

5. *Finn B. S.* Thermoelectricity.— *Adv. Electronics and Electron Physics*, 1980, v. 50, p. 176—240.
6. *Рудницкий А. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 148 с.
7. *Розенбергер Ф.* История физики. История физики за последнее (XIX) столетие. Ч. 3. Вып. 1. М.—Л.: ОНТИ, 1935. 302 с.
8. *Fourier G., Oersted Ch.* Sur quelques nouvelles Expériences thermo-électriques faites.— *Ann. Chim. Phys.*, 1823, v. 24, p. 375—389.
9. *Vesquerel A. C.* Recherches sur les effets électriques de contact produits dans les changement de temperature, et application qu'on peut et faire à la détermination des hautes temperatures.— *Ann. Chim. Phys.*, 1826, v. 31, p. 371—392.
10. Протокол 23-го очередного собрания Физического о-ва при императорском С.-Петербургском университете (3 декабря 1874 г.).— *ЖРФХО*, 1875, т. 7, ч. физ., № 1, с. 4—7.
11. *Бернштейн А. С.* Термоэлектрические генераторы. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1956. 47 с.
12. *Арифов У. А., Кулагин А. И.* Некоторые вопросы гелиотехники в СССР.— *Гелиотехника*, 1968, № 3, с. 5—14.
13. *Поздняков Б. С., Коптелов Е. А.* Термоэлектрическая энергетика. М.: Атомиздат, 1974. 264 с.
14. *Цераский В.* Об утилизации солнечной теплоты.— В кн.: *Русский астрономический календарь на 1909 г.* Н. Новгород, 1908, с. 1—3.
15. *Рэлей Дж.* О термодинамическом полезном действии термобатарей.— *ЖРФХО*, 1886, т. 18, ч. II, № 1, с. 3.
16. *Attenkirch E.* Über den Nutzeffekt der Thermosäule.— *Phys. Z.*, 1909, V. 10, № 6, S. 560—568.
17. *Ивахненко А. Г.* Термоэлементы.— *Радиофронт*, 1937, № 13, с. 45—50.
18. *Иоффе А. Ф.* Энергетические проблемы, выдвигаемые современной наукой.— *Электричество*, 1931, № 14, с. 745—749.
19. *Лившиц Е.* 6-я конференция по полупроводникам.— *ЖТФ*, 1941, т. 11, № 3, с. 266—274.
20. *Иоффе А. Ф.* Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 51 с.
21. *Lloyd E. C.* Пат. 2811568 (USA). Thermophile.— Заявл. 11.X.1946, опубл. 29.X.1957.
22. *Корлисс У., Харви Д.* Источники энергии на радиоактивных изотопах. М.: Мир, 1967. 402 с.
23. *Петросьянц А. М.* Ядерная энергетика и мирное применение атомной энергии.— В кн.: *Развитие физики в СССР. Кн. 2.* М.: Наука, 1967, с. 300—326.
24. *Миллиончиков М. Д., Гвердцители И. Г., Абрамов А. С. и др.* Высокотемпературный реактор-преобразователь «Ромашка».— *Атом. энергия*, 1964, т. 17, № 5, с. 329—335.
25. *Анатычук Л. И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства.— Киев: Наук. думка, 1979. 766 с.
26. *Rowe D. M.* Thermoelectric power generation.— *Proc. IEE*, 1978, v. 125, № 11, p. 1113—1116.
27. *Peltier J.* Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques.— *Ann. Chim. Phys.*, 1834, v. 56, p. 371—386.
28. Электрический опыт г. академика Ленца. Замораживание воды посредством гальванической струи.— Библиотека для чтения, 1838, т. 28, с. 44—48.
29. *Attenkirch E.* Elektrotermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung.— *Phys. Z.*, 1911, V. 12, № 21, S. 920—925.
30. *Иоффе А. Ф., Стыльбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С.* Термоэлектрическое охлаждение. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 108 с.
31. *Анатычук Л. И., Буряк А. А., Карпова Н. Б.* История термоэлектрического охлаждения.— В кн.: *История математического естествознания.* Киев: Наук. думка, 1984, с. 176—188.
32. *Авенариус М. П.* О термоэлектричестве. С.-Петербург, 1864. 23 с.
33. *Nobili L., Melloni M.* Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques entreprises au moyen du thermo-multiplicateur.— *Ann. Chim. Phys.*, 1831, v. 48, p. 198—218.
34. Протоколы заседаний французского физического общества. 5 февраля 1886.— *ЖРФХО*, 1886, т. 18, № 3, ч. 2, с. 23—25.
35. *Хвольсон О. Д.* Курс физики. Т. 2. Берлин: Гос. изд-во, 1923. 775 с.
36. *Лебедев П. Н.* Избранные сочинения. М.—Л.: ОНТИ, 1949. 216 с.
37. *Хргиан А. Х.* Очерки развития метеорологии. Т. 1. Л.: Гидрометеоиздат, 1959. 428 с.
38. *Johansen E. S.* Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser.— *Ann. Phys.*, 1910, v. 33, № 4, S. 517—536.
39. *Коваленко В. Ф.* Основы теории термоэлемента.— *ЖТФ*, 1938, т. 8, № 15, с. 1311—1325.
40. *Козырев Б. Н.* Основы расчета и конструирования радиационного термоэлемента.— *Изв. ЛЭТИ*, 1960, вып. 44, с. 22—39.
41. *Гезехус Н.* Амперометр, основанный на электротермическом явлении Пельтье.— *Электричество*, 1884, № 8, с. 153—155.

42. Термо-гальванометр Дудделя.— *Электричество*, 1915, т. 36, № 17—18, с. 11.
43. White W. P. Thermal technic.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1933, v. 4, № 3, p. 142—146.
44. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия. Львов: Вища школа, 1981. 160 с.
45. Геращенко О. А. Основы теплотетрии. Киев: Наук. думка, 1971. 191 с.
46. Анатычук Л. И., Лозинский Н. Г., Микитюк П. Д., Розвер Ю. Ю. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер.— *ПТЭ*, 1983, № 5, с. 238—239.
47. Черкасский А. X. Термоэлектрический насос. М.: Машинностроение, 1971. 216 с.
48. Shercliff J. A. Thermoelectric magnetohydrodynamics.— *J. Fluid Mech.*, 1979, v. 91, № 2, p. 231—251.
49. Benseman R. F., Hart H. R. A thermocouple anemometer.— *J. Sci. Instrum.*, 1955, v. 32, p. 145—147.
50. Дешман С. Новейшие успехи в области получения и измерения высокого вакуума.— *УФН*, 1931, т. 11, № 5, с. 669—725.
51. Abdalla S., Dusseau J. M., Roche F., Darolles J. M. New possibilities of solar energy conversion by means of refractory thermoelements.— *Solar Energy Int. Progr. Proc. Int. Sympos. Workshop Solar Energy, Cairo, 1978, v. 3. N. Y., e. a., 1980, p. 1191—1194.*
52. Thomson W. Mathematical and physical papers. V. 1, 2. Cambridge, 1882.
53. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 2. М.: Высш. шк., 1973. 280 с.
54. Франкфурт У. И. Ученые о термоэлектричестве с момента возникновения электронной теории металлов (1900—1925).— *Вопр. истории естествознания и техники*. Вып. 13. М., 1962, с. 69—73.
55. Frank N. B., Sommerfeld A. The statistical theory of thermoelectric, galvano- and thermomagnetic phenomena in metals.— *Rev. Mod. Phys.*, 1931, v. 3, № 1, p. 1—42.
56. Буряк А. А. Развитие исследований по термоэлектричеству в СССР. Киев: Наук. думка, 1978. 136 с.
57. Стильбанс Л. С. Термоэлектрические явления.— В кн.: *Полупроводники в науке и технике*. Т. 1. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 113—132.
58. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Применение новых физических принципов в электроприборостроении. М., 1977. 48 с.

ВКЛАД СОВЕТСКИХ УЧЕНЫХ В РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

М. Г. ФАЕРШТЕЙН (Кишинев)

Современное представление об электроотрицательности (ЭО) возникло в результате применения методов квантовой механики для объяснения химической связи. Понятие ЭО введено, как известно, Л. Полингом в 1932 г. при исследовании природы химической связи бинарных молекул, обладающих определенной полярностью. Он определил ЭО как «способность атома в молекуле притягивать к себе электроны» и рассматривал химическую связь в бинарной молекуле, обладающей полярностью, как ковалентную связь, имеющую определенную долю ионности. Метод Полинга для определения значений ЭО элементов в бинарных соединениях основан на измерении термохимического эффекта соответствующей реакции. Этот эффект функционально связан с разностью ЭО элементов, образующих химическую связь. Полинг пользовался относительной шкалой электроотрицательности, взяв для Li величину ЭО=1.

Дж. Мэлони в 1933 г. обнаружил существование прямой пропорциональности между разностями ЭО в ординарных связях и дипольными моментами. В 1934 г. Р. С. Малликен предложил метод вычисления ЭО, основанный на измерении потенциала ионизации атома и его сродства к электрону. Он рассматривал полусумму этих величин в качестве меры электроотрицательности.

В 1940—1950 гг. были предложены другие методы: *геометрический* (или электро-статистический), опирающийся на зависимость ЭО от эффективного заряда ядра и радиуса атома; *спектроскопический*, основанный на том, что спектральные характеристики соответствующих атомов, образующих химическую связь, дают возможность судить об энергии связи, которая в свою очередь зависит от ЭО этих элементов.

Значения ЭО были использованы для определения дипольных моментов, ионности связи и эффективных зарядов атомов в молекулах.

В развитии концепции электроотрицательности в дальнейшем наряду с зарубежными учеными участвовали советские химики. Так, Б. В. Некрасов одним из первых (1946 г.) указал на необходимость учета валентности элемента при расчете значения ЭО, большой вклад в развитие важных аспектов проблемы ЭО внес С. С. Бацанов; определенное значение для уточнения представления об ЭО и для истории проблемы имели работы Г. В. Быкова.

Работы С. С. Бацанова способствовали дальнейшему развитию концепции электроотрицательности, применению и, что особенно важно, прогнозированию синтеза новых неорганических соединений. Его работы подтвердили значение валентного состояния атома и его структурного окружения. Так, усовершенствовал термохимический метод Полинга, он рассчитал ЭО поливалентных атомов или свободных радикалов типа АВ, где А — поливалентный металл, а В — галоген. Он доказал, что при образовании свободных радикалов ЭО металлов уменьшается [1]. Бацанов способствовал и улучшению геометрического метода определения ЭО [2]. Метод не давал хороших результатов для *d*- и *f*-элементов, и ученый усовершенствовал метод расчета эффективного заряда ядра (Z^*) для этих элементов, учитывая существенные различия в значениях константы экранирования ядра для электронов различных подуровней. Используя усовершенствованный метод, Бацанов рассчитал ЭО для элементов побочных подгрупп в различном валентном состоянии и нашел, что с увеличением валентности ЭО увеличивается. Он также впервые исследовал влияние среды и агрегатного состояния на значения ЭО [3—5], определил ЭО элементов в водных растворах, сопоставив ее с показателями для вакуума [3]. Оказалось, что для металлов ЭО меньше стандартных значений, тогда как для неметаллов нет существенной разницы. В результате этого возрастает разница ЭО в соединении, и химическая связь приближается к ионному типу. Для водорода также наблюдается уменьшение ЭО, и он, таким образом, приобретает сходство с металлами. «Водная» система ЭО позволяет объяснить некоторые особенности химических реакций в растворах в отличие от механизма тех же реакций в твердом кристаллическом состоянии.

Бацанов провел исследования по определению ЭО в кристаллических соединениях типа АВ, модифицировав уравнение Полинга (использовав значение энергии сублимации кристалла вместо энергии диссоциации молекулы на атомы) [4]. Таким образом, было установлено, что кристаллическая ЭО больше молекулярной. Бацанов определял эти же значения геометрическим методом, используя свою формулу ($x = aZ^*/r + b$), кристаллический ковалентный радиус и учитывая координационное число кристалла. Он провел и усреднение термохимических и геометрических значений ЭО и создал сводную таблицу кристаллических электроотрицательностей. Сравнение эффективных зарядов атомов, полученных этим методом, со значениями, полученными по методу Сцигетти (на основе экспериментальных данных), показывает довольно близкое совпадение величин. Таблица кристаллических электроотрицательностей Бацанова является первой приближенной системой этих значений.

Исследования Бацанова способствовали дальнейшему утверждению концепции электроотрицательности. Он доказал, что степень ионности химического соединения можно определить, пользуясь интегралами перекрытия (ИП) [6]. Он рассчитывал степень ковалентности путем сравнения реальной связи с чисто ковалентной, а отсюда — степень ионности. Рассчитанные им значения близки к значениям, полученным Полингом. Эти исследования имеют теоретическое значение, ибо косвенным путем дали квантово-механическое обоснование концепции электроотрицательности.

Как показал С. С. Бацанов (на примере металлоценов), использование метода электроотрицательностей приводит к почти таким же значениям для эффективных зарядов атомов, как и рентгеноспектральный метод [7, 8].

Применяя концепцию ЭО к интерпретации полупроводниковых свойств, Бацанов определил соотношение между шириной запрещенной зоны полупроводниковых кристаллических соединений и соответствующей электроотрицательностью компонентов [9]. Он также показал, что метод ЭО позволяет понять и предсказать изменение кислотно-основных свойств органических соединений при изменении их структуры или при введении определенных заместителей. Оказалось, что повышение кислотности галогенозамещенных кислот будет тем сильнее, чем больше электроотрицательность галогена.

Проблема трансвлияния в координационных соединениях является одной из центральных проблем в данной области. Это явление, открытое в 1926 г. И. И. Черняевым (он дал химический ряд трансактивности лигандов), нуждалось в более точной *физической* характеристике этого ряда и самого явления. Бацанов, используя метод ЭО, нашел определенную симбатность между ЭО лигандов по отношению к комплексообразователю, установив, что трансактивность растет с уменьшением разности ЭО между аддендом и металлом [10]. Бацанов дал также новое толкование самого явления трансвлияния. В отличие от Б. В. Некрасова, исходившего из представления о чисто ионных связях, и Чатта, предполагавшего, что связи между аддендами и металлом — чисто ковалентные (двойные связи), Бацанов пришел к выводу, что эти связи — *промежуточные*. Эта трактовка соответствует результатам рентгеноструктурного анализа этих соединений.

Интересным объектом изучения взаимного влияния атомов является учет строения и свойств молекул и кристаллов с различными лигандами ($M_nA_lV_m$). Вариация атомов В может привести к изменению поляриности связи между М и А в зависимости от соотношений их электроотрицательностей. Бацанов доказал, что наблюдается упрочнение связей в солях двухвалентной меди, трехвалентного золота и трехвалентного таллия со смешанными галогенами ($CuCl_2$, $AuCl_2$, $AuBr_2$ и др.) по сравнению с *однородными* соединениями этих металлов с иодом (CuI_2 , AuI_3). Оно обусловлено взаимным влиянием этих атомов благодаря разности ЭО соответствующих лигандов [11]. Стабилизация подобных соединений является результатом более сильного оттягивания электронов хлором и бромом, что препятствует восстановлению металлов в этих соединениях. Такая интерпретация подтверждается изучением их физико-химических свойств.

Анализ ионности связей и других физико-химических свойств кристаллических соединений щелочных металлов с галогенами, халькогенами и элементами V группы показал, что с увеличением атомной массы неметаллов в подобных соединениях ионность связи уменьшается *не так резко*, как у аналогичных неметаллов с элементами А-подгруп. Кроме того, эффективные заряды атомов металлов в галогенидах меди, серебра и таллия, например, несколько *больше*, чем у соответствующих солей щелочных металлов. Все это на первый взгляд противоречит данным об ЭО этих элементов. Бацанов объяснил это явление образованием, дополнительно к обычным, дативных связей металлов В-подгруп [12]. Меньшее ослабление ионности таких соединений по сравнению с соответствующими соединениями галогенов со щелочными металлами ученый объяснял тем, что, во-первых, щелочные металлы не способны образовать дативные связи и, во-вторых, что у галогенов эта способность возрастает от хлора к иоду, который образует более прочные дативные связи с В-элементами. Бацанов ввел в связи с этим понятие эффективной валентности, превосходящей формальную валентность.

Наибольший интерес представляют исследования Бацанова по прогнозированию синтеза химических соединений со смешанными анионами — соединений металлов с переменной валентностью в состоянии низшей степени окисления, которые в кристаллическом состоянии обладают отрицательными эффективными координационными зарядами [13]. Отрицательный заряд металла означает, что свободные электронные пары анионов взаимодействуют с вакантными квантовыми ячейками катиона. Из концепции электроотрицательности вытекает, что окислитель (галоген, кислород, сера и др.), действуя на кристаллическое соединение металла (в растворе реакция идет иначе), должен привести к повышению валентности металла и в связи с этим к образованию соли.

В 1980 г. С. С. Бацанов совместно с А. И. Мартыновым предложил новый метод расчета ЭО, который давал возможность получить единую размерность при вычислении ЭО исходя из энергетических данных или учитывая эффективный заряд ядра (эта размерность совпадает с размерностью по Полингу) [14]. В качестве количественной характеристики валентности атома был выбран корень квадратный из *средней* энергии его валентных электронов в свободном состоянии (при этом использовался средний потенциал ионизации). Полученные значения ЭО при различной валентности находятся в полном согласии с системой Полинга.

Большая заслуга Бацанова состоит не только в обосновании, но и в популяризации концепции электроотрицательности в нашей стране [13—17].

Исследования Б. В. Некрасова занимают в области электроотрицательности особое место. Ученый пошел оригинальным путем, видоизменив метод потенциала ионизации и используя полуэмпирические соотношения.

В 1946 г. Б. В. Некрасов выступил с критикой методов Полинга и Маллиkena по определению ЭО, не учитывавших, по его мнению, валентного состояния атома. По мнению Некрасова, «шкала электроотрицательности (Полинга и Маллиkena) предполагает константность значения электросродства¹» [18, с. 1977], а это противоречит опытным данным. Поэтому необходимо учитывать как силовое поле атома, так и число связанных с ним атомов: «силовое поле атомного остова с законченным внешним квантовым слоем $n-1$ может быть численно охарактеризовано значением энергии присоединения к нему *первого* электрона, начинающего образование нового квантового слоя n » [18, с. 1798].

Численные значения этих энергий заимствованы Некрасовым из [19], где даны энергии ионизации последнего s -электрона внешнего слоя. Эту энергию (с обратным знаком) Некрасов принимал за величину энергии образования водородоподобных систем из остовов различных атомов, называя эту энергию константой электросродства и обозначая ее через N . Если вокруг остова данного атома координировано a одинаковых атомов, то по принципу равного распределения энергии его электросродство E , согласно Некрасову, будет равно

$$E = \frac{N}{a}.$$

Если же при данном остове помимо координированных атомов имеются e спаренных электронов (не участвующих в образовании химических связей), то Некрасов предлагает другое эмпирическое уравнение:

$$E = \frac{N}{a+e} \frac{(e+2)^{1/e+2}}{2}.$$

И первое и второе уравнение относятся к соединениям типа XY_m . При составлении своей шкалы электросродства Некрасов исходил из $E_H = 1,00$. Сравнивая свою таблицу с таблицей Полинга, Некрасов констатировал параллелизм хода изменения E и ЭО. Наибольшее отличие наблюдается при сравнении величин электросродства азота, кислорода и фтора с соответствующими значениями ЭО Полинга.

В 1969 г. Некрасов предложил более общее эмпирическое уравнение для определения электросродства:

$$E = \frac{N_x}{\sigma + \pi + e} \left(\frac{\pi + e + 2}{2} \right)^{1/e+2},$$

где σ и π — числа σ - и π -связей атома [20].

Это уравнение, как и предыдущее, учитывает структурные характеристики атома в молекуле.

Некрасов еще в 1946 г. предложил формулу для определения полярности связи P для молекул типа XY_m :

$$P_{XY} = \rho \frac{E_Y - E_X}{E_Y + E_X},$$

где ρ — кратность связи, а E_X и E_Y соответствующие значения ЭС [21]. Преимущество данного метода состоит в том, что он не требует использования представлений ни о пространственной структуре, ни дипольного момента. Значения, полученные Некрасовым при использовании этой формулы, близки к соответствующим значениям, полученным Сиджвиком и Полингом².

Некрасов, используя понятие ЭС, вычислял эффективные заряды атомов, значения дипольного момента молекул H_2O и NH_3 , а также неассоциированной молекулы

¹ Некрасов употреблял вместо термина «электроотрицательность» термин «электросродство».

² Следует отметить, что через 13 лет после того, как Некрасов предложил свою формулу для определения полярности связи, американский ученый Уилмшерст в точности воспроизвел эту формулу без упоминания работ советского ученого [22].

HF и нашел довольно близкое совпадение теоретических значений с экспериментальными. Метод был подтвержден и расчетами аналогичных значений для галогеноводородов и галогенидов.

В 1969—1970 гг. Б. В. Некрасов опубликовал ряд статей, посвященных определению эффективных зарядов атомов в неорганических соединениях [23]. Его исследования координационных соединений показали, что эффективный заряд комплексообразователя зависит от числа координированных атомов (ионов) и от валентности (заряда) комплексообразователя. Некрасов также исследовал эффективные заряды атомов в кристаллах типа АВ [24]. Полученные результаты, хотя и не согласуются с экспериментальными данными, весьма близки к ним и их изменения симпатны с ходом опытных величин.

Вопреки мнению Стойчева [25], предположившего, что длина связи С—С в органических соединениях зависит только от числа окружающих атомов, Некрасов доказал зависимость длины связи $r_{C_1C_2}$ от электросродства обоих атомов углерода и от кратности связи. Формула Некрасова является полуэмпирической, вычисленные им электросродства атома углерода в различных структурных положениях соответствуют действительности [26].

Начиная с 1968 г. Некрасов уделял особое внимание методу расчета индукционных взаимодействий в органических соединениях. Помимо обычного (электростатического) сродства он ввел новое понятие динамического сродства, связывая это понятие со способностью остова атома к небольшому смещению в ту или другую сторону по отношению к своему партнеру в зависимости от природы соседа. Некрасов предложил также полуэмпирическую формулу для определения энергии химической связи [27].

Формула Некрасова для энергии химической связи содержит два члена: один — «ковалентный», характеризующий плотность электронного облака в межядерном пространстве, другой — электростатический (ионный), зависящий от эффективных зарядов атомов. Оба они — правда по-разному — определяются значениями электросродства, хотя основную роль играет ковалентный член связи.

К работам Б. В. Некрасова примыкают исследования Г. В. Быкова об электронных зарядах связей в органических соединениях, начатые в 1951 г. [28] и развитые в 1956—1960 гг. [29]. В этих работах Быков предложил полуэмпирические уравнения для расчета распределения σ - и π -плотностей электронных облаков по соответствующим связям в молекуле. В 1956—1957 гг. он исходя из положения, сформулированного Б. В. Некрасовым в 1946 г., установил прямую связь между электронными зарядами связи и электроотрицательностью соответствующих элементов [30]. Быков, следуя ходу рассуждения Некрасова, писал: «...Можно полагать, что валентно-электронное облако распределяется между всеми связями, которые он образует с другими атомами пропорционально их электроотрицательности» [29, с. 26]. (Курсив наш.— М. Ф.).

На этой основе Быков предложил формулу, связывающую величину электронных зарядов связей с электроотрицательностью атомов и учитывающую число валентных электронов каждого атома. Эта формула позволила ему определить значения ЭО элементов с учетом найденных опытным путем электронных зарядов связей. Полученные значения ЭО совпадают с аналогичными значениями величин, рассчитанными другими методами. Таким образом, Быков предложил новый метод вычисления ЭО, преимущество которого в том, что он дает возможность найти электроотрицательность элементов (в частности, углерода) в зависимости от валентности и структурного положения.

Исследования электронных зарядов связей имеют, однако, и самостоятельное значение. Как установил Быков, между электронными зарядами связей и дипольными моментами существует определенная зависимость, раскрытие которой дает возможность рассчитывать эти величины. Установлена и зависимость между межатомными расстояниями, термодинамическими эффектами, частотами валентных колебаний и другими свойствами и электронными зарядами связей, что дает возможность рассчитывать эти величины также на основе ЭО элементов.

Заслуга Быкова в истории учения об электроотрицательности состоит в том, что он включил в сферу изучения электронного строения органических соединений вопросы корреляции химических свойств этих соединений, реакционной способности и меха-

низма химических реакций с их электронными формулами, обусловленными распределением электронной плотности их связей. В обстоятельной статье Г. В. Быкова [31], опубликованной в 1966 г., излагается история возникновения и развития представления об электроотрицательности элементов начиная с XIX в. Достоинством работы Быкова является скрупулезное изучение первоисточников; позже, в другой своей работе [32], он доказал, что корни современного учения об электроотрицательности ведут к электрохимическим представлениям Авогадро. Итальянский ученый понимал под электроотрицательностью элемента его сродство к отрицательному электричеству при химическом взаимодействии с другими элементами.

Концепция ЭО получила признание многих химиков, но встретила и серьезную критику. Эта критика была направлена главным образом против методов расчета ЭО и против идеи о постоянстве значения ЭО. Она способствовала усовершенствованию методов расчета и применения ЭО и предостерегала ученых от слишком произвольного экстраполирования этой концепции.

Одним из принципиальных возражений против этой концепции было то, что размерность величины ЭО зависит от способа расчета. Но, как отмечает Бацанов, понятие электроотрицательности — чисто химическое. Оно отражает только одну из сторон химической связи и поэтому не может характеризоваться одной физической размерностью. С другой стороны, как мы отмечали, Мартынов и Бацанов предложили новый метод, дающий возможность определять значения ЭО одной размерности как термодинамическим, так и геометрическим методом. Как известно, практически применяются относительные значения ЭО, являющиеся безразмерными. Они согласуются между собой независимо от способа расчета абсолютной величины.

Понятие электроотрицательности нашло также квантовохимическое обоснование (хотя ее значение рассчитывается на основе полуэмпирических соотношений). Расчеты эффективных зарядов атомов, энергии и длины химических связей являются приближенными. Обнаруженные отклонения расчетных данных от экспериментальных дают возможность вскрыть дополнительные эффекты, влияющие на электроотрицательность, и установить более правильные структурно-химические представления об исследуемом объекте.

Концепция электроотрицательности имеет непреходящую ценность. Она с успехом используется в теоретической химии, развивается и обогащается новым физическим содержанием.

Литература

1. Бацанов С. С. Электроотрицательность атомов и свободных радикалов.— Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 10.
2. Бацанов С. С. Геометрическая система электроотрицательностей. Журн. структур. химии, 1964, т. 5, № 2; Новый подход к геометрическому определению электроотрицательностей атомов в кристаллах.— Журн. структур. химии, 1978, т. 19, вып. 5.
3. Бацанов С. С., Михайлов В. А. Система электроотрицательностей для водных растворов.— Журн. структур. химии, 1960, т. 1, № 4.
4. Бацанов С. С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды для кристаллических соединений.— Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, № 10.
5. Бацанов С. С. Вычисление эффективных зарядов атомов твердых растворов.— Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, № 7.
6. Бацанов С. С., Дураков В. И. Определение ионности связей с помощью интегралов перекрытия.— Журн. структур. химии, 1960, т. 1, № 3; Бацанов С. С. и Звягинцев Р. А. Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов. Т. 1, 1966.
7. Бацанов С. С. Заряды атомов в ферроцене и его аналогах.— Изв. СО АН СССР, 1962, № 8.
8. Бацанов С. С., Овсянникова И. А. Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в никелецене и в никелеецине.— Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 4.
9. Бацанов С. С. Новый метод вычисления ширины запрещенной зоны.— Журн. структур. химии, 1964, т. 5, № 6; Бацанов С. С. Энергия запрещенной зоны неорганических соединений типа АВ.— Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, № 2.
10. Бацанов С. С. Кристаллохимическая характеристика трансвляния.— Журн. неорган. химии, 1959, т. 4, № 8.
11. Бацанов С. С. Особенности строения и свойств молекул и кристаллов с разнородными лигандами.— Журн. структур. химии, 1970, т. 11, № 2; Бацанов С. С. Полярность связи и строение некоторых неорганических соединений со смешанными ацидодлигандами.— Коорд. химия, 1977, т. 3.

12. Бацанов С. С. Особенности химической связи в соединениях металлов В-подгрупп.— Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, № 3.
13. Бацанов С. С. Концепция электроотрицательности. Итоги и перспективы.— Успехи химии, 1968, т. 37, № 5; Бацанов С. С. Диэлектрические методы изучения химической связи и концепция электроотрицательности.— Успехи химии, 1982, т. 51, вып. 7.
14. Мартынов А. И., Бацанов С. С. Новый подход к определению электроотрицательности атомов.— Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, № 12.
15. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962.
16. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и эффективные заряды атомов: Серия химическая. М.: Знание, 1971.
17. Бацанов С. С. Доклад на совещании по обсуждению концепции электроотрицательности.— В сб.: Электроотрицательность. Новосибирск, 1965.
18. Некрасов Б. В. Электросродство химических элементов.— Журн. общей химии, 1946, т. 16, № 11.
19. *Bichowski a. Rossini*. The Thermochemistry of the chemical substances. N.-Y., 1936.
20. Некрасов Б. В. Общее уравнение электросродства.— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 5.
21. Некрасов Б. В. Полярность валентных связей и эффективные заряды атомов.— Журн. общ. химии, 1946, т. 16, № 7.
22. *Wilmshurst*. J. Chem. Soc., 1959, v. 61.
23. Некрасов Б. В. Эффективные заряды атомов в неорганических молекулах.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 12.
24. Некрасов Б. В. Эффективные заряды атомов в кристаллах соединений типа АВ.— Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 2.
25. *Stoicheff* В. В. Tetrahedron, 1962, v. 17, № 3—4.
26. Некрасов Б. В. Электросродство углерода и средние длины углерод — углеродных связей.— Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 4.
27. Некрасов Б. В. Метод расчета индукционных взаимодействий.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 10.
28. Быков Г. В. О распределении π -электронной плотности и межатомных расстояниях.— Изв. АН СССР. Отделение хим. наук, 1951, № 6, с. 823.— В сб.: Состояние теории химического строения в органической химии. М., 1952.
29. Быков Г. В. Электронные заряды связей в органических соединениях. М., 1960.
30. Быков Г. В. Зависимость между электроотрицательностями атомов и валентно-электронными зарядами связей.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31.
31. Быков Г. В. К истории учения об электроотрицательности.— В сб.: Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности. М., 1966.
32. Быков Г. В. Амедео Авогадро. М.: Наука, 1970.