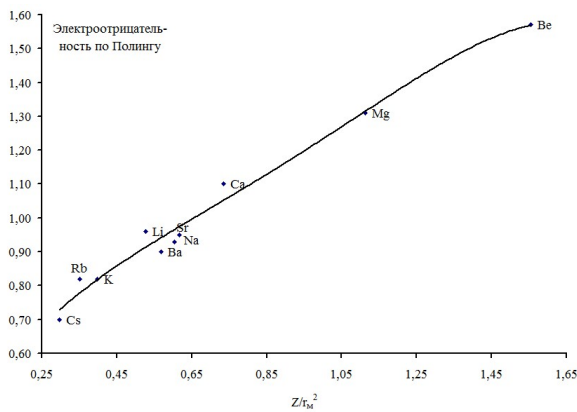
Примечания: 1) Под элементом понимается химически связанный атом в виде ядра или атомного остова; 2) Данные значений ЭО по шкале Полинга взяты из [43]; 3) Уточненные значения ЭО рассчитаны в данной работе (кроме инертных газов, лантаноидов и актиноидов из-за отсутствия СЭ у указанных элементов); 4) ЭО элементов, не имеющих повторений значений ЭО по шкале Полинга оставались авторами без изменений.

На основании полученных значений строились графики и определялись математические уравнения полученных кривых. Таким образом, по оси ординат на графиках откладываются значения ЭО по не уточненной шкале Полинга, по оси абсцисс в формулу (9) подставляются уточненные значения  $Z$  [1], а вместо  $R$  подставляются  $r_K$  (для  $p$ -элементов, образующих соответственно ковалентные – молекулярные соединения) (рис.1),  $r_M$  (для  $s$ - и  $p$ -элементов, образующих соответственно металлические соединения) (рис.2-3),  $(r_K + r_M)/2$  (для  $d$ -элементов, переходных между вышеупомянутыми элементами) (рис.4). Радиусы взяты из [24;44-46] { $r_K$  и  $r_M$  приведены в пм; данные по  $r_K$  элементов, данные по  $r_M$  для водорода, ртути и элементов 7-го периода взяты из [45-46]; данные по  $r_M$   $s$ - и  $d$ -элементов взяты из [24,47]; значения  $r_M$   $p$ -элементов в основном взяты из [45-46], за исключением азота, кислорода, фтора, серы, хлора и брома (значения их радиусов взяты из [44])}.

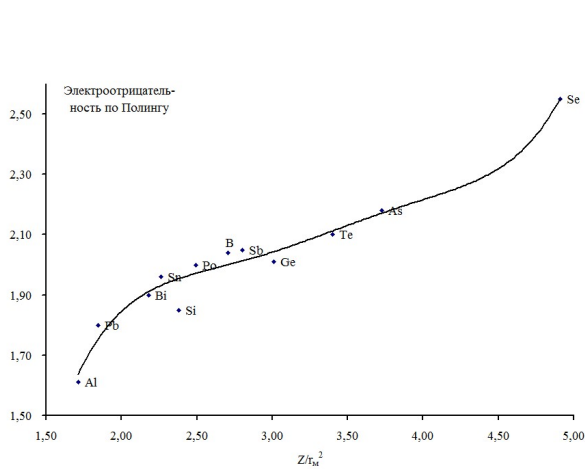
На основании полученных значений строились графики и определялись математические уравнения полученных кривых (см. рис. 1-4).



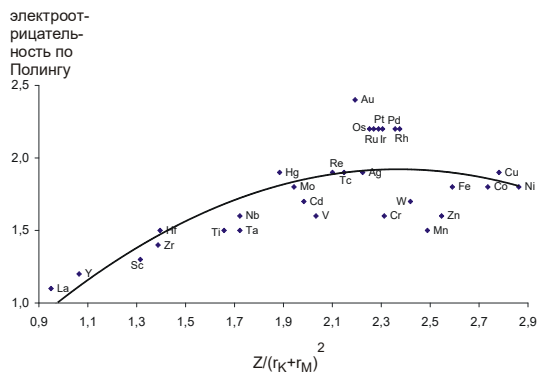
**Рис. 1 – Корреляция между значениями ЭО Полинга и соотношением величин  $Z/r_K^2$  для p-элементов**



**Рис. 2 – Корреляция между значениями ЭО Полинга и соотношением величин  $Z/r_M^2$  для s-элементов**



**Рис. 3 – Корреляция между значениями ЭО Полинга и соотношением величин  $Z/r_M^2$  для p-элементов**



**Рис. 4 – Корреляция между значениями ЭО Полинга и соотношением величин  $Z/(r_K+r_M)^2$  для d-элементов**

Для расчета значений ЭО элементов необходимо учитывать специфику всех элементов ПС, их природу, которую можно связать со значениями радиусов элементов ( $r_K$  и  $r_M$ ). Таким образом, формула Оллреда - Рохова (6), в результате проведенной работы, преобразована в комплекс формул в виде следующих четырех полиномов:

для ковалентных элементов:

$$\text{ЭО} = -0,75 \cdot (Z/r_K^2)^2 + 0,3373 \cdot (Z/r_K^2) + 0,8591 \quad (10)$$

для металлических s-элементов:

$$\text{ЭО} = 0,023 \cdot a^4 - 0,178 \cdot a^3 + 0,264 \cdot a^2 + 0,602 \cdot a + 0,571 \quad (11)$$

$$a = Z/r_M^2 \quad (12)$$

для металлических p-элементов:

$$\text{ЭО} = 0,15 \cdot a^5 - 2,29 \cdot a^4 + 14,02 \cdot a^3 - 42,03 \cdot a^2 + 61,76 \cdot a - 33,8 \quad (13)$$

для металлических d-элементов:

$$\text{ЭО} = -0,4742 \cdot a^2 + 2,1993 \cdot a - 0,628 \quad (14)$$

$$a = Z/((r_K + r_M)/2)^2 \quad (15)$$

Чтобы устранить повторяющиеся значения ЭО, полученные по вышеприведенным формулам, нами была использована методика I, описанная выше.

Анализ полученных в работе уточненных значений ЭО показал, что подобно шкалам ЭО по Полингу и по Оллреду-Рохову, характер изменения значений ЭО во всех трех выше перечисленных вариантах, имеет место немонотонное изменение их величин внутри групп ПС. Это противоречит монотонному характеру изменения значений  $r_K$  и  $r_M$  элементов при переходе от одного к другому сверху вниз и наоборот внутри соответствующих групп ПС и подобному же характеру изменения величин масс соответствующих элементов. Например, в ряду H, Li, Na, K ЭО Na выше, чем у Li и K и т.д.. Интервалы выбирались по характеру изменения значений ЭО элементов в группе.

Для коррекции значений ЭО в этих интервалах используется следующая формула интерполяции:

$$\chi = (\chi_2 - \chi_1) / (R_2 - R_1) \cdot (r - R_1) + \chi_1 \quad (14)$$

где  $\chi$  – соответствующая ЭО элемента; R – соответствующий радиус элемента. Так как радиусы Nb и Ta одинаковы, следовательно, их ЭО оказываются равны после проведенной коррекции. Для устранения этого совпадения исследовались соотношения изменений ЭО в d-подгруппах элементов, и вычислялось значение ЭО Nb при неизменных значения ЭО V и Ta.

В результате, полученные нами значения ЭО по формуле (5) (табл.2) [48] для s, p, d-элементов ПС изменяются внутри групп более логично и монотонно в соответствии с характером изменения их  $r_K$  ( $r_M$ ) [24;44-47]. Размерность полученных нами значений ЭО соответствует термохимической шкале Полинга и геометрической шкале Оллреда-Рохова, полученной на основе первой шкалы. Также более значения ЭО получены ввиду использования новых значений  $Z^*$  и учета различных видов радиусов элементов.

В целом же следует отметить, что помимо преимуществ полученной в данной работе шкалы ЭО, связанных с устранением вышеотмеченных недостатков шкал Полинга и Оллреда – Рохова, значения в ней в основном являются промежуточными между величинами, приведенными в вышеупомянутых шкалах. Это можно трактовать, как своеобразное усреднение этих величин и их большее приближение к химической реальности. В результате получены уточненные значения ЭО (табл. 2) [48], которые могут быть использованы и использовались авторами статьи неоднократно [48-50] на практике для расчетов основных компонент химической связи,

оценки химической структуры и свойств гомо- и гетероядерных соединений, веществ и материалов на их основе.

Таблица 2 – Уточненные значения ЭО элементов

H 2.103	Li 0.926	Na 0.89	K 0.817	Rb 0.771	Cs 0.735
	Be 1.569	Mg 1.315	Ca 1.048	Sr 0.961	Ba 0.948
	Fe 1.74 Символ элемента ЭО по формуле (5)		Sc 1.275	Y 1.20	La 1.192
			Ti 1.408	Zr 1.31	Hf 1.293
			V 1.627	Nb 1.44	Ta 1.409
			Cr 1.720	Mo 1.530	W 1.521
			Mn 1.733	Tc 1.642	Re 1.628
			Fe 1.74	Ru 1.641	Os 1.629
			Co 1.845	Rh 1.748	Ir 1.727
			Ni 1.85	Pd 1.528	Pt 1.526
			Cu 1.95	Ag 1.546	Au 1.519
			Zn 1.84	Cd 1.665	Hg 1.626
	B 2.071	Al 1.760	Ga 1.749	In 1.725	Tl 1.681
	C 2.702	Si 1.987	Ge 1.955	Sn 1.884	Pb 1.778
	N 3.115	P 2.238	As 2.146	Sb 1.979	Bi 1.886
	O 3.534	S 2.599	Se 2.581	Te 2.171	Po 1.952
	F 3.953	Cl 2.917	Br 2.809	I 2.342	At 2.201

Примечание: Для s-элементов в расчетах использованы  $\Gamma_m$ ; для неметаллических p-элементов -  $\Gamma_k$ , металлических -  $\Gamma_m$ ; для d-элементов в расчетах использовалась полусумма ковалентного и металлического радиусов. Однако для элементов, находящихся на границе между металлами и неметаллами и возможности их существования в виде двух форм (ковалентной – молекулярной и металлической), для последней с использованием  $\Gamma_m$  нами получены дополнительно следующие значения ЭО<sub>М</sub> соответственно для формул (5) и (7): В (1.983;1.983); Al (1.620;1.624); Si (1.943;1.949); Ge (2.054;2.049); As (2.101;2.179); Se (2.395;2.558); Sn (1.932;1.934); Sb (2.001; 2.027); Te (2.127;2.112); Bi (1.922;1.915), At (2,079)

### Литература

1. Д. Эмсли. *Элементы*: Перевод с англ. Е.А. Краснушкиной. Мир, Москва, 1993, 256 с.
2. В.С. Урусов, Журнал структурной химии, **35**, 1, 50 – 63 (1994).
3. Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия, Высш. Шк, Москва, 1981, 769 с.
4. Н. Pritchard, Н. Skinner, Chem. Rev., **55**, 4, 745–786 (1955).

5. А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Е.М. Зуева, Р.А. Черкасов, Успехи химии, **67**, 5, 423-441 (1998).
6. Л. Полинг. *Природа химической связи*, Госхимиздат, Москва, 1947, 417 с.
7. A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 1, 264-269 (1958).
8. С.С. Бацанов, Неорганические материалы, **37**, 1, 30-37 (2001).
9. С.С. Бацанов, Журнал неорганической химии, **47**, 7, 1112 – 1114 (2002).
10. С.С. Бацанов, Известия АН СССР. Серия химическая, **1**, 32 – 37 (1993).
11. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **54**, 9, 3570-3582 (1932)
12. A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 204-209 (1952)
13. W. Gordy, Phys. Rev., **69**, 11-12, 604-607 (1946)
14. С. Mande, P. Deshmukh, J. Phys., B: At Mol Phys **10**, 2293-2300 (1977)
15. А.Н. Мартынов, С.С. Бацанов, Журнал неорганической химии, **25**, 12, 3171 – 3175 (1980).
16. С.С. Бацанов, Неорганические материалы, **26**, 4, 679 – 682 (1990).
17. С.С. Бацанов, Журнал физической химии, **74**, 2, 331 – 334 (2000).
18. С.С. Бацанов, Известия АН СССР. Серия химическая, **12**, 2701 – 2704 (1989).
19. С.С. Бацанов, Известия АН СССР. Серия химическая, **2**, 467–470 (1989).
20. W. Gordy, J. Chem. Phys., **14**, 5, 305 – 320 (1946).
21. T. Liu, Phys. Rev., **36**, 57-62 (1930).
22. А. Оллред, Е.В. Рохов, Журнал неорганической химии, **5**, 6, 264-269 (1958).
23. Е.М. Зуева, В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.А. Черкасов, Российский химический журнал, **XLIII**, 1, 39-49 (1999)
24. К. Хаускрофт, Э. Констебл, *Современный курс общей химии*, В 2-х т. Т1: пер. с англ., Мир, Москва, 2002, 540 с.
25. Р.Т. Сандерсон, Журнал неорганической химии, **37**, 7, 1666 – 1678 (1992).
26. С.С. Бацанов, *Электроотрицательность элементов и химическая связь*, Изд-во Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск, 1962, 196 с.
27. M. Haisinsky, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 467-475 (1949).
28. M. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3570-3581 (1952)
29. J. Bell, J. Heister, H. Tannenbaum, A Goldensen, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5185–5189 (1954).
30. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **51**, 1465-1468 (1959).
31. L. Bellamy, J. Chem. Soc., **77**, P.4221–4227 (1955).
32. Ю.Д. Егоров, Известия АН СССР, ОХН., **9**, с. 1553-1560 (1960).
33. К.А. Осипов, Неорганические материалы, **32**, 11, 1397-1400 (1996).
34. В.М. Яковлев, Журнал неорганической химии, **47**, 10, 1644 - 1646 (2002).
35. А.А. Годовиков, Журнал неорганической химии, **38**, 9, 1468–1482 (1993).
36. А.В. Соколов, Известия Академии Наук. Серия химическая, **10**, 2238 – 2244 (1992).
37. Д.Н. Кравцов, Известия Академии Наук. Серия химическая, **10**, 1921 – 1924 (1995).
38. В.Д. Суханов, Неорганические материалы, **32**, 4, 508 – 512 (1996).
39. П.М. Зоркий, РХЖ, **XL**, 3, 5–25 (1996).
40. Я.А. Угай, *Общая химия*, Высшая школа, Москва, 1989, 288с.
41. L. Poling, E.V. Wilson, Jr *Introduction to Quantum Mechanics with Application to Chemistry*, Dover Publications, NY, 1985, 452 p
42. А.В. Терентьев, ЖСХ, **34**, 5, 181–183 (1993).

43. Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин, *Универсальный лексикон: химия, физика и технология* (на русском и английском языках): Справочник, Логос, Москва, 2001. 448 стр.
44. *Краткий справочник физико-химических величин*. Изд. 8-е. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Химия, Ленинград, 1983, 232 с.
45. Р.А. Лидин, *Справочник по общей и неорганической химии*, Просвещение, Москва, Учеб. лит., 1997, 256 с.
46. Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, *Химия: Справочник для старшеклассников и поступающих в вузы*, Аст-пресс школа, Москва, 2002, 512 с.
47. В.К. Григорович, *Металлическая связь и структура металлов*, Наука, Москва, 1988, 296 с.
48. О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, А.М. Трубачева, Журнал неорганической химии, **50**, 1, с. 71 – 75 (2005)
49. О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, А.М. Трубачева, *Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов*, КГЭУ, Казань, 2009, 303 с., библиогр. 286
50. О.С. Сироткин, Д.Ю. Павлов, А.М. Трубачева, Р.О. Сироткин, Вестник Казанского технологического университета, 10, 22-30 (2010).

---

© **А. М. Павлова**, канд. техн. наук, доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ, lisatrub@mail.ru; **О. С. Сироткин**, д-р техн. наук, проф., академик РАН, зав. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ, Sirotkin-49@mail.ru; **Р. О. Сироткин**, канд. хим. наук, д-р философии (в области науки о полимерах), доц. той же кафедры КГЭУ, доц. каф. «Технология пластических масс» КНИТУ, rsir@mail.ru.

© **A. M. Pavlova**, candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University, lisatrub@mail.ru; **O. S. Sirotkin**, doctor of technical Sciences, Professor, academician of RAE, head of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University, Sirotkin-49@mail.ru; **R. O. Sirotkin**, candidate of chemical Sciences, doctor of philosophy (in the field of polymer science), associate Professor of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University and associate Professor of the Department "Technology of plastics" Kazan scientific research technological University, rsir@mail.ru.