

М. М. ЯКПИН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СОДЕРЖАНИЕ

| стр. | стр. |
|---|---------------------------------------|
| A. Простые вещества | 203 |
| 1. Одноатомные газы. | Фосфин, арсин, стибин. |
| 2. Двухатомные молекулы. | Гидразин. |
| Водород. | 5. Водородные соединения |
| Азот. | элементов IV и III групп. |
| Кислород. | Метан. |
| Бром. | Силаны. |
| Иод. | Боран. |
| Хлор. | Неорганический бензол. |
| Фтор. | 6. Соединения дейтерия. |
| 3. Сера. | B. Оксиды и сульфиды |
| 4. Селен. | 232 |
| 5. Фосфор. | Г. Галогениды, окси- и тио- |
| 6. Углерод. | галогениды |
| 7. Озон. | 237 |
| B. Соединения водорода | 1. Галогениды иода. |
| 1. Галогеноводороды. | 2. Галогениды элементов |
| 2. Циановодород и дициан. | VI группы. |
| 3. Водородные соединения | 3. Галогениды элементов |
| элементов VI группы. | V группы. |
| Вода и перекись водорода. | 4. Галогениды элементов |
| Сульфид и дисульфид водо- | IV группы. |
| рода. | 5. Галогениды элементов |
| 4. Водородные соединения | III и II группы. |
| элементов V группы. | 6. Галогениды элементов |
| Аммиак. | I группы. |
| D. Соли кислородсодержа- | D. Соли кислородсодержа- |
| щих кислот | щих кислот |
| E. Дипольные моменты | 248 |
| комплексных соединений. | E. Дипольные моменты |
| | 249 |
| Ж. Литература | Ж. Литература |
| | 255 |

Выяснение природы химической связи в различных соединениях является в настоящее время одной из актуальных проблем химии. Среди путей, ведущих к удовлетворительному, в первом приближении, решению этой проблемы или, по крайней мере, к более глубокому подходу в освещении и трактовке встающих при этом вопросов, не последнюю роль играет наравне с рентгеновским структурным анализом, электронографией, исследованием магнитных свойств, рядом спектральных методов также и изучение электрических свойств молекулы. Прекрасную характеристику молекулы в этом отношении мы находим в ее дипольном momente.

Однако определение дипольного момента любого вещества сейчас еще не всегда возможно. Если в органической химии это направление исследования получило уже широкое применение, то в области изучения неорганических соединений оно находится еще на начальной стадии его развития. Дипольный момент определен лишь для нескольких десятков веществ. Таблицы дипольных моментов впервые были опубликованы Гампсоном и Марденом [1] по данным, собранным главным образом Сиджвиком, в приложении к сентябрьскому номеру Трудов фарадеевского общества за 1934 г.,

посвященному специально дискуссии о дипольных моментах. В 1937 г. Дебаем и Заком [2] также были изданы таблицы, охватывающие дипольные моменты, измеренные до конца 1934 г. В русском переводе книги Смайса «Диэлектрическая постоянная и структура молекул» [3] приведена более полная таблица моментов, измеренных до 1/1 1936 г. За истекшие десять лет измерены моменты еще трех десятков неорганических соединений.

Для вычисления электрических моментов этих веществ применялись различные методы: 1) определение диэлектрической постоянной веществ в газообразном состоянии при различных температурах; 2) определение температурной зависимости диэлектрической постоянной в растворе; 3) определение диэлектрической постоянной и показателя преломления чистого вещества или разбавленных растворов испытуемого вещества в бездипольных растворителях; 4) метод молекулярного луча.

Сводка числовых значений моментов неорганических соединений дана в табл. 1 (стр. 204—205). В этой таблице я подразделил все вещества с измеренными дипольными моментами на шесть разделов: 1 — одноатомные газы; 2 — молекулы простых веществ; 3 — соединения водорода; 4 — окислы и сульфиды; 5 — галогениды; 6 — соли кислородных кислот. Внутри каждого раздела вещества расположены применительно к тому порядку, в каком размещаются составляющие их атомы по группам периодической системы Д. И. Менделеева. Соединения разных степеней окисления помещены в порядке возрастающей положительной валентности.

Рассмотрим приведенный в табл. 1 материал более подробно.

A. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

1. Одноатомные газы

Сюда прежде всего относятся элементы нулевой группы. Диэлектрическая постоянная этих газов при различных температурах была определена Ватсоном, Рао и Рамасвами [4]. Полученные ими результаты показаны в табл. 2 (стр. 206).

Цифры, приведенные в последней горизонтальной строчке, даны по измерениям Кусбертсона [5], Шеля [6] и Съертсема [7]. Авторы приходят к заключению, что ни один из этих газов не имеет электрического момента, обнаруживаемого примененным методом. Из вариации диэлектрической постоянной с температурой можно дать как высший предел дипольного момента для криптона и ксенона значение 0.05×10^{-18} эл. ст. ед., для аргона 0.03×10^{-18} и для остальных газов -0.015×10^{-18} . Несколько ранее Бриан [8] измерил диэлектрическую постоянную аргона и неона при комнатной температуре и 1 ат. Для сравнения приводим полученные им значения: $\epsilon_{\text{Ar}} = -1.000574$ и $\epsilon_{\text{Ne}} = -1.000148$. По порядку величины они близко подходят к более точным данным индийских ученых.

Для полноты упомянем еще о работе Вольфке и Камерлинг-Оннеса [9], измерявших ДК (диэлектрическую постоянную) жидкого гелия при его температуре кипения 4.2°K . Для нее они дают значения $\epsilon = -1.048 \pm 0.001$. При изучении температурного хода ДК жидкого гелия Вольфке и Кезом [10] отмечают нарушение плавного хода кривой ϵT , причем скачок ДК вверх имеет место при 2.295°K . Однако расчет диэлектрической поляризации показывает, что этот скачок незначительно сказывается на ее величине. Поляризация, рассчитанная из рефракции газообразного гелия, согласуется с поляризацией жидкого гелия. Отсюда авторы делают заключения, что молекула гелия имеет те же электрические свойства как в газообразном, так и в обоих жидких состояниях.

Что касается остальных элементов этой группы, то Мак-Леннаном, Якобсеном и Вильгельмом [11] были произведены отдельные измерения ДК

рганических соединений

Таблица 1

| | | | | | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| CF_4 | SiF_4 | BF_3 | BeCl_3 | HgCl_2 | KCl | CsCl |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8.0 | 10 |
| CCl_4 | SiCl_4 | TiCl_4 | GeCl_4 | SnCl_4 | KBr | RbBr |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9.07 | 10 |
| CHCl_3 | SiHCl_3 | | | | | |
| 1.15 | 0.85 | | | | | |
| CH_2Cl_2 | SiH_2Cl_2 | GeH_2Cl_2 | | | | |
| 1.57 | 1.17 | 2.21 | | | | |
| CH_3Cl | SiH_3Cl | GeH_3Cl | | | | |
| 1.86 | 1.28 | 2.03 | | | | |
| CHBr_3 | SiHBr_3 | | | | | |
| 0.99 | 0.79 | | | | | |
| CHF_3 | | | | | | |
| 1.59 | | | | | | |
| COCl_2 | | SnJ_4 | | | | |
| 1.18 | | 0 | | | | |
| CSCl_2 | | | | | | |
| 0.28 | | | | | | |
| | | TlCl | | | | |
| | | <10 | | | | |
| | | | | | LiClO_4 | AgClO_4 |
| | | | | | 7.8 | 10.4 |

Таблица 2

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|--|------|-------|-------|-----|------|
| $(\epsilon - 1)_{25^\circ} \times 10^6$: | | | | | |
| изм. при 25° | 66.7 | 122.9 | 504.4 | 768 | 1238 |
| изм. при -79° | — | — | 506.0 | 769 | 1242 |
| изм. при -191° | 65.4 | 123.3 | 510.3 | — | — |
| $(\epsilon - 1)_{0^\circ} \times 10^6$ | | | | | |
| изм. при 25° | 72.8 | 134.0 | 550.4 | 838 | 1351 |
| изм. при -79° | — | — | 552.0 | 839 | 1355 |
| изм. при -191° | 71.3 | 134.6 | 556.7 | — | — |
| $(n_{\infty}^2 - 1)_{0^\circ} \times 10^3$ | 69.6 | 137.4 | 558.4 | 838 | 1365 |

жидкого аргона в температурном интервале 88.8 — 82.4° К, для которой даются значения 1.516 — 1.537 .

Из всего приведенного материала можно сделать заключение, что элементы нулевой группы не обладают дипольным моментом, как то и нужно ожидать, исходя из сферической симметрии электронов в их атомах. Для паров металлических калия и натрия Кларк [12] по методу молекулярного луча установил также нулевой их дипольный момент.

2. Двухатомные молекулы

Состоящие из одинаковых атомов двухатомные молекулы также электрически симметричны. Таковы: H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , O_2 , N_2 .

Кратко изложим относящиеся сюда работы.

В одорд. Определение его дипольного момента было сделано в уже цитированной работе Ватсона, Рао и Рамасвами [4]. По их измерениям $(\epsilon - 1) \times 10^6$ из измерений при 25° имеет значение 251.8 , а из измерений при -191° равно 251.5 , т. е. диэлектрическая постоянная не зависит от температуры в широком интервале, и, следовательно, дипольный момент водорода равен нулю.

ДК водорода в других агрегатных состояниях изучалась рядом исследователей. Брэйт и Камерлинг-Оннес [13] измерили ДК жидкого водорода для трех температур между 20.33 и 14.64° К и дали значение для $\epsilon = 1.225$ — 1.241 . Вольфке и Камерлинг-Оннес [14] измеряли ДК твердого водорода и установили, что ДК водорода в жидким состоянии, равная при температуре кипения под нормальным давлением 1.225 ± 0.001 , растет по мере понижения температуры вплоть до точки замерзания, близи которой достигает максимума, и затем при дальнейшем падении температуры у твердого водорода убывает, достигая при 13.2° К значения 1.211 . Несколько позднее Вернер и Кезом [15] сделали подобные же измерения, уточнили значение ДК в точке кипения при 20.36° по абсолютной шкале, дав для ее значения $\epsilon = 1.2311 \pm 0.0002$, и показали, что функция Клаузиуса-Мосотти $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{p}$ остается постоянной между точкой кипения и точкой плавления, давая уклонения не более 0.2% . Результаты измерений ДК твердого водорода, находившегося в конденсаторе в виде губчатой массы, не могут, однако, считаться вполне точными. Роберт Гильен [16], измеривший с большой точностью ДК ряда веществ в жидким

и твердом состоянии, рассчитал из полученных данных и известных значений плотности удельную поляризацию для водорода и дает для жидкого состояния значение в среднем $p = 0.9984$ и для твердого состояния $p = 0.9929$. Для газообразного водорода $p = 0.9994$. Таким образом, отношение Клаузиуса-Мосотти сохраняет свою силу для водорода во всех агрегатных состояниях в очень широкой области температур.

А з о т. Заключение о нулевом значении дипольного момента азота выведено из измерения ДК этого газа при различных температурах, произведенного Ватсоном, Рао и Рамасвами [17]. Указанные авторы дают следующие значения для $(\epsilon - 1) \cdot 10^6$: при $25^\circ - 538$ и при $-190^\circ - 537$, т. е. ДК не зависит от температуры. В названной работе сделан критический разбор более ранних измерений. Оставляя в стороне менее надежные результаты, отметим только, что Чан [18] дает близкое значение для $(\epsilon - 1) \cdot 10^6$ (532). Если указанные авторы установили независимость молекулярной поляризации для исследованных ими газов от температуры, то Кейес и Онкли [19] исследовали вопрос о зависимости молекулярной поляризации сжатых газов от плотности и показали, что в пределах ошибок опыта молекулярная поляризация азота остается постоянной до давлений 1000 ат в интервале температур от 20 до 150° . То же самое имеет место для водорода до давления 1425 ат при 20 и 100° . Такая же картина наблюдается у гелия. Измерению ДК жидкого и твердого азота посвящено несколько работ. Эберт и Кезом [20] в предварительном сообщении отмечают, что для жидкого азота, так же как и для газообразного, имеет место соотношение Максвелла и уравнение Клаузиуса-Мосотти. Для твердого азота установить этого не удалось, так как отсутствовали данные о плотности твердого азота. Измерения были произведены в температурном интервале $76.5 - 59.9^\circ\text{K}$. Мак-Леннан [11] дает значение для ДК жидкого азота при 78.5°K ($\epsilon = 1.455$) и при 63.3°K ($\epsilon = 1.500$). Гильден [21] указывает, что ДК жидкого азота растет между 78 и 63.3°K от 1.4318 до 1.4746. В самой точке отвердевания $\epsilon = 1.541$. Значения при 63.3° у приведенных авторов расходятся, причем значение Гильдена ближе к данным Эбера и Кезома ($63.9^\circ - \epsilon = 1.472$), чем к цифре Мак-Леннана. В последующей работе Гильден [16] рассчитал молекулярную поляризацию жидкого азота. В недавней работе Кларенса Беннетта [22] была определена молекулярная рефракция сжатого азота при нулевой частоте и оказалась равной $4.369 \pm 0.03 \text{ см}^3$, что хорошо согласуется со значением молекулярной поляризации, вычисленной Кейсом и Онкли в 4.37 см^3 .

К и с л о р о д. Нулевой дипольный момент кислорода установлен теми же индийскими учеными [17]. Значение для ДК близко совпадает с данными Чана [18]. ДК жидкого кислорода было определено Хазенорлем [23], который дает для нее значение $\epsilon = 1.465$. Несколько ранее Флеминг и Дьюар [24] измерили ДК жидкого кислорода при -182° , причем $\epsilon = 1.491$. Далее, Брейт и Камерлинг-Оннес [13] изучили изменение ДК жидкого кислорода в зависимости от температуры в интервале $90.29 - 70.75^\circ$ и определили плотность его при соответствующих температурах. Однако в этой работе не была точно определена емкость подводящих проводов. Поэтому Вернер и Кезом [25] повторили эту работу, измерив ДК жидкого кислорода от его температуры кипения до температуры плавления. Кислород брался из баллона и содержал 2.4% примесей, главным образом азота. Для ДК при температуре кипения (90.14°K) найдено значение $\epsilon = 1.4837$. Функция Клаузиуса-Мосотти остается постоянной с точностью до 0.5% от точки кипения до 58° . При дальнейшем охлаждении удельная поляризация возрастает от 0.121 до 0.126. Из расчета коэффициента в уравнении Дебая $pT = a + bT$ авторы приходят к заключению, что в жидком кислороде молекулы не обладают дипольным моментом. Наконец Эйдо Канда [26] определил ДК и плотность чистого жидкого кислорода в пределе тем-

ператур 87.62—59.51° К. При этом плотность изменяется соответственно от 1.158 до 1.290, а ϵ от 1.487 до 1.556. Молекулярная поляризация не зависит от температуры и равна 3.87 см³, довольно близко совпадая со значением для газообразного кислорода, которое, по Ватсону, Рао и Рамасвами, равно 3.96.

Бром. В весьма тщательно экспериментально выполненной работе Луфта [27] показано, что молекулярная поляризация паров брома в температурном интервале 19.7—138.8° С не зависит от температуры и имеет значение $P = 17.74 \pm 0.4$ см³. Измерения производились при частоте $v = 3.10^6$ Гц. Получение вполне чистого брома, свободного, в особенности, от следов влажности, потребовало много внимания и труда. Поэтому более ранние данные Брамлея [28], указывающие на ненормально высокую зависимость молекулярной поляризации брома от t и ρ , нужно считать или ошибкой опыта или применением для испытания сильно загрязненного материала. Определение ДК жидкого брома делалось неоднократно. Так, Шлундт [29] для $t = 23^\circ$ С и $\lambda = 84$ м дает значение $\epsilon = 3.18$. Шмидт [30] измерил $\epsilon = 3.10$. Однако Вальден [31] для длинных волн и температуры 1° С дает $\epsilon = 4.6$. Много позже Андерсон [32] измерила температурную зависимость ДК жидкого брома при частоте 187 К Гц в интервале 1—17° С и нашла, что ДК падает по мере повышения температуры, причем температурный коэффициент ДК равен $1.91 \cdot 10^{-3}$, т. е. зависимость ДК от температуры может быть выражена уравнением:

$$\epsilon_t = 3.212 (1 - 0.00191t).$$

Отсюда был рассчитан дипольный момент жидкого брома в $0.40 \pm 0.04 D$. Конденсатор состоял из двух платиновых цилиндров, между которыми находился бром, перегнанный туда после трехнедельного осушания над специально очищенным фосфорным ангидридом. В 1930 г. Добеслав Доборжинский [33] снова исследует температурную зависимость ДК жидкого брома, применяя специальный конденсатор, в котором было устранено непосредственное соприкосновение испытуемого вещества с заряженными обкладками. Это достигалось тем, что обкладки наносились на внешнюю сторону наружного стеклянного слоя и на внутреннюю сторону второго стеклянного слоя, а бром помещался между стеклянными стенками. Таким образом, получался конденсатор с трехслойным диэлектриком, что потребовало при его калибровке учета изменения его пустотной емкости при изменении температуры. Метод очистки и сушки брома был в общем тот же, что и в работе Андерсон. Полученные данные не согласуются с результатами предыдущего исследования. Они больше на 3—3.5%. Кроме того, и зависимость не линейная, а очень хорошо выражается уравнением равнобокой гиперболы

$$\epsilon_t = 1.0730 + \frac{617.42}{T}$$

в пределах испытанных температур от 0.0 до 53.0° С. ДК жидкого брома при 0° С равна 3.334 ± 0.01 против значения Андерсон 3.419. В отличие от последней, определяющей плотность жидкого брома, Доборжинский пользуется данными Торпе [34], хорошо согласующимися с измерениями Эндрюса и Карльтона [35]. Вычисление удельной поляризации приводит к дипольному моменту $0.49 D$. Луфт в уже цитированной работе обращает внимание на то, что в условиях опытов и Андерсон и Доборжинского, несмотря на заботы об исключении влияния следов влажности, все же не гарантировано применение вполне сухого брома, так как длительное стояние над фосфорным ангидридом без применения высоковакуумной

дистилляции при предварительном основательном прогреве всей аппаратуры не обеспечивает полного удаления влаги, что было показано при исследовании температурной зависимости ДК паров брома. Поэтому вопрос о постоянстве удельной поляризации жидкого брома все еще нельзя считать окончательно решенным, а вычисленные значения дипольного момента — действительно реальными.

И од. Первую попытку определения ДК иода (10.3), произведенную Шлундтом [29], нужно считать неудавшейся, так как пластины конденсатора после опыта оказались покрытыми черным слоем. Для твердого иода Шмидтом [30] было найдено для ДК значение $\epsilon = 4.00$ по короткой оси табличеобразных кристаллов. ДК жидкого иода была исследована Ягельским [36] в конденсаторе такого же типа, какой был применен Доборжинским при броме. Измерения между 116 и 168°C показали, что ДК возрастает от 11.08 до 12.98. Жидкий иод, таким образом, является одной из немногих жидкостей, имеющих положительный температурный коэффициент ДК. Максимум в измеренном температурном интервале достигнут не был. Поляризация жидкого иода не следует ни уравнению Клаузуса-Мосotti, ни уравнению Дебая. Причина этого, возможно, связана с ассоциацией молекул. Дипольный момент иода был измерен также и в растворах бездипольных растворителей. Так, Вильямс и Альгейер [37] из измерений в бензольном растворе дают для него значение $\mu = 1.4 D$. Первый из названных авторов [38] несколько позже приходит к заключению, что дипольный момент иода по измерениям в растворах в бензоле и сероуглероде [39] равен 1.2×10^{-18} эл. ст. ед., в то время как Мюллер и Зак [40] дают для дипольного момента иода в бензольном растворе значение $\mu = 1$, а в растворах в гексане и циклогексане $\mu = 0$. С подобным явлением, когда величина рассчитанного дипольного момента для одного и того же испытуемого вещества зависит от примененного бездипольного растворителя, приходится встречаться не так уж редко, и причина этого часто кроется в образовании в растворе более или менее устойчивых молекулярных соединений между растворителем и растворенным веществом. Известно, что иод, растворяясь в бензоле и сероуглероде, дает красные растворы; напротив, растворы его в гексане и циклогексане имеют фиолетовый цвет, свойственный парам иода. Поэтому можно думать, что свободная газообразная молекула иода также не обладает дипольным моментом. В работах Вильямса и Мюллера и Зака при расчете дипольного момента электронная часть поляризации исчислялась из рефрактометрических измерений. Благодаря абсорбции в видимой части спектра такой способ вычисления нельзя считать безупречным, почему для полной ясности нельзя было не считать желательным определение дипольного момента иода или в парах или из температурной зависимости ДК раствора, скажем, в гексане. И действительно, измерения ДК 1—6% раствора иода в бензоле при 15—70°C и в сероуглероде при 15—35°C, произведенные Васильевым, Сыркиным и Концом [41], показали, что дипольный момент иода в этих растворах равен нулю.

Хлор. ДК хлора измерялась лишь в жидком и твердом состоянии. Первые измерения принадлежат Линде [42]. Они были произведены при -60 , -20 и 10°C , причем ДК изменялась от 2.15 до 1.94. Кулайдж [43] дает для ДК при 14° значение $\epsilon = 1.88$. Подобные же измерения производил Эверстейм [44]. При 0°C его значение для ДК равно 2.08. Вильямс и Альгейер [37] использовали данные Эверстейма для расчета дипольного момента хлора и получили для него значение $\mu = 0.13 D$. Они же для брома, по измерениям Шефера и Шлундта [43], получили значение дипольного момента 0.58. Точно так же Закржевский и Доборжинский [46] по измерениям Линде получили для жидкого хлора значение момента 0.23. В сравнительно недавнее время были вновь произведены измерения с жидким и твердым хлором. Лаури и Джиссон [47] дают для ДК твердого хлора после полного

затвердевания значение $\epsilon = 2.14 - 2.07$, а для ДК жидкого хлора — на несколько градусов выше температуры плавления — $\epsilon = 2.16 - 2.19$. Изменение ДК в температурном интервале от -80 до $+20^\circ\text{C}$ незначительно. Авторы делают заключение, что хлор в жидким состоянии имеет лишь очень малый перманентный электрический момент. Для молекулярной поляризации дается значение $P = 12$. Наконец, Эйдо Канда в 1937 г., в уже цитированной работе, применив золоченные обкладки конденсатора и допуская лишь кратковременное введение между ними исследованного вещества, измерил ДК жидкого хлора между $208.00 - 239.96^\circ\text{K}$ и его плотность и установил, что молекулярная поляризация его не зависит от температуры. ДК изменяется в указанном температурном интервале от 2.147 до 2.048, а плотность — от 1.643 до 1.530. Значение молекулярной поляризации совпадает с данным Лаури и Джессоппа.

Фтор. Тот же японский ученый [26] изучил температурную зависимость ДК жидкого фтора в температурном интервале $57.40 - 83.20^\circ\text{K}$. При этом ДК изменялась от 1.567 до 1.517, а плотность — от 1.204 до 1.113, соответственно. Молекулярная поляризация равна $P = 5.018 \text{ см}^3$ и не зависит от температуры. Таким образом, и фтор в жидким состоянии не обладает дипольным моментом. Об измерениях ДК газообразного фтора в литературе до 1944 г. включительно я не нашел указаний.

Таким образом, фтор, хлор, бром и под в изученных агрегатных состояниях оказались неполярными. Некоторая неясность имеет место в отношении жидкого брома. Но нельзя не согласиться с замечанием Луфта касательно высчитанных, как было изложено выше, моментов жидкого хлора, что «сильное расхождение, равно как сама по себе малая величина эффекта, делают более вероятным искать причину уменьшения молекулярной поляризации в ошибках измерения или в загрязнении исследуемого материала, чем приписывать ему дипольный момент». Примеры изучения хлора и иода заставляют полагать, что и бром здесь не будет исключением.

3. Сера

В отношении диэлектрических свойств сера исследовалась в твердом и жидким состояниях. Впервые ДК твердой серы была определена более ста лет назад еще Фарадеем [48] (в 1837 г.). Им было найдено значение $\epsilon = 2.24$. ДК серы определялась целым рядом исследователей. Не претендую на полноту, приведем некоторые из полученных результатов (табл. 3).

Таблица 3
ДК серы

| Исследователь | Год | ϵ | Литературный источник |
|-----------------------|------|------------|-----------------------|
| Свежевылитая | | | |
| Больцман | 1873 | 3.84—4.77 | (49) |
| Кюри | 1889 | 4.0 | (50) |
| Грец и Фомм | 1894 | 4.13 | (51) |
| Ломбарди | 1895 | 4.11—4.16 | (52) |
| Феллингер | 1902 | 4.05 | (53) |
| В. Шмидт | 1903 | 3.95 | (30) |
| Горnton | 1910 | 4.03 | (54) |
| Фикер | 1910 | 4.027 | (55) $\rho = 1.9892$ |
| Вылитая старая | | | |
| Грец и Фомм | 1804 | 3.80 | — |
| Феллингер | 1902 | 3.60 | — |
| В. Шмидт | 1903 | 3.90 | — |

Из приведенных определений наибольший интерес представляют данные Больцмана и В. Шмидта, поскольку ими измерялась ДК по направлению кристаллографических осей. Но об этом подробнее будет сказано далее.

Марчелло Пирани [56] измерил ДК жидкой серы вблизи температуры кипения и даёт для нее значение $\epsilon = 3.42$. Из новых работ прежде всего следует назвать исследование Розенталья [57] о температурной зависимости ДК жидкой серы. Измерения производились в конденсаторе типа, описанного при броме в работе Доборжинского, с целью избежания вредного влияния серы на металл обкладок. Изменение ДК и плотности было наблюдено в температурном интервале $148.4 - 95.7^\circ\text{C}$, т. е. удалось сохранить серу в жидком состоянии при значительном переохлаждении. Обработка экспериментальных данных приводит к следующим результатам:

- а) ДК жидкой серы при 130° , $\epsilon = 3.720 \pm 0.003$;
- б) во время охлаждения ДК медленно растет и выражается линейной функцией от температуры;
- в) жидккая сера следует закону Клаузиуса-Мосотти; удельная поляризация не зависит от температуры и равна $p = 0.26280 \pm 0.00006$;
- г) при отвердевании ДК вдруг возрастает на 5–10%. В этом отношении сера ведет себя иначе, чем другие вещества, показывающие обычно уменьшение ДК при переходе в твердое состояние.

Так как Розенталь вел измерения при очень высокой частоте, а жидкая сера с повышением температуры делается сильно вязкой, то заключение о неполярности серы нуждалось еще в проверке при более низких частотах. Такая проверка была предпринята Куртисом [58], работавшим при частотах $312 - 2829$ Гц. Оказалось, что в температурном интервале $118 - 158^\circ\text{C}$ удельная поляризация серы p также не зависит от температуры и равна 0.2528 ± 0.0008 . Таким образом, жидкая сера определенно неполярна. Точно так же установлено Розенталем [57], что и в растворах бензола и сероуглерода дипольный момент серы равен нулю.

4. Селен

ДК селена исследовалась в немногих работах. Ремиш и Новак [59] определили для ДК твердого селена значение $\epsilon = 10.2$, но эта цифра не точна вследствие электрического последействия. Стекловидный препарат селена был исследован В. Шмидтом; $\epsilon = 6.63$ при длине волны 75 м. Фонвиллер [60] при длинных волнах дает значение $\epsilon = 6.13$. Для непроводящей модификации М. Пирани определил значение ДК при длинных волнах, $\epsilon = 7.04$. Из позднейших работ назовем исследование Таммана и Бёме [61] о температурной зависимости ДК селена в температурной области от 16 до 59°C . Эта зависимость в первом приближении может быть выражена двумя пересекающимися прямыми: одна из них, относящаяся к стекловидному состоянию, имеет более слабый наклон, а другая, отображающая зависимость ДК с ростом температуры селена в высоковязком состоянии, наклонена сильнее. Требование Клаузиуса-Мосотти не выполняется, так как с повышением температуры растут и ДК, и объем; в частности, ДК изменяется от 6.311 при 16° до 6.360 при 32.3° и до 6.493 при 59°C .

5. Фосфор

В. Шмидт определил ДК желтого фосфора в сплавленном виде под бензolem. После медленного остывания $\epsilon = 3.60$. Позднее Шлундт [62] нашел, что при 80-ти метровых волнах ДК жидкого фосфора при 75° равна 3.85, переохлажденного при 20° также 3.85, а твердого при $20^\circ - 4.1$. Много позже Добинский [63] подробно исследовал диэлектрическую поляризацию жидкого фосфора, применяя конденсатор с трехслойным диэлектриком

«стекло — испытуемая жидкость — стекло», в температурном интервале 34.0—85.0° С, т. е. захватывая и значительную область переохлаждения. ДК при этом падает от значения 4.096 до 3.860, испытывая около 49° скачкообразное изменение. Плотность была измерена в интервале 45.5—80.6° и показала линейный ход:

$$\rho_t = 1.76705 - 0.0009222(t - 20).$$

По этой формуле плотность рассчитывалась для температур измерения ДК с экстраполированием на область переохлаждения. Удельная поляризация $p = 0.2895$ и не зависит от температуры, показывая лишь вблизи 49° небольшое увеличение (максимум — 0.2897). На кривой плотности никакого изгиба вблизи указанной температуры не наблюдено, но это, согласно автору, может найти объяснение в том, что фосфор при этом находится под слоем воды (измерения велись гидростатическим методом) и был, возможно, загрязнен ею. Если скачки и перегибы, о которых идет речь, реальны и не вызваны какой-либо ошибкой или загрязнением, то можно заключить, что жидкий фосфор, подобно гелию и сере, может иметь различные фазы с температурой превращения вблизи 48.6°. Пока, конечно, этот вопрос остается открытым. Что касается полярности фосфора, то из приведенного материала несомненно, что фосфор бездипольное вещество.

6. Углерод

ДК углерода определялась, естественно, лишь в твердом состоянии на аллотропной форме алмаза.

В литературе о ДК алмаза имеются весьма противоречивые данные. Так, В. Шмидт дает значение $\epsilon = 5.5$; Пирани — 16.5.; Кени Рейдт [64] — от 5.18 до 8.0. В 1939 г. Уайтхед и Геккет [65] определили ее с большой точностью при 800 килогерцах и 27.8° С и нашли $\epsilon = 5.66$, а в следующем году Гровс и Мартин [66] дали для ДК алмаза два значения: 5.26 при измерении в воздухе и 5.35 при измерении путем погружения в жидкость. Авторы отдают предпочтение последнему значению.

Сопоставим теперь значение ДК алмаза с показателем преломления для бесконечно длинных волн. Беря, по Петеру [67], показатели преломления для трех длин волн:

| | λ | n |
|---------------|-----------|--------|
| I | 226.5 | 2.7151 |
| II | 589.3 | 2.4173 |
| III | 643.8 | 2.4111 |

и экстраполируя по известной дисперсионной формуле:

$$n_0 = \frac{n_2 \lambda_2^2 - n_1 \lambda_1^2}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2},$$

мы получаем для n_0 два хорошо сходящихся значения для двух пар (I, I) и (III, I), а именно: 2.366 и 2.368. Отсюда $n_0^2 = 5.603$. С другой стороны, Мартенс [68] вычислил из своих наблюдений для алмаза значение $n_0^2 = 5.66$, что в точности совпадает с значением ДК по определению Уайтхеда и Геккета. Таким образом, для алмаза имеет место соотношение Максвелла, и он не полярен.

Уравнение Максвелла $\epsilon = n_0^2$ сохраняет свою силу и для других простых веществ. Так, для ромбической серы В. Шмидт дает такое сопоставление для ДК и n_0^2 по трем направлениям кристаллографических осей:

| | | |
|-------------------|--------|--------|
| $\epsilon : 3.59$ | 3.83 | 4.62 |
| $n_0^2 : 3.59$ | 3.89 | 4.60 |

Для фосфора Добинский сопоставляет полученную им удельную поляризацию $P = 0.2896$ с удельной рефракцией, рассчитанной из данных Гладстона и Даля [69], для твердого состояния $R_{\infty} = 0.285$ и из данных Кусбертсона [70] для газообразного состояния $R_{\infty} = 0.281$. Мы видим, что соответствие получается достаточно близкое. Интересно отметить, что расчет удельной рефракции из показателей преломления, измеренных у фосфора для лучей H_{α} , H_{β} и H_{γ} при различных температурах от 29.2 до 55.3° Дамьеоном [71], показывает, что и эта функция при 49.2° для всех трех длин волн проходит через максимум.

У галогенов получается такая картина (по Луфту) (табл. 4):

Таблица 4

| Галогены | Газ | | Жидкость | |
|-----------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| | P см ² | R_D , см ² | P см ² | R_D см ² |
| Фтор F_2 | — | — | 5.02* | — |
| Хлор Cl_2 | — | 11.5 | 11.8 | 11.1 |
| Бром Br_2 | 17.7 | 17.4 | — | 18.5 |
| Иод I_2 | — | 32.3 | — | Около 31 |

* По данным Эйдо Канда.

Наконец, Ватсон и Рамасвами [72] дают следующую таблицу:

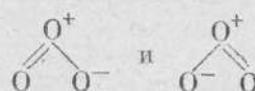
Таблица 5

| Вещества | P см ² | P_E см ² | P_A см ² |
|-----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| He | 0.54 | 0.52 | — |
| Ne | 1.00 | 1.03 | — |
| Ar | 4.11 | 4.14 | — |
| Kr | 6.26 | 6.27 | — |
| Xe | 10.09 | 10.14 | — |
| H_2 | 2.05 | 2.035 | 0.015 |
| N_2 | 4.39 | 4.39 | 0.00 |
| O_2 | 3.96 | 3.96 | 0.00 |

Итак, мы видим, что во всех рассмотренных случаях у простых тел совершенно точно, или с точностью, допускаемой ошибками опыта, выполняется соотношение Максвелла, и поляризация имеет чисто электронный характер. На это впервые обратил внимание еще В. Шмидт, а затем Добросердов [73], который также высказал положение, что «ДК простых веществ растет с их атомностью по водороду в горизонтальных рядах периодической системы, а в вертикальных — вместе с атомным весом». В общем это положение сохраняет свою силу и сейчас.

7. Озон

Аллотроп обычного кислорода — озон — обладает заметным дипольным моментом. Этот момент рассчитан Льюисом и Смайсом [74] из измерений ДК растворов озона в жидким кислороде при температуре -192.4°C и определения молярной рефракции для газообразного озона при 0°C и 760 мм давления. Малый, но конечный момент, найденный для этого вещества, указывает, что для молекулы озона исключается симметрическая трехугольная кольчатая структура, в которой каждый атом связан простой связью с двумя атомами: такая структура давала бы нулевой момент. Точно так же невозможна линейная молекула, в которой центральный атом соединен одинаковым образом с двумя другими, причем ядра всех трех атомов лежат на одной прямой. Льюис и Смайс приписывают молекуле озона трехугольную структуру с тупым углом между направлениями связей $\text{O}-\text{O}$; величину угла они точно не определяют, но оценивают ее в пределах $120-170^{\circ}$, а расстояние между ядрами — около 1.13 \AA . Преобладающими структурами в основном состоянии молекулы озона они считают следующие:



Момент молекулы является равнодействующей двух равных моментов в связях $\text{O}-\text{O}$, оцениваемых в $0.7 D$, и направлен по биссектрисе валентного угла центрального атома кислорода.

В последнее время Шенд и Шпур [75] на основании электронографического изучения подтверждают подобное строение молекулы озона, давая для расстояния между ядрами связанных атомов кислорода значение $1.26 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и для валентного угла — значение $127 \pm 3^{\circ}$.

В. СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА

1. Галогеноводороды

Для определения дипольных моментов галогеноводородов Цан [76] изучил изменение ДК тщательно очищенных газов в температурном интервале $201.4-588.8^{\circ}\text{K}$ для HCl , $217.5-599.1^{\circ}\text{K}$ для HBr и $244.5-612.2^{\circ}\text{K}$ для HJ . Из измеренных значений ДК были рассчитаны значения $(\varepsilon-1)vT$, которые, будучи нанесены на график как ординаты, где абсциссами служили соответствующие значения T , дали прямые линии. Из хода этих кривых по уравнению Дебая были получены следующие значения дипольных моментов μ : 1.034, 0.788 и 0.382 для HCl , HBr и HJ , соответственно. Ввиду заметной диссоциации иодоводорода при указанных температурах газ после каждого отсчета подвергался переочистке, так что накопление продуктов диссоциации было исключено, а вследствие малой скорости реакции в условиях опыта продукты разложения заметно не влияли на результаты измерений. Ранее исследований Цана делались попытки определения ДК в газообразном состоянии в отношении хлороводорода. Из них следует упомянуть о работе Бедекера [77], встретившего затруднения в химическом действии испытуемого вещества на обкладку, которое он приписал влиянию следов влажности. Однако полученные им значения для ДК при 84.4 и 106.6°C хорошо согласуются с измерениями, сделанными Цаном.

Определение дипольных моментов галогеноводородов в растворе в бездипольных растворителях было произведено Файбрэзером [78]. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Дипольные моменты галогеноводородов

| Галогеноводороды | Растворитель | P_{∞} см 2 | $P_E \lambda = \infty$ см 2 | $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. | $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. в газообр. сост. |
|------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|
| HCl | C ₆ H ₆ | 41.0 | 6.4 | 1.26 | 1.03 |
| HBr | C ₆ H ₆ | 30.5 | 8.9 | 1.01 | 0.79 |
| | CCl ₄ | 28.5 | 8.9 | 0.96 | |
| HJ | C ₆ H ₆ | 20.5 | 13.2 | 0.58 | 0.38 |
| | CCl ₄ | 18.5 | 13.2 | 0.50 | |

Дипольный момент всех трех галогеноводородов, определенный из измерений в растворе, значительно выше моментов, полученных для этих молекул из температурной зависимости ДК в газообразном состоянии. Прежде всего возникает вопрос, не обусловливается ли эта разница недочетом атомной поляризации галогеноводородов при расчете дипольных моментов по измерениям в растворе. Как хорошо известно, полная поляризация составляется из трех частей: ориентационной P_0 , электронной (или оптической) P_E и атомной (или ионной) P_A . При изучении температурной зависимости ДК газа или разбавленного раствора непосредственно из графика определяются данные для расчета ориентационной части и суммы $P_E + P_A$, называемой еще часто деформационной частью поляризации. Электронная поляризация может быть получена экстраполяцией рефрактометрических данных к нулевой частоте. Если известны P , P_0 и P_E , то отсюда можно легко получить и P_A . Но когда атомная поляризация мала, то такое ее определение, конечно, не надежно, так как в ней, как в малой разнице между большими величинами, сосредоточиваются все экспериментальные ошибки. Поэтому далеко не редко обходят прямое определение или просто пренебрегают этой величиной, когда есть налицо основания считать ее малой, или условно принимают ее в 5—15% от P_E , или, наконец, считают значение молекулярной рефракции для линии D натрия за P_E , полагая, что тем самым удаляется влияние P_A при расчете дипольного момента. Для галогеноводородов имеются, между тем, расчеты P_A из прямых измерений. Ван-Флек [79] показал, что расхождение между значением $4\pi N\alpha$, полученным из измерений температурной зависимости ДК газа, и значением, полученным из дисперсии в видимой области, экстраполированной для бесконечно длинной волны, должно быть связано соотношением

$$4\pi N\alpha - (n_\infty^2 - 1) = \frac{Ne_{\text{эфф}}}{3\pi m_{\text{эфф}} v_{\text{вibr}}^2},$$

где $e_{\text{эфф}}$ обозначает эффективный заряд, определяемый как производная от полного молекулярного момента по междуядерному расстоянию;

$m_{\text{эфф}}$ — приведенная масса молекулы;

$v_{\text{вibr}}$ — частота междуядерных колебаний, лежащая в инфракрасной части спектра.

Используя значение $e_{\text{эфф}}$, рассчитанное Бурженом [80] ($e_{\text{эфф}} = 0.86 \times 10^{-10}$ эл. ст. ед.) из его измерений интенсивностей инфракрасной

абсорбции, и принимая $m_{\text{эфф}} = 1.62 \times 10^{-24}$ г, а $\nu_{\text{вibр}} = 8.82 \times 10^{13}$ сек.⁻¹ (частота, соответствующая абсорбции при 3.4 μ в основной полосе HCl), Ван-Флек рассчитал, что

$$\frac{Ne_{\text{эфф}}}{3\pi m_{\text{эфф}}^2 \nu_{\text{вibр}}^2} = 1.5 \times 10^{-6}.$$

Экспериментально же полученная разница между значением $4\pi N_2 = 0.001040$ при 0°C и 760 мм, найденным Цаном, и $n_\infty^2 - 1 = 0.000871$, полученным экстраполяцией данных Кусбертсонов [81], составляет 1.7×10^{-4} . Объяснение этого расхождения Ван-Флек склонен видеть в небольшой экспериментальной ошибке при определении температурного коэффициента ДК в измерениях Цана и считает правильным значение ϵ при 273°К и 760 мм = 1.00399 вместо 1.00416, что дает изменение дипольного момента всего на 0.03 D (1.06 вместо 1.03). Брауне и Аше [82] действительно получили для газообразного HCl дипольный момент $\mu = 1.06D$. Тогда атомная поляризация HCl определяется в 0.0112 см³, т. е. настолько малой, что ее в расчете дипольного момента в данном случае можно действительно пренебречь. Для HBr и HJ разница в значениях ($\epsilon - 1$) и ($n_\infty^2 - 1$) гораздо меньше, чем для HCl; поэтому здесь влияние атомной поляризации исчезающе мало. Таким образом, несомненно, что величина дипольного момента зависит от условий, в которых находится полярная молекула: характер связей, присущий молекуле того или иного вещества в окружении подобных ей молекул, может так или иначе изменяться при окружении ее молекулами растворителя. Обсуждая возможные причины этого явления, Файрбразер приходит к заключению, что наиболее вероятным нужно считать допущение о повышении ионного состояния внутри молекулы галогеноводорода под влиянием индуцированных диполей в молекулах растворителя, возбужденных полем растворенных диполей. Подтверждение этого можно видеть также в результатах изучения инфракрасного абсорбционного спектра HCl в бензольном растворе, полученных Плайлером и Вильямсом [83]. Оказывается, что полоса, центр которой находится при 3.48 μ в спектре газообразного хлороводорода, показывает легкое смещение в бензольном растворе HCl в сторону более длинных волн. Такое смещение указывает на уменьшение вибрационной частоты молекулы, т. е. на понижение связевой энергии между ядрами водорода и хлора.

Для газообразных галогеноводородов Паулинг [84] сопоставляет величину наблюденного дипольного момента с произведением eR_0 , где e — заряд электрона, а R_0 — междуядерное расстояние. Отношение $\frac{\mu}{eR_0}$ он принимает за меру ионного характера молекул галогеноводородов. Это сопоставление дано в табл. 7.

Таблица 7
Электрические дипольные моменты и ионный характер
молекул галогеноводородов
(по Паулингу)

| Галогеноводород | R_0 | eR_0 | μ | μ/eR_0 |
|-----------------|--------|---------------------------------------|------------------------|------------|
| HCl | 1.28 Å | 6.07×10^{-18} эл. ст. ед. | 1.03×10^{-18} | 0.170 |
| HBr | 1.48 | 6.82 | 0.78 | 0.114 |
| HJ | 1.62 | 7.74 | 0.38 | 0.049 |

Как видно из таблицы, в хлороводороде связь на 17% ионного характера. Процент ионности связи в бромоводороде немного более 11, а в иодоводороде — около 5. Паулинг рассматривает нормальное состояние этих молекул как суперпозицию ионного и ковалентного состояния.

Нужно, однако, заметить, что при этих расчетах Паулинг полагал, что момент связи обусловливается только ионной структурой. Между тем Уоллом [85] и независимо от него Дяткиной [86] было показано, что если в таких расчетах можно игнорировать момент ковалентной структуры, то нельзя этого делать в отношении переходных структур, особенно в соединениях с малым весом ионного состояния.

М. Е. Дяткина дает для весов структур в галогеноводородах следующие данные (табл. 8).

Таблица 8

| Галогеноводород | Веса структур в связи, % | | |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| | гомо- полярная | ионная $\text{H}^+ \text{Hal}^-$ | переход- ная |
| HF | 32.4 | 33.2 | 34.4 |
| HCl | 71.0 | 5.6 | 23.4 |
| HBr | 79.5 | 2.9 | 17.6 |
| HJ | 91.0 | 0.6 | 8.4 |

Что касается иодоводорода, то расчет велся в предположении лишь одной ионной структуры. Но для этого соединения возможна также и другая ионная структура: $\text{H}^+ \text{J}^-$ с заметным весом. Поэтому указанный в таблице вес ионной структуры для HJ нужно понимать как избыток структуры $\text{H}^+ \text{J}^-$ над структурой $\text{H}^+ \text{J}^+$.

Изучено также изменение ДК с температурой и частотой у галогеноводородов в жидком и твердом состоянии. Первые определения ДК вблизи температуры плавления при длине волн 84 м принадлежат Шеферу и Шлунду [45]. Для хлороводорода при -90°C они дают значение $\epsilon = 8.85$, для бромоводорода при -80°C $\epsilon = 6.29$ и для иодоводорода при -50°C $\epsilon = -2.88$. Кроме того, для твердого HJ было измерено значение ДК при -90° ($\epsilon = 3.95$). В 1924 г. Эйкен и Карват [87] обнаружили у твердого хлороводорода при температуре -99°K превращение, связанное со значительным изменением теплоемкости. Точные измерения Джика и Вайба [88] показали, что это чисто изотермическое превращение имеет место при 98.36°K и требует 284.3 кал/моль. Паулинг [89] связал это превращение с вращением молекул в кристалле ниже температуры плавления. Если это так, то ДК твердого хлороводорода должна значительно возрастать при температуре превращения, так как выше этой температуры в кристалле при наложении внешнего поля будет возникать ориентационная поляризация. С целью проверки теории Паулинга Кон, Денисон и Кемп [90] измерили ДК хлороводорода при 3000 килоциклах в температурном интервале от 84.8 до 165.2° . При этом оказалось, что ДК твердого хлороводорода, равная при 157.9°K (темпер. пл. 158.8°K) 11.131, понижается до значения $\epsilon = -8.893$ при 98.5° . При 98.4°K $\epsilon = 3.893$, а при 84.8° $\epsilon = 2.595$. Таким образом, при температуре 98.4° ДК действительно претерпевает изменение резким скачком. Такой же резкий скачок при указанной температуре

показывает и молекулярная поляризация, рассчитанная авторами, т. е. изменение ДК обусловлено не только изменением плотности. В области жидкого состояния ДК правильно понижается с ростом температуры, и при экстраполировании кривой до 183° К дает хорошее совпадение со значением, полученным Шефером и Шлундтом при этой температуре (см. выше). Несколько позднее Глоклер и Пик [91] также измеряли ДК и плотность жидкого хлороводорода в области температур от —85.0 до —16.0° С. Применяя формулу Клаузиуса-Мосотти, они получили для молекулярной поляризации достаточно постоянное значение 23.5 см³ (среднее; колебания от 23.0 до 23.9). Смайс и Гичкок [92] дают для поляризации значение $P = 23.1 \text{ см}^3$ при —112° С. В той же работе эти авторы измерили ДК не только хлороводорода, но также бромо- и иодоводорода в твердом состоянии при различных температурах и различных частотах, а именно 300, 20 000 и 60 000 гц. Для всех трех веществ температуры, при которых имеет место резкое скачкообразное изменение ДК, близко совпадают с температурами превращения, отмеченными при изучении теплоемкостей как точек перехода. Эти скачки наблюдаются при разных частотах при одной и той же температуре. Более высокие абсолютные значения ДК при низких частотах, полученные последними исследователями, сравнительно со значениями при высокой частоте (3000 К гц), данными Коном, Денисоном и Кемпом, равно как линейный ход поляризационных кривых, требуемый теорией Дебая, указывают, что характер явления в твердом состоянии тот же, что и в полярных жидкостях, т. е. ориентация диполей под влиянием внешнего поля. Таким образом, у твердых галогеноводородов, в области между температурой плавления и точкой превращения, молекулы внутри кристаллической решетки способны к свободному вращению вокруг одной или нескольких осей. В точках превращения имеет место изменение кристаллической структуры. Так, для хлороводорода Руеман и Симон [93] нашли ниже точки превращения гораздо меньшую симметрию, чем у гранецентрированного куба, тип которого имеет решетка хлороводорода выше точки перехода. Точно так же Натта [94] сообщает, что у бромоводорода при —170° С решетка типа NaCl, а при —175° — более низкой симметрии.

ДК фтороводорода была измерена лишь в жидким состоянии. Фреденгаген и Дамлос [95] определили ее при длине волны 300 м для нескольких температур. Жидкостным конденсатором служил цилиндрический платиновый сосуд 8 см длины и 1.5 см диаметром, плотно закрывающийся пробкой из серы. Через последнюю была пропущена толстая платиновая проволока, доходящая почти до дна сосуда. Стенки сосуда и проволока являлись обкладками конденсатора. Были получены следующие результаты:

| | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| $t^\circ \text{ C}$ | —73 | —70 | —42 | —27 | 0 |
| ϵ | 174.8 | 173.2 | 134.2 | 110.6 | 83.6 |

Таким образом, жидкий фтористый водород в этом отношении похож на воду. Причину столь высокой ДК, повидимому, нужно искать в ассоциации молекул за счет водородной связи. Работа по измерению ДК газообразного фтороводорода или его растворов для определения дипольного момента мне не известно. Но Паулинг [84], исходя из значения разности в электроотрицательности атомов —1.9, определенного им из термохимических данных, полагает, что вес жидкого состояния у газообразного фтороводорода должен быть не менее 60% (ср. табл. 8).

В ряде галогеноводородов очень хорошо выражено влияние на величину дипольного момента растущей вместе с атомным номером поляризуемости галогена, отражающейся уменьшением веса ионного состояния в молекуле галогеноводорода. Кирквуд [96] произвел квантовомеханический расчет констант молекул галогеноводородов, в результате которого вы-

числил и их дипольные моменты. Теоретические и наблюденные моменты сопоставлены в табл. 9.

Таблица 9

Дипольные моменты галогеноводородов

| Галогеноводород | Дипольный момент | | Теор. момент набл. момент % |
|-----------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|
| | теорети- ческий | наблюден- ный | |
| HF | 1.3 | — | |
| HCl | 1.6 | 1.03 | 155.34 |
| HBr | 1.3 | 0.78 | 166.67 |
| HJ | 0.7 | 0.38 | 184.21 |

Из таблицы видно, что теоретические значения электрического момента превышают наблюденные значения на 55—85%, причем расхождение между ними увеличивается с уменьшением веса ионного состояния связи. Интересно, что дипольный момент фтороводорода, согласно расчету, не больше, а меньше момента хлороводорода. Вопрос о том, подтверждается ли этот результат расчета на опыте, остается открытым.

2. Циановодород и дициан

Ввиду большого интереса и хорошей изученности циановых производных многих комплексообразователей, а также близости в химическом отношении синильной кислоты к галогеноводородам кратко рассмотрим вопрос о дипольном моменте циановодорода. Его определение было сделано как путем изучения изменения ДК с температурой в газовом состоянии, так и по измерениям в растворах. Первый метод был использован в работах Кордонье и Гиншана [97], Фреденгагена и Маске [98], Брауне и Аше [99] и Ватсона и Рамасвами [100]. Последние авторы дают критический разбор предыдущих работ и оценивают дипольный момент циановодорода в 3.03 D.

Определения в растворе принадлежат Вернеру [101] и Лютгерту [102]. Первый исследователь определил ДК синильной кислоты в бензольном растворе при 20° С и при разных концентрациях. Расчет дипольного момента велся и оптическим методом, т.е. вычитанием из полной поляризации молярной рефракции, и определением ориентационной части поляризации путем вычитания значения поляризации циановодорода в твердом состоянии, рассчитанного из ДК и плотности, измеренных при —40° С. В результате получены следующие данные:

| P_2 | P_A | P_E | P_0 | $\mu \times 10^{18}$ |
|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|
| 154 | 6.60 | 6.40 | 141 | 2.59 и 2.65 (без учета P_A) |

Лютгерт вычислил дипольный момент из измерений в бензольном растворе при 16° и дает для него значение 2.54, тогда как из измерений в ксильтольном растворе при 20° $\mu = 2.60$. Кроме того была определена температурная зависимость поляризации в бензольном растворе в интервале 25.1—47.5° С, откуда получено значение дипольного момента $\mu = 2.53$ D.

Измерения ДК жидкого циановодорода были произведены Фреденгагеном и Дамлюсом [103] и ранее Бредигом [104]. Сопоставление данных этих авторов показывает, что в пределах от 22 до 10°С они согласуются между собой, а далее начинают расходиться; при —13°С это расхождение

достигает 16%. Фреденгаген и Дамлос дают следующие крайние значения ДК: при -13.4°C $\epsilon = 194.4$, а при $+22.1^\circ \text{C}$ $\epsilon = 113.2$. Нанесенные на график результаты дают не прямую линию, а кривую, слабо выпуклую по отношению к оси температуры (абсцисс). Более старые измерения Шлундта (29) при 21°C показали более низкое значение ДК ($\epsilon = 95$). Но даваемая Шефером и Шлундтом (45) цифра для ДК твердого циановодорода при -25°C ($\epsilon = 2.4$) также много меньше цифры Вернера, найденной при -40°C ($\epsilon = 3.2$). В 1944 г. Г. Е. Кетс и Дж. Е. Кетс [105] вновь измерили ДК безводной синильной кислоты, применяя вайменовскую модификацию метода Друде, а также конденсаторный метод.

Температурное изменение ДК HCN следует уравнениям:

1. Между точкой плавления и $+18^\circ$: $\lg_{10} \epsilon_t = 2.199 - 0.0079 t + 5 \cdot 10^{-5} t^2$.
2. Между $+18^\circ$ и точкой кипения: $\lg_{10} \epsilon_t = 2.1869 - 0.00633 t$.

В следующей таблице даны округленные значения ДК при разных температурах:

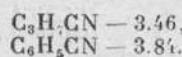
| $t^\circ\text{C}$ | ϵ | $t^\circ\text{C}$ | ϵ |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| -15^* | 213.2 | 10 | 133.3 |
| -13.3^{**} | 205.5 | 15 | 123.5 |
| -10 | 191.9 | 13 | 118.3 |
| -5 | 137.7 | 20 | 114.9 |
| 0 | 153.1 | 25 | 106.8 |
| 5 | 144.8 | 25.7*** | 135.7 |

* Переохлаждение.

** Точка плавления.

*** Точка кипения.

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокое значение ДК. Жидкая синильная кислота, подобно воде и жидкому фтороводороду, сильно ассоциирована. Принимая во внимание весьма слабые кислотные свойства синильной кислоты, высокий дипольный момент HCN нужно отнести, главным образом, к связям циановой группы, тем более, что и у алкили- и арилцианидов также наблюдается дипольный момент порядка $3.5 D$. Так, Вернер [104] приводит следующие значения для электрического момента:



Интересно теперь посмотреть результаты, полученные при измерении дипольного момента дициана. Такие измерения с газообразным цианом были произведены Брауне и Аше в уже цитированной работе. Из полученных значений поляризации вычислен дипольный момент, равный $0.3 D$, причем они сами не считают возможным приписывать этому значению вполне реальный смысл. Ватсон и Рамасвами [100] вновь определили как дипольный момент, так и дисперсию показателя преломления циана [72]. В отношении дипольного момента они приходят к заключению о его нулевом значении. Молекулярная поляризация P рассчитана ими и равна 20.20 , а электронная поляризация $P_E = 11.86 \text{ см}^3$. Брауне и Аше, основываясь на более старых рефрактометрических измерениях Штуккерта [106], вычислили для циана $P_E = 12.3$, но их значение для

$P = 14.52$. Вернер для связевой рефракции циановой группы в различных цианидах дает следующие значения:

$$\begin{array}{ll} \text{HCN} & - 5.37, \\ \text{CH}_3\text{CN} & - 5.40, \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} & - 5.44, \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7\text{CN} - 5.47, \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} - 6.35. \end{array}$$

Из значения P_E циана, по Ватсону и Рамасвами, для связевой рефракции получается значение 5.93. Так как дициан неполярен, то его полная поляризация $P = P_E + P_A$, откуда для атомной поляризации мы получаем значение $P_A = 8.34 \text{ см}^3$. Отсюда видно, что, несмотря на нулевой дипольный момент, связи в циане имеют значительный ионный характер, а его неполярность, вероятно, объясняется взаимной компенсацией связевых моментов благодаря линейному строению молекулы. Линейность молекулы дициана доказана электронографически Броквеем [107] и Вирлем [108], расстояние C—C = 1.43+0.03 и C—N = 1.16+0.02 Å. В связи с этим становится понятным и то, что дициан — эндотермическое соединение (теплота его образования 70 кал/моль). ДК дициана в жидком состоянии была измерена Шлундтом [29] и найдена равной 2.52 при 23° С и $\lambda = 84$ м. Судя по величине ДК, жидкий дициан не ассоциирован.

3. Водородные соединения элементов VI группы

Вода и перекись водорода. Одним из первых, рассчитавших дипольный момент воды по измерениям температурной зависимости ДК водяного пара, был Марио Иона [109]. Полученные им результаты, будучи нанесены на диаграмму ($\epsilon - 1$) vT , T , показывают значительное отклонение от прямолинейного хода кривой, требуемого теорией Дебая, при температурах около 400° К и ниже. Автор приписал это отклонение ассоциации молекул и, пользуясь прямоугольным участком кривой, дал для дипольного момента воды значение $\mu = 1.87 D$. Точно так же Цан [110] наблюдал подобные отклонения кривой поляризации водяного пара, но объяснял их влиянием адсорбционного слоя воды на поверхности обкладок конденсатора. Вольф [111] отметил, что величина перелома кривой зависит от материала изолятора, примененного в паровом конденсаторе, и что быстрое увеличение электропроводности имеет место примерно при тех же давлениях, при которых появляется перелом в кривой для всех изоляторов. Поэтому он связывает наличие переломов с эффектом электропроводности. По тому же, но несколько видоизмененному методу дипольный момент водяного пара определялся Зенгером и Штейгером [112], а также Зенгером, Штейгером и Гехтером [113]. Эти измерения привели к значению $\mu = 1.842 \pm 0.008$. Измерения были произведены при четырех температурах (393, 423, 453 и 483° К); для расчета момента были взяты лишь значения поляризации при последних трех температурах, так как значение P при 393° К показывало заметное отклонение. В 1935 г. Гровс и Сегден [114] вновь определили дипольный момент водяного пара по измерениям ДК также при четырех температурах и дали для него значение 1.84 ± 0.01 , прекрасно совпадающее со значением Зенгера. Наконец, в том же году Странатан [115] подробно исследовал причины отмеченных выше отклонений от прямолинейности кривой поляризации и установил, что это отклонение обусловливается действительно изменением емкости парового конденсатора вследствие образования тонкого слоя воды на обкладках. Такая конденсация имела место, если пар вводился в конденсатор слишком быстро. Применение плотного тампона стеклянной ваты на пути пара в конденсатор полностью устранило возможность такой ошибки. Странатан произвел измерения ДК при 14 температурах (от 21.3 до 197.9° С) с кварцевым изолятором

в конденсаторе и получил прямолинейный ход кривой поляризации далеко за пределами температур, где ранее наблюдались изломы. Для дипольного момента воды он дает значение $\mu = 1.831 \pm 0.006 D$, хорошо согласующееся со значениями, приведенными выше.

Дипольный момент воды определялся также и в растворах многими исследователями. В 1928 г. Вильямс [116] из измерений в бензольном растворе рассчитал его значение $\mu = 1.70 D$. Гассель и Уль [117] в их работе, показавшей возможность в ряде случаев применять дипольный растворитель, оценивают его из измерений в диэтиловом эфире в $1.97 D$. Линтон и Маас [118] произвели измерения дипольного момента воды в растворе диоксана и получили для него значение $1.90 D$. Точно такое же значение дает для него Кен-Ичи Хигаши [119] из измерений в эфирном растворе. Наконец, Мюллер [120] нашел его равным $1.76 D$ в бензольном растворе. С изменением рассчитанного дипольного момента при измерениях в разных растворителях мы встречались уже и раньше. Мюллер [120] показал, что это изменение стоит в связи с абсолютным значением ДК растворителя, и дал эмпирическую формулу для расчета дипольного момента данного вещества в газообразном состоянии из результатов измерений в растворе. Прилагая эту формулу для случая воды, он получил для дипольного момента водяного пара значение $\mu = 1.88$, близкое к результатам непосредственных измерений.

Большой дипольный момент воды заставил, как известно, принять треугольное строение ее молекулы с валентным углом около 110° (см. работы Гайзенберга [121], Гунда [122], Эйкена и Мейера [123]). Исходя из этого, последние из названных авторов рассчитали значение связевого момента O—H в $1.6 D$, а Паулинг, пользуясь эмпирической зависимостью между весом ионного состояния и разностью в электроотрицательности элементов, отображаемой уравнением:

$$\text{вес ионного состояния} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2},$$

приписывает этой связи 39% ионного характера. Результирующий положительный заряд водородных атомов и связанное с этим их взаимное отталкивание являются, вероятно, причиной увеличения валентного угла против ожидаемого для s , p -связи значения в 90° .

Определению ДК жидкой воды и ее температурной зависимости посвящено много работ. Сводка абсолютных значений ДК, измеренных вблизи $18^\circ C$ и приведенных к этой температуре, дана в статье Леттея, Гэтти и Дэвиса [124] (табл. 10). Там же указаны и литературные источники.

Таблица 10
ДК воды при $18^\circ C$

| Автор | Год | ϵ | Автор | Год | ϵ |
|------------------------|------|------------|---------------------------|------|------------|
| Рац | 1896 | 80.43 | Друде | 1896 | 80.76 |
| Коль | 1896 | 80.45 | Зак | 1927 | 80.85 |
| Кохель | 1925 | 80.53 | Эррера | 1924 | 81.02 |
| Хернаген | 1893 | 80.54 | Пальмер | 1903 | 81.03 |
| Кон и Зееман | 1896 | 80.58 | Уаймен | 1930 | 81.11 |
| Алимова | 1929 | 80.65 | Драк, Пирс, Дон | 1930 | 81.17 |
| Новосильцев | 1929 | 80.68 | Франке | 1893 | 81.19 |
| Девото | 1930 | 80.71 | Кулидж | 1899 | 81.23 |
| Среднее | | | — | | 80.82 |

Мной в этой таблице проставлены лишь годы, к которым относится соответствующая работа. В таблицу не вошли некоторые еще известные мне определения, повидимому, вследствие неясности температуры, при которой были произведены измерения, а именно: Смаля [125] ($\epsilon = 80.0$), Хейма [126] ($\epsilon = 82.08$), Аллен Астин [127] ($\epsilon = 79.5$), Фюрта [128] ($\epsilon = 77.6$) и Шереметинской [129] ($\epsilon = 81.86$).

Леттей, Гэтти и Девис исследовали температурную зависимость ДК в пределах 80—114° С и показали, что их результаты хорошо отображаются следующей формулой:

$$\lg_{10} \epsilon = 1.94361 - 0.0020045t.$$

Кусбертсон и Маас [130] измерили ДК, рассчитали молекулярную поляризацию для жидкой воды при нескольких температурах и получили такие результаты:

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 15 | 25 | 50 | 75° С |
| ϵ | 84.4 | 78.5 | 75.40 | 69 | 62.9 |
| P | 17.38 | 17.35 | 17.36 | 17.45 | 17.62 |

Поляризация водяного пара при 110° С — порядка 59 см³.

От 25 до 75° С наблюдается приблизительно линейная зависимость между ДК и температурой, причем температурный коэффициент равен —0.258; от 0 до 15° С его среднее значение —0.390, тогда как среднее значение между 15 и 25° С равно —0.310. Уаймен [131], измеривший ДК воды от 0 до 100° С, для температурной зависимости дает такую формулу:

$$\epsilon = 78.54 [1 - 0.00460(t - 25) + 0.0000088(t - 25)^2].$$

Наконец, упомяну еще работу Линтона и Мааса [132], опубликованную после статьи Леттэя, в которой сообщены результаты измерения ДК воды от 0 до 50° С и для температурной зависимости ДК дана следующая формула:

$$\epsilon = 79.2 [1 - 0.00428(t - 25) + 0.0000242(t - 25)^2 - 0.00000041(t - 25)^3].$$

Кривая ϵ , t следует этому уравнению от 0 до 25° С с точностью в 0.001, а от 30 до 50° С — с точностью в 0.05.

Что касается частотной зависимости ДК жидкой воды, то по определениям Рукона [133] при применении длины волны от 50 до 30 м при 17° С ДК неправильно изменяется от 81.06 до 80.46. Однако Драк, Пирс и Доу [134], применявшие длины волны от 4 до 25 м, зависимости ДК от частоты не обнаружили.

Хорошо известно, что имеется обширная литература по исследованию ДК водных растворов. Эта область, столь важная для теории растворов, выходит за пределы моей задачи. Поэтому относящихся сюда вопросов я совершенно не буду касаться и перейду к работам о ДК льда.

Начиная с 1892 г., ДК льда определялась многими исследователями с весьма противоречивыми результатами. Сводка различных значений от 2 до 94, приводимых разными авторами при температуре близи 0° С и при частотах, заключенных между 0 и 10⁸ сек.⁻¹, дана у Шредингера [135], где указаны и соответствующие литературные источники (табл. 11).

Таблица 11

ДК чистого льда

| Исследователь | Год | ν | t | ε |
|---------------------------|------|----------------------------------|----------|---------------|
| Бутти | 1892 | 0 | -23° | 78.8 |
| Томас | 1910 | 40-80 | -2° | 93.9 |
| Дьюар и Флеминг | 1897 | 100 | 0° | 78 |
| Твинг | 1894 | 10 ⁶ | -2°; -5° | 3.36; 2.85 |
| Гаррис | 1898 | 5 · 10 ⁶ | -38°-0° | 3.2 |
| Неро | 1894 | 10 ⁷ | 0° | 2.04 |
| Болар | 1907 | 8.6 · 10 ⁵ | 0° | 1.455 |
| Дьюар и Флеминг | 1897 | 10 ⁷ | 0° | 2 |
| Блондло | 1892 | 10 ⁷ -10 ⁸ | 0° | 2 |
| Бен и Кибитц | 1904 | Метод Друде | -2° | Около 2 |

В эту сводку не вошло еще определение ДК льда, сделанное при $t = -4.5^\circ \text{ С}$ и при $\lambda = 363.2 \text{ см}$ (в воздухе) де-Ленезаном и Гранье [136]. Они получили значение $\varepsilon = 2.17$.

Температурная зависимость ДК льда была исследована в 1897 г. Флемингом и Дьюаром [24] при частоте 120 Гц между -206 и -7° С . ДК изменялась от 2 до 71. Их метод измерения не учитывал компенсации электропроводности, а последняя достигала 1 мегаома при -10° и 25 000 омов при -200° С . Частотная зависимость ДК при различных температурах была подробно изучена Ж. Эррера (137). Полученные результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

| Длина волны, км | ДК льда | | | | |
|--------------------|---------|-------|--------|---------|----------|
| | -2° С | -5° С | -22° С | -27° С | -47.5° С |
| 1.1 | — | 3.86 | 2.2 | — | — |
| 8 | 4.6 | 4.4 | 2.3 | — | 2.3 |
| 18.5 | 7.8 | 5.6 | — | — | — |
| 28.5 | 15.2 | 11.6 | 3.1 | — | — |
| 38.5 | 23.2 | 16.6 | 3.4 | — | — |
| 54 | 30.6 | 25.4 | 4.6 | 3.2 | 2.76 |
| 97 | 47.2 | 39.8 | 5.6 | — | — |
| 196 | 69 | 65.8 | 13 | 4.15 | — |
| 294 | 73.4 | 72.6 | 19.4 | 4.6 | 3.22 |
| 430 | — | — | 31.5 | 8.3 | 3.68 |
| 465 | 76 | 74 | 34.3 | 10.15 | 4.15 |
| 680 | 77.3 | 76 | 43.5 | 2.3 (?) | 7.4 |

В случае льда мы имеем яркий пример аномальной электрической дисперсии. Из таблицы ясно, что при низких частотах и температурах, близких к точке плавления, ДК льда приближается к ДК жидкой воды. При низких температурах аномальная дисперсия выражена гораздо меньше. Винч [138] подтвердил эти результаты, повторив измерения в области температур от -6 до -50° С и варьируя частоту от 500 до 8000 Гц. Результаты показали, что ДК зависит от температуры и частоты, пробегая

при каждой температуре в указанном интервале частот значения от 85 до 10. При 0° С ДК льда также зависит от частоты и не совпадает со значением ДК для жидкой воды. Молярная поляризация при плавлении изменяется скачком. Смайс и Гичкок [139] наблюдали, что при -70° С диполь больше ничего не вносит в ДК, даже при низких частотах. Они же показали, что очень малые загрязнения (0.0002 молярный раствор KCl) оказывают на ДК значительное влияние. Экспериментальные дисперсионные кривые Винча совпадают с дебаевскими теоретическими при времени релаксации $\tau = 2.7 \cdot 10^{-6}$ сек. при -5° и при $\tau = 18 \cdot 10^{-6}$ сек. при -22°. Это время релаксации гораздо больше, чем у жидкостей, и сравнимо с периодом колебаний ионных решеток. Мерфи [140] изучал зависимость времени релаксации от температуры, ведя измерения с частотами от 16 до 10^5 Гц, и дал значения $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ при 0.8° и 20 сек. при -139°. Нужно полагать, что причиной аномальной дисперсии льда является дипольное вращение в кристаллической решетке. В этой последней, согласно рентгенометрическим исследованиям Барнеса [141], каждый кислородный атом тетраэдрически окружен четырьмя другими. Расстояние между кислородными атомами 2.77 Å при 0° С и 2.73 Å при 0° К. О расположении водородных атомов рентгеноскопия, естественно, не дает ответа. Но, по Паулингу [142] и Кроссу [143], они находятся на линиях O—O в расстоянии около 1 Å от своего кислородного атома и 1.77 Å — от кислородного атома, который образует водородную связь, так что каждый кислородный атом связан тесно с двумя водородными атомами и рыхло — с двумя другими. Согласно Бернелю и Фаулеру [144], тетраэдрическая ячейка, состоящая из пяти молекул, частично сохраняется и в жидкой воде, образуя как бы полукристаллическую решетку. Фокс и Мартин [145] изучали абсорбционный спектр воды в форме газа, жидкости и льда, а также в растворе CCl₄ в области 2.5—7.5 μ. Смещение максимумов характеристических полос с изменением температуры и их положение в случае льда даны в табл. 13.

Таблица 13

Полоса 3 μ — частоты в см⁻¹

| Вода при 60° С | Вода при 19° С | Вода при 3° С | Лед при -9° С |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 3426 | 3395 | 3382 | 3256 |

Полоса 4.7 μ — частоты в см⁻¹

| Вода при 70° С | Вода при 21° С | Вода при 3° С | Лед при -7° С |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 2092 | 2128 | 2146 | 2222 |

Полоса 6 μ — частоты в см⁻¹

| Вода при 70° С | Вода при 20° С | Вода при 3° С | Лед при -8° С |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1642 | 1646 | 1649 | 1644 |

При повышении температуры полоса 3 μ смещается в сторону высоких частот, а полосы 4.7 и 6 μ движутся в противоположном направлении. В спектре пара полоса 4.7 μ отсутствует, поэтому она должна быть приписана ассоциированным молекулам. В изолированной молекуле воды возможны два рода колебаний: валентные колебания О—Н-связи (симметричное $\nu_2 = 3604.6 \text{ см}^{-1}$ и несимметричное $\nu_1 = 3756.5 \text{ см}^{-1}$) и колебание угловой деформации Н—О—Н ($\nu_3 = 1595.5 \text{ см}^{-1}$). Сопоставление инфракрасных и рамановских частот воды в разных состояниях дано в табл. 14.

Частоты воды в разных состояниях
(По Фоксу и Мартину)

Таблица 14

| Мономерная вода | | | Жидкая вода | | Жидкая вода | | Лед при 0°C | |
|---------------------|---------------------|--------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|--------------|
| газ | газ | раствор в CCl_4 | при 70° | | при 0°C | | | |
| раман. | инфра-красн. | инфра-красн. | раман. | инфра-красн. | раман. | инфра-красн. | раман. | инфра-красн. |
| 3654 (ν_2) | 3756 (ν_1) | 3705 | — | 3434 | — | 3379 | — | 3259 |
| | 3614 | 3448 | — | — | 3413 | — | 3156 | — |
| | 1595 (ν_3) | — | 1630— 1660 | 1642 | 1630— 1660 | 1650 | — | 1644 |
| | — | — | — | 2092 | ~ 2170 | 2149 | 2225 | 2222 |

Из таблицы видно, что в спектре пара обнаружены все три возможные частоты. Отмеченное выше направление смещения полос нужно приписать наличию водородных связей между молекулами воды, уменьшающих частоты валентных колебаний О—Н и увеличивающих частоту угловой деформации. Так как водородные связи наиболее прочны у льда и делаются постепенно все более слабыми, когда лед плавится и температура воды повышается, то нужно ожидать увеличения основных частот в таком порядке: лед — вода при 0° — вода при 100° — пар, что и имеет место в действительности. Полоса 4.7 μ представляет комбинацию деформационной частоты с частотой связанного вращения $\nu_R = \text{около } 500 \text{ см}^{-1}$, наблюденную как в рамановском спектре, так и в инфракрасном. Ее большая температурная зависимость связана с быстрым уменьшением ν_R с повышением температуры, пока она, наконец, не исчезнет у пара.

Эта интерпретация находится в хорошем качественном соответствии с диэлектрическим поведением воды в разных состояниях.

Атомы, входящие в состав молекулы перекиси водорода, расположены не в одной плоскости, чем и обусловливается высокое значение ее дипольного момента. Линтон и Маас [118], измерившие его в 1932 г., первоначально заключили, что в молекуле перекиси водорода оба водородных атома присоединены к одному и тому же кислородному атому, с которым семиполярной связью связан и другой атом кислорода. Вскоре, однако, Тейлакер [146] показал, что высокий электрический момент перекиси водорода не стоит в противоречии и с симметричной формой молекулы, образованной двумя гидроксильными группами, если принять валентный угол кислорода в 110° и допустить свободное вращение OH-групп вокруг оси O—O. Между тем, Пенни и Сюзерленд [147] рассчитали, что форма молекулы H_2O_2 , принятая Линтоном и Маасом, будет крайне неустойчивой при обычных условиях и стабильной лишь при очень низких тем-

пературах. Действительно, Гейб и Гартек [148] из опытов по соединению атомов водорода с O_2 при низких температурах заключили, что должны быть две формы H_2O_2 , одна из которых стабильная только ниже -415° . Именно этой неустойчивой форме Пенни и Сьюзерленд и приписали несимметричную структуру, так как по исследованиям Венкатесварана [149] в раман-спектре перекиси водорода наиболее отчетлива линия с частотой 875 cm^{-1} , а как раз эту частоту нужно ожидать для относительных колебаний двух OH-групп, связанных посредством простой кислородной связи. Таким образом, устойчивая при обычных температурах форма обладает симметричным строением. На первый взгляд взаимодействие между двумя атомами водорода при плоской конфигурации молекулы должно бы, казалось, привести к наибольшей устойчивости транс-формы. Однако решающее значение в данном случае имеет взаимодействие электронных облаков кислородных атомов. По подсчетам указанных авторов минимум потенциальной энергии получается при азимутальном угле 90° и валентном угле кислорода $110-100^\circ$. Такая форма дает расчетный момент, близко совпадающий с найденным из опыта. Она же подтверждается исследованием инфракрасного спектра поглощения, произведенным Бэли и Гордоном [150]. Для ДК чистой жидкой перекиси водорода (99.45%) Кусбертсон и Маас [151] дают значение $\epsilon = 89.2$. Молекулярную поляризацию они оценивают в 22.52 см^3 при молярной рефракции $MR_D = 5.643$.

Сульфид и дисульфид водорода. Дипольный момент сероводорода в газовом состоянии был определен Цаном и Майльсом [152], а дисульфида — Смайсом, Льюисом, Гросманом и Дженингсом [153] в растворе.

Что касается строения H_2S и H_2S_2 , то они, в общем, повторяют строение соответствующих кислородных соединений. В пользу симметричной структуры H_2S_2 говорят также и результаты электронографического исследования Стивенсона и Бича [154], которые приводят к необходимости признать, что в этом соединении, аналогично перекиси водорода, водородные атомы находятся у разных атомов серы, так как расстояние между двумя последними атомами равно $2.5 \pm 0.02 \text{ \AA}$, что отвечает, согласно Паулингу и Хиггинсу [155], расстоянию для простой связи между ними, а не для двойной, для которой было найдено Паулингом и Броквейм [156] расстояние в 1.90 \AA .

Изучение раман-спектра тщательно очищенного жидкого H_2S_2 [157] также подтверждает эту структуру. Этот спектр полностью соответствует спектру H_2O_2 и содержит следующие три колебательные частоты: 500 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-s}}$), 2513 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-h}}$) и 882 cm^{-1} (δ). Если исходить из структуры, подобной окончательно принятой для перекиси водорода, то расчетный момент оказывается равным 0.96 против 1.17, найденного экспериментально. Получающееся расхождение в 0.21 частично обусловлено пренебрежением атомной поляризацией при расчете дипольного момента, а также, по предположению авторов, наличием в небольшом количестве второй, несимметричной структуры, в отношении которой авторы склонны допустить большую сравнительно с соответствующей структурой перекиси водорода устойчивость и при комнатной температуре.

Сопоставление электрических моментов сероводорода и воды и, соответственно, H_2S_2 и перекиси водорода приводит к заключению о большей, сравнительно с кислородом, поляризуемости атома серы. Валентный угол $H-S-H$ в сероводороде определен Кроуфордом и Гроссом [158] в $92^\circ 20'$. Этот угол очень близок к 90° , в чем можно видеть также значительно большее преобладание в H_2S ковалентного характера связей по сравнению с водой. Прямой расчет приводит к значению связевого момента $H-S$ в сероводороде в 0.67 против 1.6 D для момента $H-O$ в воде.

В твердом сероводороде (точка плавления 187.7°К) Кемп и Денисон [159], а также Смайлс и Гичкок [160] обнаружили скачкообразное изменение ДК при 103.5°К от 20.08 до 7.52. При этой же температуре Клузиус [161] наблюдал подобное же изменение теплоемкости твердого сероводорода. Превращение при этой температуре связано с остановкой дипольного вращения, так как величина молекулярной поляризации ниже точки перехода (13.50 при 100° и 13.16 при 85°К) лишь очень не на много превышает молекулярную рефракцию $MR_D = 9.57$ для газового состояния, а выше ее гораздо большая поляризация (20.06 при 110°К) изменяется линейно против обратной абсолютной температуры, как то требуется теорией Дебая. При плавлении твердого сероводорода происходит лишь незначительное изменение ДК и молекулярной поляризации.

4. Водородные соединения элементов V группы

Аммиак. В цитированной уже работе Иона [109] содержатся результаты измерений ДК газообразного аммиака в температурном интервале 19—175° С, приводящие к дипольному моменту $\mu = 1.53 \pm 0.01 D$. Названный исследователь и при этом веществе наблюдал небольшие отклонения от прямолинейности в ходе кривой ($\epsilon - 1$) vT , T . Однако Цан [162], повторивший измерения с тщательно очищенным газом в пределах температур 241.7—456.9°К, не нашел никакой аномалии в поляризационной кривой и объясняет уклонения, полученные Иона, поверхностными эффектами на металлических обкладках конденсатора. Цан для дипольного момента аммиака дает значение $\mu = 1.44 D$. Ватсон [163] вновь определил ДК аммиачного газа при трех температурах: 10, 46 и 100° С при разных давлениях и трех частотах и нашел значение дипольного момента лежащим между 1.46 и 1.51. Цан рассчитывал дипольный момент аммиака из графика ($\epsilon - 1$) vT , T , вычисляя v по формуле Ван-дер-Ваальса. Штейгер [164] пересчитал опытные данные Цана, вычислил значения поляризации для каждой температуры и дипольный момент из графика $P, \frac{1}{T}$ и получил для него значение $\mu = 1.47$. Штейгер отмечает, что значение деформационной части молекулярной поляризации $4.3 \pm 0.9 \text{ см}^3$, полученное из этого графика, меньше значения электронной поляризации (5.47 см^3), вычисленной путем экстраполяции показателя преломления к бесконечно большой длине волны, что, конечно, невозможно. Улих, Кирквуд и Кейес [165] исследовали зависимость ДК разных газов от температуры и плотности в пределах от 15 до 100 ат. В частности, для аммиака в их работе приведена кривая $(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot V, \text{ плотность})$ при 100, 150 и 200° С. Получаются три прямые линии одинакового наклона. Если экстраполировать эти прямые к нулевой плотности и значения P_0 вычертить как функцию обратной абсолютной температуры, то также получается прямая линия. Из наклона этой линии вычисляется значение дипольного момента $\mu = 1.48 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$ Из наклона прямой P_0, T, T получается индуцированная часть молекулярной поляризации в 6.2 см^3 . Наконец, де-Бринь и Смайлс [166] из своих измерений дают для деформационной части поляризации значение $P_E + P_A = 5.3 \text{ см}^3$, а для дипольного момента $1.466 D$. Это значение и нужно считать наиболее правильным. Высокий дипольный момент находится в полном согласии с пирамидальной моделью молекулы аммиака с ядром азота в вершине и с тремя водородами по углам треугольного равностороннего основания. Из спектральных данных угол H—N—H был определен в 108° (Пауллинг) [84]. Отсюда для момента H—N связи получается значение $1.31 D$. Расчет веса различных резонансных структур проведен Дяткиной [167].

ДК жидкого аммиака определялась рядом исследователей. Кулидж [168] при 14° С дает для нее значение $\epsilon = 16.2$; Пальмер и Шлундт [169] при 14.9° нашли ее равной 24.5; Шефер и Шлундт [170] при -50° приводят значение 22.7. Смайс и Гичкок [160] при 195.5° К и 60 килоциклах измерили ДК жидкого аммиака: $\epsilon = 25$. Высокое значение ДК указывает на ассоциацию молекул, хорошо известную для аммиака в жидком состоянии. Последние из названных авторов изучили изменение ДК твердого аммиака при различных частотах между 87° К и температурой плавления (195.4 К). ДК изменяется от 3.37 до 3.84 при 60 килоциклах и от 3.36 до 4.83 — при 0.3 килоциклах. Никакого молекулярного вращения или других превращений не обнаружено в согласии с результатами измерения молярной теплоемкости [87] между 25° К и температурой плавления. Интересно отметить, что цифра для ДК твердого аммиака при -90° С, даваемая Пальмером и Шлундтом (4.01), достаточно хорошо согласуется с результатами измерений Смайса и Гичкока.

Фосфин, арсин, стибин. Исследование температурной зависимости ДК этих газов и расчет их дипольных моментов были произведены Ватсоном [163] в тех же условиях, как и при аммиаке. У фосфина дипольный момент оказался равным $0.55 D$, а у арсина — $0.16 D$. Что касается стибина, то его дипольный момент определить не удалось, так как быстрое разложение этого газа, сопровождающееся образованием сурьмяного зеркала, нарушало изоляцию в конденсаторе. Мэлон [171], приняв для валентного угла в фосфине, арсине и стибине, соответственно, значения 98, 96 и 94° , рассчитал связевые моменты: 0.36 для H—P, 0.10 для H—As и 0.0 для H—Sb.

Изменение величины молекулярных дипольных моментов в ряду аммиак — фосфин — арсин показывает, что изменение поляризуемости азота, фосфора и мышьяка носит тот же характер, что и в ряду галогеноводородов.

Гидразин. Высокий дипольный момент гидразина, определенный Улихом, Неспиталем и Оудрисом [172], указывает на сильную асимметрию этой молекулы. Пенни и Сезерленд в цитированной уже работе [147] показали, что строение гидразина подобно строению перекиси водорода. Линии связи N—H составляют углы приблизительно в 110° как между собой, так и с линией связи N—N, причем плоскость, проходящая через линию N—N и биссектрису угла $H_1N_1H_2$, у одного атома азота повернута по отношению к соответственной плоскости, проведенной через ту же ось N—N и биссектрису угла $H_3N_2H_4$ у второго атома азота, на угол в 90° . Индексы у знаков атомов при обозначении углов указывают на номер водородного атома в молекуле гидразина, считая, что первый и второй из них присоединены к одному атому азота, а третий и четвертый — к другому. Названные авторы, исходя из такой модели, рассчитали момент гидразина в $1.70 D$ при экспериментальном его значении в $1.83 D$. Принимая во внимание, что расчет дипольного момента из опытных данных произведен при оценке атомной поляризации в $0.15 P_E$, согласие между рассчитанным и опытным моментами нужно считать удовлетворительным. Помимо сказанного в пользу правильности такой формы молекулы особенно сильно говорит также и то, что лишь на ее основе можно объяснить себе кажущиеся противоречия в величине моментов однозамещенных пара-производных фенилгидразина, как это показано было Улихом, Пейскером и Оудрисом [173].

Спектральные исследования гидразина целиком подтвердили указанную форму его молекулы. Сезерленд [174] при определении рamanовских частот не нашел линии, отвечающей симметрическим колебаниям N—N с ожидаемым волновым числом около 1600 см^{-1} . Шефер [175], пользуясь теорией групп, рассчитал нормальные колебания для трех возможных форм этой

молекулы. Фрезениус и Карвейль [176] изучили инфракрасный спектр пара гидразина, Кривич [177] — инфракрасный спектр поглощения жидкого гидразина, а Губо [178] — раман-спектр жидкого гидразина при различных температурах и его растворов в бензole и в воде. Сопоставление полученных результатов как между собой, так и с рассчитанными частотами Шефера согласно приводит к формуле, предложенной Пенни и Сезерлендом. Фрезениус, Карвейль и Губо из измерений давления пара, а также из наличия некоторых избыточных линий в спектре заключили о сильной ассоциации гидразина не только в жидком состоянии, но и в форме пара при тех давлениях и температурах, при которых были произведены измерения в инфракрасном. Эйкен и Кроме [179] пришли к заключению о полной ассоциации гидразина при 105.8° и 340 мм и измерили константу диссоциации. Они сообщили также об определении удвоенного молекулярного веса и рассчитали теплоту димеризации. Однако те же авторы отмечают, что теплоемкость, определенная экспериментально, точно согласуется с рассчитанной из инфракрасных спектров для мономера. Джиггер и Рендель [190] показали, что пары гидразина, подобно воде, аммиаку и перекиси водорода, не ассоциированы и обладают нормальным молекулярным весом. Последние авторы указывают, что и электронограмма пара гидразина не дает никаких признаков присутствия удвоенных молекул. Таким образом, вопрос о форме молекулы гидразина можно считать однозначно решенным различными методами.

5. Водородные соединения элементов IV и III групп

Метан, Рао и Рамасвами [17] в согласии с более ранними определениями (Рейгер [181], Зенгер [112], Улих, Кирквуд и Кейс [165]) получили для метана значение дипольного момента $\mu = 0$. Молекулярная поляризация метана P , равная 6.53, почти равна его электронной поляризации $P_E = 6.45$. Все же заметная разница между ними указывает на реальное существование атомной поляризации, обусловленной наличием связевого момента H—C-связи. По Паулингу и Мэлону, исходя из шкалы электроположительности элементов, связевой момент H—C равен $0.4 D$, тогда как Смайлс [182], ссылаясь на работу Тимма и Мекке [183] по определению интенсивностей абсорбции H—C-связей в галогенозамещенных метана, этина и ацетилена, оценивает связевой момент H—C в $0.3 D$ с положительным концом диполя у водорода. Нулевое значение полного момента, очевидно, объясняется тетраэдрическим строением молекулы метана.

Силаны. Для SiH_4 и Si_2H_6 Ватсон, Рао и Рамасвами [17] получили также нулевое значение дипольного момента. Сопоставляя полную и электронную поляризацию для этих соединений, имеем (табл. 15):

Таблица 15

| Силаны | P , cm^3 | P_E , cm^3 | P_A , cm^3 | $\frac{P_A}{P} \times 100$ |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| SiH_4 | 13.74 | 11.96 | 1.78 | 12.95% |
| Si_2H_6 | 28.10 | 23.72 | 4.38 | 15.59% |

Атомная поляризация составляет от полной поляризации около 13% для первого и 15.6% для второго силана против 1.225% для метана. Отсюда ясно, что в силанах мы имеем значительно больший вес ионного характера связей, чем в углеводородах.

Боран. Дипольный момент борана был определен Рамасвами [184] и оказывался равным нулю. Молекулярные полная и электронная поляризации соответственно равны 14.46 и 12.90 см^3 . Отсюда атомная поляризация составляет 10.79% полной. В боране мы имеем меньший вес ионного характера связей сравнительно с силанами, что хорошо согласуется с меньшей разницей в электроотрицательности бора и водорода, чем кремния и водорода по Паулингу.

Неорганический бензол. Для неорганического бензола $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ Рамасвами (184) получил дипольный момент $\mu = 0.67 D$. Это указывает на то, что или в его молекуле моменты отдельных связей не вполне скомпенсированы, или же при расчете дипольного момента полностью не учтена атомная поляризация этого вещества [185]. Считаясь с наличием в нем ионных структур, второе предположение нужно считать более вероятным. Структура этого соединения изучалась электрографически Штоком и Вирлем [186]. Молекула имеет форму правильного шестиугольника с расстоянием $\text{B}-\text{N} = 1.47 \pm 0.7 \text{ \AA}$. В бензоле же расстояние $\text{C}-\text{C} = 1.390 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Для более наглядного сравнения приведенные данные еще раз сопоставлены в табл. 16 (ср. [187])

Таблица 16

Значение молекулярных поляризаций некоторых соединений

| Соединение | $P, \text{ см}^3$ | $P_E, \text{ см}^3$ | $P_A, \text{ см}^3$ |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| C_2H_6 | 11.16 | 11.07 | 0.09 |
| B_2H_6 | 14.46 | 12.91 | 1.55 |
| Si_2H_6 | 28.10 | 23.72 | 4.38 |
| C_6H_6 | 27.01 | — | — |
| $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ | 23.76 (?) | 20.18 (?) | 3.58 (?) |

6. Соединения дейтерия

На примере тяжелых хлороводорода, воды и аммиака можно видеть влияние изотопии на дипольный момент молекулы.

Точные измерения Белля и Коопа [188] и расчет моментов с введением в формулу Дебая инфракрасного члена приводят к дипольным моментам для HCl в 1.085 и для DCl в 1.088 . Разница между моментами получается в $0.003 D$, причем разница в деформационной части поляризации ($P_E + P_A$) достигает 0.16 см^3 (6.84 для HCl и 7.00 для DCl). Так как есть много оснований ожидать гораздо большую близость в величине индуктивной поляризации для этих молекул, то авторы вычислили также значения моментов, если $P_E + P_A$ принять для обеих молекул одну и ту же, именно среднюю из найденных выше. Тогда $\mu_{\text{HCl}} = 1.082$ и $\mu_{\text{DCl}} = 1.089$, причем разность между ними достигает уже $0.007 D$. Расхождение в величине момента HCl с более ранними данными Цана [75], вошедшими в таблицы и справочники, значительно сглаживается, если результаты опытов Цана пересчитать по формуле, принятой Беллем и Коопом.

Мюллер [120] измерил дипольные моменты H_2O и D_2O в бензольном растворе и нашел их равными 1.78 и 1.76 , соответственно. Разница между дипольными моментами H_2O и D_2O , измеренными в одинаковых условиях, составляет $0.02 D$. Несколько позже Гровс и Сегден [114] из измерения ДК