

# LINUS PAULING I LA CRISTAL·LOGRAFIA VISTOS DES DE L'ANY 1995

XAVIER SOLANS

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals,  
Universitat de Barcelona

Hi ha conceptes dins de l'estructura atòmica de la matèria que són tan elementals l'any 1995, que pot semblar difícil pensar que en una altra època es pensés de forma diferent. Algú posaria en dubte avui dia l'estructura iònica del NaCl?, o la planaritat del benzè?, per posar un exemple que jo vaig viure en la dècada dels setanta. Si aquests conceptes poden ser tant elementals és perquè han existit científics que van aconseguir canviar el pensament del moment en què van viure, i un exemple n'és el professor Linus Pauling.

## LA RELACIÓ ENTRE EL PROFESSOR PAULING I LA CRISTAL·LOGRAFIA

Si oblidem un moment l'aspecte químic de la vida del professor Pauling, aquest va iniciar la seva formació cristal·logràfica en el laboratori de Bragg a Anglaterra. Williams Bragg (fill de Sir Lawrence Bragg, el que va enunciar la famosa llei de raigs X) es dedicava a la determinació d'estructures cristal·lines per difracció de raigs-X. D'aquí les nombroses publicacions científiques de Pauling sobre la resolució de diferents estructures cristal·lines. Moltes d'aquestes en la revista *Zeitschrift für Kristallographie* i quan en l'any 1946 va aparèixer *Acta Crystallographica* va mantenir fins a la dècada dels vuitanta el seu costum de fer com a mínim una publicació anual en aquesta revista. En resum, era des del punt de vista cristal·logràfic allò que en aquests moments denominaríem un determinador d'estructures cristal·lines.

La discrepància entre les idees químiques del moment i els resultats que ell trobava (fet que ampliarem més endavant) el van conduir a la formulació de la seva teoria sobre l'enllaç químic entre els àtoms (la naturalesa de l'enllaç químic, com sempre deia en les seves publicacions o en el seu llibre). Aquesta teoria revolucionaria la química d'aquells anys i li reportaria el Premi Nobel de Química.

La seva forma de realitzar les publicacions i la seva metodologia de treball sempre van ser les mateixes. Partia de l'estructura cristal·lina i de la geometria molecular i cristal·lina que se'n deduïa; a partir d'aquestes dades arribava a la interacció entre els àtoms. Així es va crear el mètode que després sempre ha seguit la cristal·lografia. Posteriorment, els químics, a partir de les idees de Pauling i dels nous resultats d'estructures cristal·lines, van desenvolupar la teoria de l'enllaç químic i van superar les idees inicials de Pauling. Això ha produït la diferenciació entre la cristal·lografia estructural i la química estructural. En la primera, sempre s'ha partit de la geometria per explicar les diferents estructures cristal·lines i interaccions entre els àtoms. En la segona, es passa de la localització dels electrons d'un àtom a la forma d'enllaç i a la figura de coordinació, i de la interacció d'aquestes figures de coordinació s'arriba a l'estructura cristal·lina. Un camí invers respecte a la primera. Aquesta diferenciació s'observa, per exemple, en la forma d'exercir la docència de les dues disciplines.

#### LES INNOVACIONS DEL PROFESSOR PAULING

Tota la teoria de Pauling parteix de la idea que hom pot considerar que els àtoms tenen una forma esfèrica. D'aquí que aconseguixi definir un radi per a cada àtom, dependent aquest del tipus d'interacció en què intervé l'àtom. De manera que inicialment aconseguix fer una relació biunívoca entre distància d'enllaç i tipus d'interacció. Però comença a observar distàncies d'enllaç intermèdies a les distàncies fonamentals; per tant, introdueix el concepte d'interacció resultant de la combinació de diferents tipus bàsics d'enllaç, que seria el que s'anomena la seva *teoria de la ressonància d'enllaç*.

Des del punt de vista dels científics que treballen en la determinació estructural, la seva gran descoberta és que la posició on es localitzen els àtoms no té sols un interès geomètric sinó que serveix per a conèixer les interaccions que existeixen entre els àtoms; és a dir, des de l'estructura cristal·lina del compost es pot deduir on són i com interaccionen els electrons. Demuestra que sempre que dos àtoms interaccionen en les mateixes condicions presenten una mateixa geometria, i que les variacions d'aquesta són degudes a un canvi de la forma d'interacció d'aquests àtoms. Aquest és un dels punts bàsics de la teoria de Pauling que s'ha mantingut sense modificació fins als nostres dies.

Quins fets el van portar a desenvolupar aquesta teoria i fins a quin punt eren innovadors? Per aclarir aquest punt explicaré dues anècdotes.

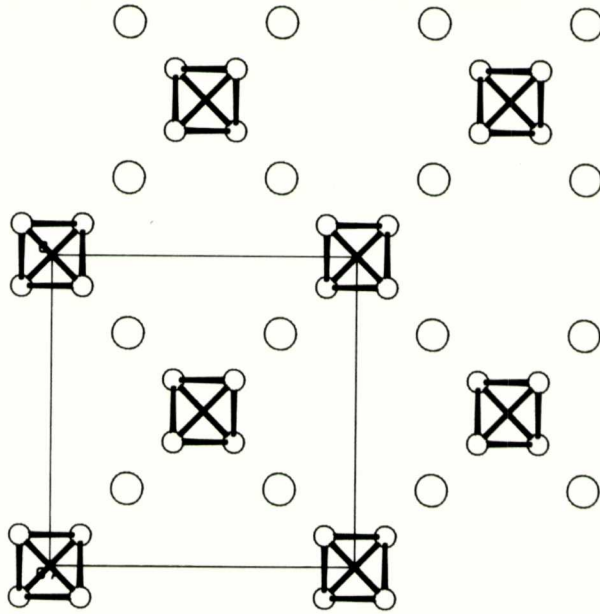
El primer que influeix Pauling és el seu mestre Bragg. M. F. Perutz en la seva conferència a Londres el 2 de febrer de 1990 amb motiu del centenari del naixement de Bragg (publicada a *Acta Crystallographica*, A46, 1990, p. 633-643) explica la següent anècdota.

En una conferència del Prof. Bragg a la Institució Reial Anglesa el dia 20 de maig de 1927, aquest va dir: «L'anàlisi d'algunes de les primeres estructures ens fa replantejar la idea de molècula que tenim en química. En el clorur de sodi s'observa que no hi ha molècules representades per NaCl. La igualtat estequiomètrica s'aconsegueix per una ubicació d'aquests àtoms com un tauler d'escacs, és a dir, és conseqüència de la geometria i no de l'aparellament dels àtoms». Cal dir que en aquells moments la química considerava que tots els compostos estaven formats per molècules definides i finites. Aquesta conferència es va publicar a la revista *Nature*, i va provocar una dura rèplica per part del professor Henry Armstrong del University College de Londres amb un article titulat «La pobra sal comuna».

Aquest professor diu en el seu article: «El professor Bragg assegura que en el clorur de sodi no apareixen representades les molècules de NaCl... i assegura que la igualtat estequiomètrica és un resultat de la geometria i no de l'aparellament dels àtoms. Aquesta frase és més que repugnant al sentit comú. És un absurd a l'enèsim grau, no es química pura. La química no són ni escacs ni geometria. Això deu ser física de raigs X. Tal injustificada calúmnia del caràcter molecular del nostre condiment més necessari no ha de ser permès sense ser contestat. Hom hauria de recomanar un petit estudi de l'apòstol Pau al professor Bragg, com una necessitat preliminar fins i tot per treballar amb raigs X... Cal que els químics prenguin la responsabilitat una vegada més i es protegeixin dels neòfits contra l'adoració de falsos deus: almenys que aprenguin a preguntar-se per quelcom més que evidències de taulers d'escacs».

He de confessar que des que vaig llegir aquest escrit tinc les epístoles de sant Pau al costat del difractor de monocristall.

La segona anècdota és comentada pel mateix Pauling en un article seu. Quan l'abril de l'any 1926 va anar a Stuttgart a visitar el laboratori de Paul Ewald, va preparar amb C. Hermann el primer volum del *Strukturbericht*. Aquesta era una publicació on es recollien els resultats geomètrics de totes les estructures cristal·lines resoltes. Després de la Segona Guerra Mundial els anglesos varen seguir aquesta publicació amb el nom de *Structure reports*. Paul li va preguntar si considerava que estava correctament resolta l'estructura del  $\text{CaC}_2$  (figura 1). Aquesta estructura havia estat determinada a partir de la difracció de pols emprant mètodes fotogràfics. El resultat mostrava que els Ca ocupaven els llocs d'un empaquetament cúbic compacte, mentre que els grups  $\text{C}_2$  estaven entorn de les posicions del Na en l'estructura del NaCl, de manera ordenada, així és que quatre carbonis de diferents grups  $\text{C}_2$  ocupaven els vèrtexs d'un tetràedre a una distància de 1,62 Å. Pauling va considerar l'estructura increïble, malgrat que podia ser certa. Però de la discussió que en va seguir, Pauling comentà que va ser quan ell va veure la necessitat de conèixer la mida correcta dels àtoms a fi de poder tenir un criteri per determinar si una estructura estava correctament resolta. Ell mateix diu que a partir d'aquest moment va començar a recollir tota la

FIGURA 1. Estructura de  $\text{CaC}_2$ .

informació geomètrica de les estructures que es resolien. Cal dir que aquella estructura del  $\text{CaC}_2$  mai més no ha estat reconfirmada i que a partir de la dècada dels cinquanta cap autor s'ha atrevit a esmentar-la en les seves publicacions, perquè tothom pensa que és errònia. Malgrat que es pot observar aquest resultat pintoresc en el primer volum del *Strukturbericht*.

#### ELS PUNTS PRINCIPALS DE LA TEORIA DE PAULING PER A LA CRISTAL·LOGRAFIA

Preferim explicar aquests punts no exactament com ho va fer ell (ja que això es pot seguir en les seves publicacions), sinó emprant un llenguatge més actual per poder-ho fer més resumit i amb tota claredat.

#### *El concepte de radi dels àtoms*

La teoria de Pauling sobre els radis dels àtoms parteix de l'observació que la distància entre dos àtoms que estan sotmesos al mateix tipus d'interacció és la

mateixa. En la figura 2 es mostren les distàncies d'enllaç obtingudes per difracció de raigs X en l'àcid  $\alpha$ -metiltetrònic i en l'àcid L-ascòrbic (vitamina C), on s'observa que les distàncies comunes a les dues estructures coincideixen. Hem agafat com a exemple la vitamina C per l'estima que li tenia Pauling (com ell defensava, actua com un agent preventiu del refredat, dels virus, del càncer i de les morts per causes cardiovasculars).

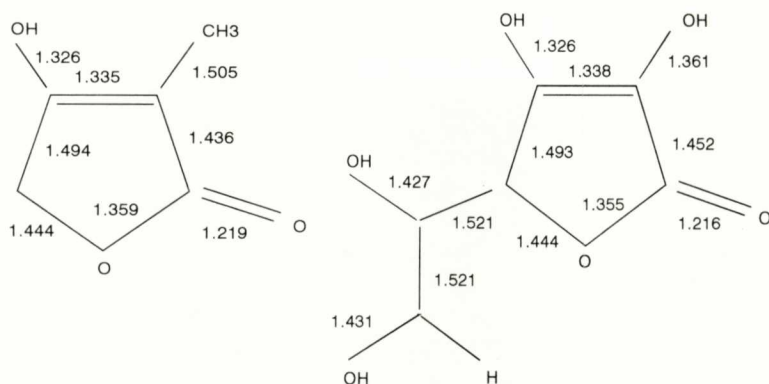


FIGURA 2. Comparació de les distàncies d'enllaç entre el  $\alpha$ -metil ascòrbic (esquerra) i la vitamina C (dreta).

Els factors que determinen la longitud d'una distància d'enllaç són: (atenció, que no tots els va enunciar Pauling, sinó que alguns són posteriors.)

a) Els tipus d'àtoms que intervenen en l'enllaç; així, per exemple, la distància de l'enllaç simple  $C(sp^3)-C(sp^3)$  és 1,54 Å, mentre que és de 1,81 Å per  $C(sp^3)-Cl$ .

b) El tipus d'enllaç entre els àtoms; així, la distància C-C varia de 1,54 Å per a l'enllaç simple; 1,33 per al doble; 1,13 per al triple i 1,395 Å per a l'aromàtic.

c) L'estat electrònic de l'àtom que intervé en l'enllaç: La distància de simple enllaç entre dos àtoms de carboni és de 1,54 Å si els dos àtoms presenten una estructura electrònica de  $C(sp^3)$ , mentre que disminueix a 1,45 Å si un dels dos àtoms és  $C(sp^2)$ . Altres factors electrònics poden ser:

c1) El *spin* de l'àtom; així, la distància  $Fe^{2+}(spin\ alt) - N$  és de 2,175 Å, per contra, la  $Fe^{2+}(spin\ baix) - N$  és de 1,973 Å.

c2) La retrodonació  $\pi$ . La distància  $Mn^{1+} - P$ , amb un àtom de P en posició *trans*, és de 2,263 Å, amb un grup CO en posició *trans*, és de 2,343 Å.

c3) Les interaccions veïnes que afecten els àtoms enllaçats; així, per exemple, la distància P-O varia d'1,44 a 1,59 Å quan l'àtom d'oxigen intervé en un pont d'hidrogen.

d) Les tensions produïdes pels impediments estèrics dels àtoms veïns; així, l'esmentada distància  $C(sp^3) - C(sp^3)$ , que hem dit que és igual a 1,54 Å, creix a 1,59 Å quan aquests àtoms de carboni són membres d'un cicle de quatre àtoms de carboni, o la distància Mn - P passa de 2,263 Å a 2,307 Å quan el Mn té un lligand voluminos en posició *cis* respecte al P.

D'aquests resultats es dedueixen dues conclusions:

— La distància d'enllaç dona informació sobre la interacció entre els àtoms enllaçats.

— La distància d'enllaç per a un mateix tipus d'àtoms és tan més petita com més electrons intervenen en l'enllaç.

Però Pauling no es queda amb aquestes dues conclusions. Ell pensa que si la distància d'enllaç depèn dels dos àtoms que intervenen, aquests àtoms deuen contribuir a la distància d'enllaç amb una quantitat concreta que depèn del tipus d'àtom, del tipus d'interacció, de les tensions estèriques i de l'estat electrònic de l'àtom. Aquest valor amb què contribueixen a la distància d'enllaç ha de dependre de la mida de l'àtom, d'ací que considera que els àtoms tenen una forma esfèrica, i contribueixen a la distància d'enllaç segons el radi d'aquesta esfera. Aquest concepte de radi dels àtoms ja l'havien emprat prèviament Bragg i Goldschmidt. Pel que hem esmentat, defineix un radi per a cada tipus d'interacció, i d'aquí que es parli de radi iònic, radi covalent (que varia amb el nombre d'electrons que intervenen en l'enllaç), radi metàl·lic i radi de van der Waals.

Per exemple, considerem la distància d'enllaç  $C(sp^3) - C(sp^3)$ , que hem vist que era igual a 1,54 Å. Com que els dos àtoms són iguals, podem considerar que cada àtom aporta a l'enllaç la meitat de la distància, és a dir, 0,77 Å, i el radi covalent del  $C(sp^3)$  per al simple enllaç serà de 0,77 Å. Si ara considerem la distància d'enllaç  $C(sp^3) - Cl$ , que és 1,81 Å, podem concloure que el Cl aporta a l'enllaç  $1,81 - 0,77 = 1,04$  Å, que seria el radi covalent del Cl. La distància  $C(ar) - C(ar)$  és de 1,395 Å; per tant, el radi covalent del  $C(aromàtic)$  és de 0,697 Å. D'on la distància d'enllaç  $C(ar) - Cl$  ha de ser  $0,697 + 1,04 = 1,737$  Å. Si consultem la bibliografia observarem que aquesta distància és 1,72 Å.

Si considerem un altre tipus d'àtom com l'oxigen, la distància  $C(sp^3) - O$  és d'1,41 Å; per tant, el radi covalent de l'oxigen és 0,64 Å. Com que la distància  $C(sp^2) - C(sp^2)$  és d'1,44 Å, la distància d'enllaç  $C(sp^2) - O$  ha de ser  $0,72 + 0,64 = 1,36$  Å. (El valor de la bibliografia és de 1,34 Å.)

Per tant, cada àtom té un radi per a cada tipus d'enllaç que pot formar, de manera que la distància d'enllaç entre dos àtoms A i B és

$$d_{AB} = r_A + r_B.$$

Aquesta relació es defineix com la llei d'additivitat dels radis. A més de la dependència del radi segons el tipus d'enllaç, també hem indicat que la distància

d'enllaç depèn de l'estat electrònic de l'àtom; així, el radi iònic dependrà de l'estat d'oxidació de l'ió. Com que un ió té menys electrons com més oxidat està, sempre es compleix

$$r_{M, ox} < r_{M, red}$$

Un exemple és  $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,78 \text{ \AA} > r(\text{Fe}^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$ .

També hem indicat que la distància d'enllaç depèn dels impediments estèrics; per tant, depèn del nombre de coordinació. Com més gran sigui el nombre d'àtoms que n'envolten un de concret més gran és el forat que deixen; així, si anomenem  $n$  el nombre de coordinació

$$r_{M, n} > r_{M, n'} \quad \text{si } n > n'$$

Un exemple és  $r(\text{Fe}^{3+})_4 = 0,49 < r(\text{Fe}^{3+})_6 = 0,64 \text{ \AA}$ .

Respecte a la variació dels radis dins de la taula periòdica, observem que el nombre d'electrons augmenta quan anem cap a períodes de nombre més alt; per tant, el radi covalent, metàl·lic, iònic o de van der Waals augmenta quan baixem al llarg d'un grup de la taula periòdica

$$r_{\text{Be}} = 1,13 < r_{\text{Mg}} = 1,60 < r_{\text{Ca}} = 1,97 < r_{\text{Sr}} = 2,15 \dots$$

Però quan llegim la taula periòdica al llarg d'un període, les variacions depenen del tipus de radi. En els radis metàl·lics, de van der Waals i covalent augmenta quan la llegim d'esquerra a dreta, perquè augmenta el nombre d'electrons que té l'àtom. Però si considerem el radi iònic, tenim el problema que canvia l'estat d'oxidació. Dins d'un període els anions dels halògens tenen el radi més gran que els cations alcalins; el motiu és que els primers tenen l'estructura electrònica del gas noble del mateix període, mentre que els segons tenen l'estructura electrònica del gas noble del període inferior. Però si comparem ions amb la mateixa estructura electrònica, aquell que tingui l'estat d'oxidació més elevat té més protons en el nucli; per tant, tindrà un radi més petit. Així

$$r_{\text{K}^+} = 1,33 > r_{\text{Ca}^{+2}} = 1,00 > r_{\text{Sc}^{+3}} = 0,87 > r_{\text{Ti}^{+4}} = 0,60 \text{ \AA}.$$

### *El concepte de ressonància electrònica*

Pauling també va observar que la distància entre el C( $sp^2$ ) i l'oxigen en un grup acetat és d'1,28 Å. Aquest valor és intermediari entre la distància de simple enllaç C( $sp^2$ ) – O (1,34 Å) i la de doble enllaç C( $sp^2$ ) = O (1,23 Å). [1,28 =

$(1,34 + 1,23)/2$ ]. Per això conclou que la distància que s'observa en el grup acetat és el resultat de l'existència en el cristall de les dues configuracions electròniques que s'indiquen en la figura 3. Va anomenar aquest fenomen *ressonància electrònica*.

Aquest no és l'únic exemple on s'observa aquesta concordança matemàtica. Així, la distància N–N en els azobenzenes és d'1,23 Å, i si un nitrogen està protonat aquesta distància augmenta al valor 1,31 Å (aquest fenomen és el que produeix el canvi de color en els indicadors d'acidesa). D'altra banda, la distància N–N simple enllaç és d'1,44 Å.  $[1,31 \simeq (1,23 + 1,44)/2]$ . És a dir, la protonació d'un nitrogen produeix un estat ressonant entre el doble i el simple enllaç segons Pauling. En el cas del benzè, l'enllaç aromàtic entre àtoms de carboni és intermedi entre el doble i el simple enllaç.  $[1,395 = (1,52 + 2 \cdot 1,33)/3]$ . Per això conclou que l'enllaç aromàtic AB és la ressonància electrònica de les tres configuracions indicades en la figura 3.

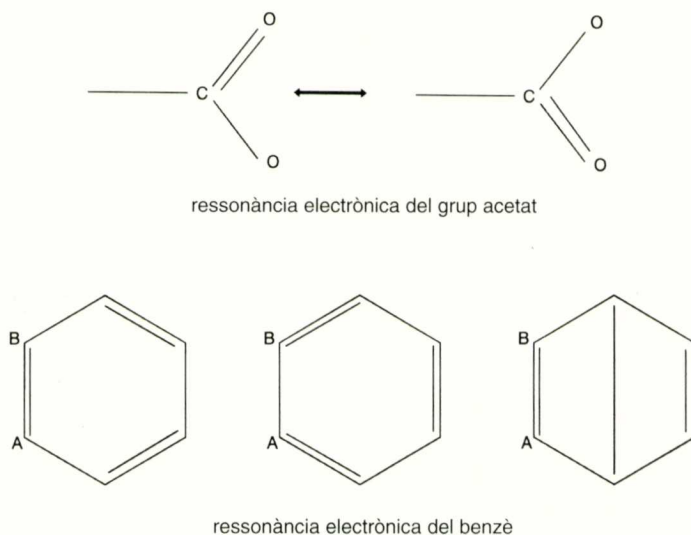


FIGURA 3. Les diferents configuracions que determinen la ressonància del grup acetat i del benzè.

### *Les regles de Pauling sobre els cristalls iònics*

Pauling també defineix unes regles per determinar i preveure l'ordenament que prenen els ions en un cristall iònic, són les conegudes quatre regles de Pauling.



## Primera regla

- a) Els cations s'envolten d'un políedre d'anions.  
 b) La distància més petita entre el catió i l'aníó és igual a la suma dels radis iònics.  
 c) La relació entre el radi de l'aníó respecte el del catió fixa el políedre de coordinació que tindrà el catió.

$r_A/r_C$	nombre de coordinació	políedre
1	12	dodecàedre
0,99 - 0,73	8	cub
0,73 - 0,41	6	octàedre
0,41 - 0,17	4	tetràedre
< 0,17	3	triangle

## Segona regla

La suma de les «forces d'enllaç» que uneixen els cations amb un aníó és igual a la càrrega d'aquest aníó. Anomena *força d'enllaç* la càrrega del catió dividida per el seu nombre de coordinació.

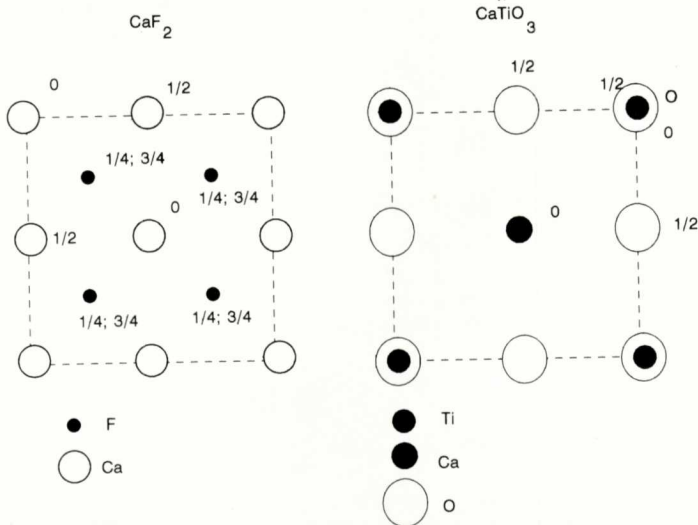
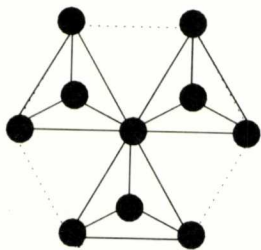


FIGURA 4. Estructures del  $\text{CaF}_2$  i  $\text{CaTiO}_3$ , projectades en el pla (001).

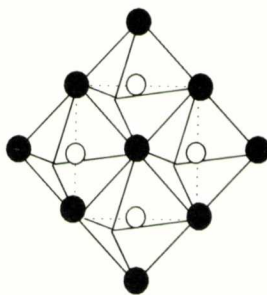
Així, en la fluorita  $[\text{CaF}_2]$ , el  $\text{Ca}^{2+}$  té coordinació 8; per tant, la força d'enllaç serà  $2/8$ . La coordinació del  $\text{F}^{-1}$  és quatre (figura 4); per tant,  $4 \times 2/8 = 1$ , que és la càrrega de l'ió fluorur. En la perovskita,  $[\text{CaTiO}_3]$ , el  $\text{Ca}^{2+}$  té coordinació 12; per tant, la seva força d'enllaç és  $2/12$ ; el  $\text{Ti}^{4+}$  té coordinació 6 i la seva força d'enllaç serà  $4/6$ . L'oxigen té coordinació 6 (amb 2  $\text{Ti}^{4+}$  i 4  $\text{Ca}^{2+}$ , figura 4). Per tant, la càrrega de l'oxigen serà  $2 \cdot 4/6 + 4 \cdot 2/12 = 2$ .

### Tercera regla

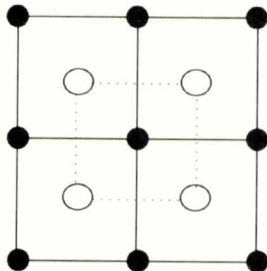
Quan els políedres de coordinació posen en comú arestes o cares, l'estabilitat de l'estructura disminueix; per tant, els políedres de coordinació prefereixen unir-se pels vèrtexs. Aquest efecte és més important en políedres de coordinació de nombre baix o quan el catió té càrrega elevada.



Capa (111) de l'estructura de ZnS, que mostra com els tetràedres s'uneixen pels vèrtexs.



Capa (001) de l'estructura de NaCl, que mostra com els octàedres s'uneixen per les arestes.



Capa (001) de l'estructura de CsCl, que mostra com els cubs s'uneixen per les cares.

FIGURA 5. Exemples d'estructures formades per apilaments de tetràedres, octàedres i cubs.

Una unió de políedres fora d'aquesta regla indica un caràcter covalent de l'enllaç. Fixem-nos que en la majoria d'estructures formades per tetràedres, aquests s'uneixen pels vèrtexs. Les formades per octàedres, ho fan per les arestes, mentre que les estructures formades per cubs són les primeres que comparteixen cares (figura 5).

#### Quarta regla

En una estructura amb cations diferents, els políedres dels cations de càrrega més elevada tenen tendència a unir-se pels vèrtexs, mentre que ho faran per arestes o cares amb el políedre dels cations de menys càrrega (figura 6).

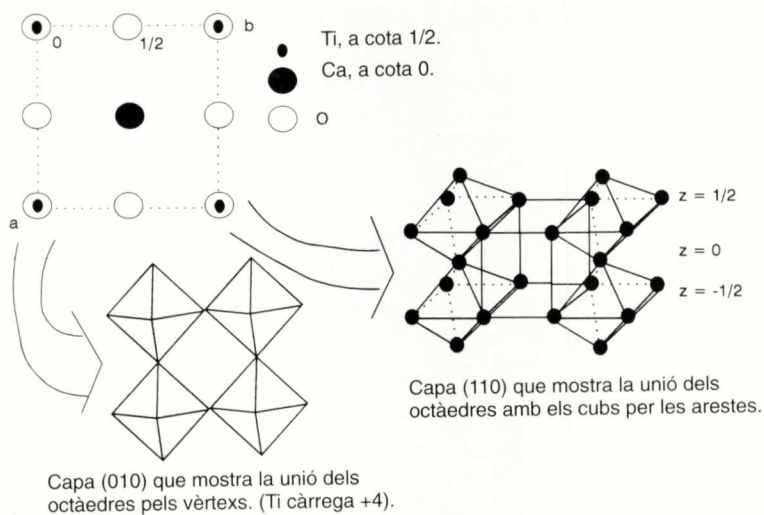


FIGURA 6. Exemple d'aplicació de la quarta regla de Pauling emprant l'estructura de la perovskita.

#### L'evolució de la teoria de Pauling

La qualitat de la tasca d'un científic sols s'observa si l'enquadrem en el moment en què es realitza. Pauling va aconseguir fer una revolució en el món de la química, però la dificultat que va tenir en fer-la i les idees consolidades que existien en el moment que la va iniciar (per tant, ell també les tenia) van produir que en certs aspectes la seva revolució quedés curta. He viscut l'evolució de la teoria de Pauling, fins i tot tinc publicacions estructurals realitzades amb la màxima fidelitat a la teoria de Pauling, però, actualment, els *referees* no l'acceptarien. Què ha canviat?

El concepte d'àtom esfèric amb el seu corresponent radi és una bona aproximació per interaccions fortes, i malgrat que ell digui en una publicació que permet exhaurir una distància d'enllaç fins a  $0,001 \text{ \AA}$ , la realitat és que sols permet aproximar fins a  $0,02 \text{ \AA}$ . El problema és més complicat si parlem d'interaccions més febles com, per exemple, les de van der Waals. Pauling defineix per al grup metil un radi de van der Waals de  $2,0 \text{ \AA}$ , d'on la distància entre dos carbonis amb interacció de van der Waals hauria de ser major de  $4,0 \text{ \AA}$ . Si consultem el Cambridge Data Base trobem que el resultat és el que mostra la figura 7. Hi ha més de 10.000 estructures orgàniques (sense considerar les macromolècules i les proteïnes) amb interaccions intermoleculares metil ... metil i, d'aquestes, 129 distàncies són inferiors a  $3,4 \text{ \AA}$  i la majoria d'aquestes (99) tenen un angle  $\text{C}-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$  proper a  $180^\circ$ , és a dir, els grups metils estan enfrontats i no un sobre l'altre. [Fem aquest aclariment sobre l'angle perquè hi ha àtoms que segueixen correctament el radi de van der Waals si els àtoms estan encarats (angle proper a  $180^\circ$ ), però la distància és més curta a mesura que ens allunyem dels  $180^\circ$ , com si els àtoms per la interacció de van der Waals tinguessin més una forma de pera que de bola esfèrica, on la cua de la pera (que com a fruita és per on s'uneix a l'arbre) seria per on s'uneix amb enllaç covalent a la resta de l'esquelet molecular. Com a anècdota podem dir que en els anys setanta hi ha publicacions que parlen dels *overcrowded compounds*, que es deien així perquè hi havia una interpenetració de les boles de van der Waals; naturalment avui dia això no s'accepta.] D'aquí que el concepte de radi atòmic no sigui tan perfecte i, en concret, el de van der Waals tingui menys significat.

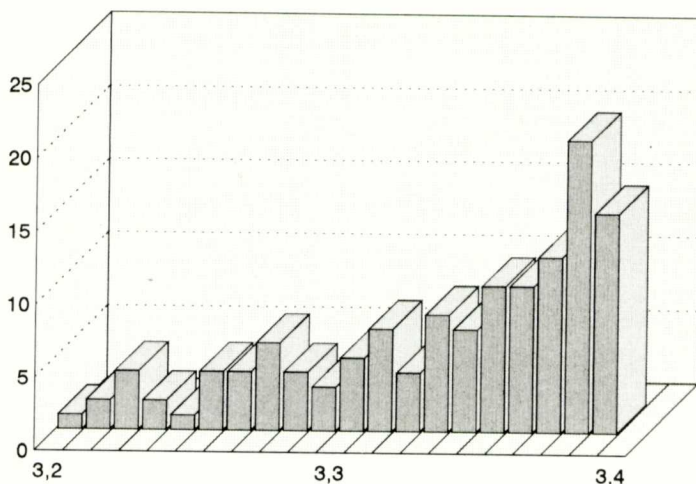


FIGURA 7. Distribució de les distàncies intermoleculares més curtes a  $3,4 \text{ \AA}$  entre dos grups metils, obtingut a partir del Cambridge Data Base.

Abans de Pauling hom creia que tots els compostos estaven formats per una molècula. Ell en va classificar molts com a iònics, encara que alguns d'aquests no compleixen les seves lleis de radi respecte a la coordinació. Molts autors ho justifiquen donant un caràcter més covalent a l'enllaç. Així, el mateix Pauling no justifica l'estabilitat d'algunes estructures que ell classifica com a iòniques i presenten forats rodejats sols per un tipus de catió o anió, forats on existiria una gran força repulsiva que trencaria l'edifici cristal·lí. Malauradament, molts autors quan escriuen un llibre es basen en els anteriors, i és així com la seva classificació de cristalls iònics ha arribat fins als nostres dies. Aquesta tendència a classificar molts compostos com a iònics porta també a considerar que certs radis iònics en realitat són radis covalents ja que el seu valor es dedueix de distàncies d'enllaç de coordinació molecular. Per tant, quan s'utilitzen per a determinar una distància concreta no implica que la interacció entre aquests dos àtoms sigui iònica.

Finalment, un altre aspecte de la seva teoria que s'ha modificat és el concepte d'ordre d'enllaç, fet que afecta la seva teoria de la ressonància. No accepta la deslocalització electrònica, sinó que els àtoms tenen una valència fixa. Per ell, el que s'observa en moltes estructures seria la mitjana de diferents localitzacions geomètriques. Així, per exemple, considera el benzè com un estat ressonant de diferents distribucions d'enllaços dobles i simples, com ja havien fet Kekulé i altres (fixem-nos en el manteniment d'anteriors formulismes). Aquesta explicació del benzè no es comprova per difracció de raigs X, perquè si fos cert allò que diu Pauling, els àtoms de carboni haurien de tenir una agitació tèrmica més elevada que els valors que s'obtenen. En canvi, quin formulisme se segueix actualment? Per començar, quan volem estudiar un enllaç considerem que serà l'addició d'una contribució d'enllaç iònic, més un de covalent, més un de van der Waals i més un de metàl·lic, cada contribució quantitativament més o menys important segons el cas que s'estudia. El resultat d'aquesta suma més la contribució dels àtoms veïns donarà la forma com s'enllaçaran els dos àtoms. És a dir, no creiem que allò que observem sigui una mitjana de moltes configuracions, sinó d'una de sola, resultat de la combinació de molts efectes.