

паров при разных температурах получили для дипольного момента тяжелой воды значение, не отличимое от дипольного момента легкой воды. Льюис, Рольсон и Мерони [189] сравнили ДК тяжелой воды, содержащей 99% окиси дейтерия, с ДК обычной воды для электропроводности при длине волны 25 и 34 м. При 25° С для отношения $\epsilon_{D_2O} : \epsilon_{H_2O}$ имеем значение 0.990, а при 10° — 0.982, т. е. и здесь разница в свойствах между двумя видами воды растет с падением температуры.

Де-Бринь и Смайс [166] на основании своих измерений дают следующие значения для дипольного момента двух амиаков: $\mu_{NH_3} = 1.466$ и $\mu_{ND_3} = 1.496$, разница между которыми составляет 0.03 D. При этом индуктивная поляризация $P_E + P_A$ равна 5.3 см³ для амиака и 4.4 см³ — для дейтероамиака. Самы авторы отмечают слишком большое расхождение между этими значениями. Белль и Кооп в цитированной уже работе [188] пересчитали опытные данные Де-Брина и Смайса с учетом инфракрасного члена в поляризации и получили разницу в моментах в 0.015, а разницу в $P_E + P_A$ — в 0.3 см³. Если же, аналогично тому, что было сделано при HCl и DCl, принять для обоих амиаков одно и то же значение деформационной поляризации, то разница в дипольных моментах уменьшается до 0.012 D.

Как видно из этих трех пар примеров, разница в дипольных моментах молекул, содержащих изотопы водорода, хотя и мала, но несомненно имеет место и обусловливается в основном негармоническими колебаниями ядер относительно друг друга.

Высокие дипольные моменты амиака и дейтероамиака привели к признанию их пирамидального строения, причем Де-Бринь и Смайс оценивают разницу в среднем расстоянии атома азота от плоскости трех H- или D-атомов в 0.0022 Å, что вследствие изменения валентных углов и ведет к разнице в дипольных моментах.

В. ОКИСЛЫ И СУЛЬФИДЫ

Три приведенных в табл. 1 окисла хлора имеют значительный дипольный момент. Закись и двуокись хлора исследовали Зунгофи Шумахер [190] в растворах CCl₄ при разных температурах. Из величины моментов существует несимметричное строение этих молекул. Бейли и Касси [191], изучавшие абсорбцию этих окислов в инфракрасной области, приходят к заключению, что валентный угол хлоратома в ClO₂, вероятно, равен 120—140°, а расстояния Cl—O = 2.47 и O—O = 4.2 Å; в Cl₂O валентный угол кислорода около 90°, а расстояния Cl—O = 1.6 и Cl—Cl = 2.5 Å. Если принять, по Смайсу, что разность между связевыми моментами, приписанными связи A—B и A—C, может быть мерой разности в электроотрицательностях B и C, то для Cl₂O мы имеем следующее: связевой момент H—O равен 1.60, а H—Cl = 1.03, откуда момент Cl—O = 0.57, а расчет из экспериментального значения дает для него 0.55. Броквей [192] из данных электронной дифракции оценивает расстояние Cl—O в ClO₂ в 1.57 Å, а для угла O—Cl—O дает значение 137±15°. Таким образом, мы еще не имеем согласных между собой результатов. Если все же рассчитать из этих данных значение связевого момента для O—Cl-связи в ClO₂, то грубо получается, что в последней ионный характер связей во всяком случае гораздо больше, чем в закиси хлора. Фонтен [193] вычисляет из измерений в растворе четыреххлористого углерода дипольный момент Cl₂O₇ в 0.72 D. Изучение раман-спектра этого вещества в 40% растворе в том же растворителе приводит к заключению о вероятном строении хлорного ангидрида согласно схеме O₃Cl—O—ClO₃, причем валентный угол центрального атома кислорода равен 128°, а углы между связями в группах ClO₃ составляют 62°.

Дипольный момент сернистого ангидрида был определен Иона [109], которым дано для него значение $1.76 D$. Цан [162] из своих измерений получил значение $\mu = 1.611 D$, а Смитс, Мерман и Патуис [194] — $1.60 \pm 0.02 D$. Молекула этого газа имеет строение, подобное озону. Исследование по методу электронной дифракции, произведенное Кросом и Броквеем [195], дает расстояние S—O, равное 1.46 \AA , при валентном угле атома серы $122 \pm 5^\circ$. Шомекер и Стивенсон [190] уточнили это расстояние и определили его в 1.43 \AA . Резонансные структуры, образующие основное состояние молекулы, подобны таковым озона. По Семюэлю [197] связевой момент $S^{IV} = 0$ равен $1.6 D$. Исследованию ДК сернистого ангидрида в жидким состоянии посвящены лишь давние работы. Из них назову только работу Эверсгейма [198]. Он дает для ДК следующие значения:

| | | | | | | |
|--------------------|------|------|-----|-----|-------|--------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | 20 | 60 | 100 | 140 | 154.2 | (критич. т.) |
| ϵ | 14.0 | 10.8 | 7.8 | 4.5 | 2.4 | |

В отличие от сернистого ангидрида молекула серного ангидрида по Смитсу, Мерману и Патуису [194], имеет нулевой момент и симметричную плоскую структуру. Рассчитанные из измерений ДК в температурном интервале $353.0\text{--}433.0^\circ \text{ K}$ значения $(\epsilon - 1)v \cdot 10^5$ и вычерченные против значений $10^4/T$ дали прямую линию, параллельную оси обратных температур. Для жидкого серного ангидрида Шлундт [29] дает для ДК значение $\epsilon = 3.56$ при 21° C , а ДК твердого SO_3 при 19° C определена им равной 3.64.

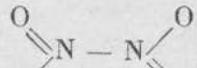
Дипольные моменты закиси и окиси азота определялись неоднократно.

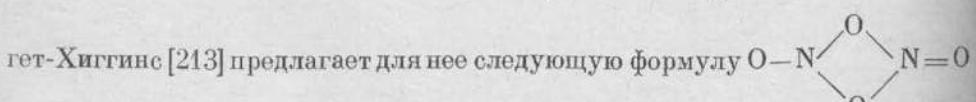
Для закиси азота Браунмюль [199] дает значение $\mu = 0.249 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед., а Гош, Маханти и Мукери [200] из своих измерений пришли к заключению о неполярности этого газа и о линейной структуре его молекулы. Швингель и Вильямс [201] также нашли для дипольного момента N_2O значение, близкое к нулю ($< 0.05 D$), и считают его молекулу линейной. В 1934 г. Черлинский [202] вновь произвел измерение ДК этого вещества и дал для μ значение $0.14 \pm 0.02 D$. Наконец, Ватсон, Рао и Рамасвами [17] определили для него $\mu = 0.17 D$. Число Браунмюля не может считаться вполне надежной, так как в той же работе он дает завышенные значения для дипольного момента серо- и хлороводорода (1.01 и 1.18 , соответственно). Что касается измерений Гоша и Швингеля, то примененная ими аппаратура калибровалась при помощи воздуха. Воздух же в качестве калибровочного вещества не особенно удобен, так как он является смесью и обладает малой диэлектрической постоянной, вследствие чего легко могут вкрадаться систематические ошибки при измерениях. И действительно, известные в литературе значения ДК воздуха, данные пятнадцатью различными исследователями, колеблются в пределах от 1.000493 до 1.000566 . Поэтому наиболее точными нужно считать данные, полученные для дипольного момента веселящего газа из двух последних работ. Ватсон, Рао и Рамасвами считают наиболее вероятной для молекулы N_2O слегка изогнутую конфигурацию с валентным углом у атома кислорода в 177° . Де-Смет и Кеезом [203] при рентгеновском исследовании твердой закиси азота пришли к заключению о кубической решетке с расстоянием N—O, равным 1.07 \AA . Гош, Маханти и Мукери сопоставляют величину ДК веселящего газа с квадратом показателя преломления для нулевой частоты ($\epsilon = 1.001050$; $n_{\infty}^2 = 1.001032$), а Ватсон, Рао и Рамасвами сравнивают полную молекулярную поляризацию $P = 7.77$ с электронной поляризацией $P_E = 7.36$. Из сопоставления очевидно, что полярность этой молекулы не велика. К сожалению, отсутствуют измерения ДК N_2O в твердом состоянии, почему нельзя иметь суждения о величине его атомной поляризации. Шомекер и Шпур [204] произвели электронографическое изучение этого газа.

Полученные данные авторы интерпретируют в свете линейного строения молекулы закиси азота: $\text{N}^{r_1} \text{N}^{r_2} \text{O}$. Для $r_1 + r_2$ они дают значение $= 2.32 \pm 0.02 \text{\AA}$, что прекрасно согласуется с величиной этого расстояния 2.31\AA , определенного Плайлером и Баркером [205] из спектроскопических данных. По Шомекеру и Шнуру, $r_1 = 1.12 \text{\AA}$, а $r_2 = 1.19 \text{\AA}$, что близко соответствует павлинговским ковалентным радиусам. Сеттон [206] и Пауллинг объясняют малый момент закиси азота наличием в ее молекуле резонанса структур с семиполярной связью. По Сэмюэлю же ([207] и [197]) закись азота обладает классической структурой $\text{N} \equiv \text{N} = \text{O}$, в пользу чего он приводит целый ряд не лишенных убедительности доводов. Малый момент этой молекулы получается в результате компенсации противоположно направленных связевых моментов $\mu_{\text{N}}^{\text{III}} \leftarrow \text{N}^{\text{V}} = 4.2$ и $\mu_{\text{N}}^{\text{V}} \rightarrow \text{O} = 4.4 \text{ D}$, вычисленных и проверенных на большом числе примеров. Таким образом, вопрос о строении молекулы закиси азота еще нельзя считать окончательно решенным.

Для дипольного момента окиси азота Смайс и Мак-Альпин [208] дают значение $\mu < 0.1 \text{ D}$, между тем как Ватсон, Рао и Рамасвами определяют его в 0.16 D . Сравнение полной молекулярной и электронной поляризации ($P = 4.31$ и $P_E = 4.30$) указывает на то, что в этом соединении почти вся поляризация обусловлена смещением электронов. Сэмюэль [207] (ср. [209]), проводящий мысль, что величина связевого момента зависит от валентности центрального атома, видит подтверждение этой мысли при сравнении дипольных моментов окиси азота и нитрозогруппы. NO отличается от $-\text{N}=\text{O}$ наличием свободного нечетного p -электрона, находящегося в нитрозосоединениях в совместном обладании с другим атомом. Дипольный момент окиси азота около 0.1 D ; связевой же момент нитрозогруппы равен 2.0 D . Таким образом, переход несвязанного электрона атома азота на орбиту, обуславливающую связь последнего с другим атомом, уменьшает отрицательный заряд на положительном конце момента до такой степени, что последний повышается почти на две единицы.

Из измерения температурной зависимости диэлектрической постоянной равновесной газовой смеси $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ Шульц [210] вывел величину дипольных моментов для NO_2 и N_2O_4 . Поскольку электрический момент димера больше момента мономера, посторону нельзя истолковывать смещения равновесия при понижении температуры в сторону увеличения концентрации N_2O_4 лишь одним дипольным взаимодействием. Что касается строения NO_2 , то автор в противоположность высказанному ранее Бейли и Касси [211] мнению о линейной форме молекулы, приходит к заключению о несимметричной структуре с тупым валентным углом у атома азота. Это заключение Шульца целиком подтверждено электронографическим исследованием Максвелла и Мозли [212], показавших, что угол $\text{O} - \text{N} - \text{O} = 134 \pm 2^\circ$, а расстояние $\text{N} - \text{O} = 1.21 \pm 0.01 \text{\AA}$. О структуре N_2O_4 говорить еще рано вследствие недостатка данных. Однако ввиду заметного диполь-

ного момента симметричная структура  исключается. Лон-

гет-Хиггинс [213] предлагает для нее следующую формулу 

с четырехчленным плоским кольцом, подобным таковому в комплексных карбонато- и сульфатосоединениях, и двумя резонансными структурами.

Дипольный момент азотного ангидрида был определен Льюисом и Смайсом [214]. Строение этой молекулы подобно строению хлорного ангидрида. Валентный угол центрального атома кислорода грубо оценен

авторами в 145° . Валентный угол кислорода был определен Броквейм [192] методом электронной дифракции для F_2O в 100° , для Cl_2O в 115° . Если учесть расстояния, то отталкивание между двумя нитрогруппами в азотном ангидриде должно быть более, чем между двумя хлоратомами в Cl_2O . Поэтому раздвижение валентного угла центрального атома кислорода до 145° не должно казаться неожиданным. Величина дипольного момента, вероятно, несколько высока, так как авторы при расчете пренебрегли атомной поляризацией.

Измерение дипольного момента мышьяковистого ангидрида было произведено по методу молекулярного луча Кларком [12]. Он оказался равным $0.14 D$. Структура его выяснена методом электронной дифракции Андерсоном и Иостом [215]. Молекула димерна — As_4O_6 . Междуатомные расстояния и углы таковы:

$$\text{As} - \text{O} = 1.80 \pm 0.02 \text{ \AA}; \quad \text{O} - \text{As} - \text{O} = 100 \pm 1.5^\circ; \quad \text{As} - \text{O} - \text{As} = 26 \pm 3^\circ.$$

Удвоенный состав молекулы находится в полном согласии с плотностью его пара при не чрезмерно высокой температуре, где начинается, как известно, диссоциация.

Определению дипольного момента окиси углерода посвящен ряд работ. Браунмюль [199] из своих измерений рассчитал для него значение $\mu = 0.124 \times 10^{-18}$ эл. ст. ед. Вейт [216] еще ранее пришел к заключению что $\mu = 0.118$; Цан и Майльс [152] нашли его равным $0.10 D$, и это значение подтверждено затем Ватсоном, Рао и Рамасвами [17]. Молекулярная поляризация этого газа равна 4.98 см^3 , а ее электронная часть — 4.89 см^3 . Что касается строения молекулы окиси углерода, то Сиджвик [217] и Сэттон [218], а также Пауллинг из сопоставления ряда физических свойств окиси углерода и изоцианидов приходят к заключению, что в молекуле окиси углерода мы имеем резонанс нескольких структур с семиполярными связями; Сэмюэль тоже самое сопоставление свойств кладет в основу защиты классической формулы для окиси углерода. И здесь, следовательно, как и в случае окиси азота, вопрос о строении еще нельзя считать до конца разрешенным.

Измерения температурной зависимости ДК угольного ангидрида привели к нулевому значению его дипольного момента: Иона [109] получил $0.303 D$, Браунмюль [199] — $0.145 D$; Цан [162] — $0.06 D$; Ватсон, Рао и Рамасвами [4], [17] — 0.0 . Улих, Кирквуд и Кейес [165] исследовали зависимость ДК углекислого газа от температуры и давления и также пришли к заключению о неполярности этого вещества. Для молекулярной поляризации CO_2 в газовом состоянии при 100° C и 150 ат они дают значение $P = 7.82$, а для той же величины его в жидким состоянии при 0° C и давлении от 50 до 200 ат $P = 7.81 \text{ см}^3$. По Михельсу и Клиркоперу [219], произведшим измерения ДК угольного ангидрида при 25 , 50 и 100° C , доведя давление до 1700 ат, функция Клаузиуса-Мосотти проходит через максимум около 120 ат. Эти же авторы дают сводку для значения молекулярной поляризации CO_2 при 1 ат:

| | <i>P</i> |
|--|--------------------|
| Больцман — 1874 г. | 7.02 cm^3 |
| Клименич — 1885 г. | 7.31 » |
| Коман — 1910 г. | 7.36 » |
| Фритс — 1924 г. | 7.03 » |
| Магдалена Форро — 1928 г. | 7.14 » |
| Ватсон, Рао, Рамасвами — 1931 г. | 7.31 » |
| Улих, Кирквуд, Кейес — 1932 г. | 7.63 » |
| Михельс и Клиркопер — 1939 г. | 7.48 » |

Для той же величины Ван-Иттербек и Спепен [220] дают значение $P = 7.33 \text{ см}^3$ и подтверждают ее независимость от давления до 10 ат.

Ватсон и Рамасвами [72] измерили показатель преломления углекислого газа для шести длин волн при 25° С, экстраполировали его к нулевой частоте и рассчитали значение электронной поляризации P_E , которое оказалось равным 6.54 см³. Михельс и Гамерс [226] исследовали изменение функции Лоренц-Лоренца от плотности у CO₂ также при 6 частотах и при температуре 25, 32, 50 и 100° с доведением давления до 240 ат. Полученные ими результаты показывают, что молекулярная рефракция понижается с ростом давления, однако максимальное понижение не превышает 2.3%. Если принять цифры Ватсона, Рао и Рамасвами, то для атомной поляризации углекислого газа мы получаем значения $P_A = 0.8$ см³, что составляет 12% полной поляризации. Это указывает на значительно больший ионный характер связей в CO₂ сравнительно со связью в CO.

Нулевой дипольный момент приводит, в согласии с трактовкой инфракрасного [222] и рамановского [223] спектров, к линейной форме молекулы. Вирль [224] методом электронной дифракции также установил линейную структуру молекулы углекислого газа с междуядерным расстоянием C—O в $1.14 \pm 0.02\text{\AA}$. Смоловуду [225] удалось рассчитать связевой момент C—O в углекислом газе. Предположив, что абсорбция при 14.91 μ связана с валентными колебаниями вдоль оси линейной молекулы, он пришел к значению для связевого момента в 1.17 D.

Дипольный момент сероуглерода также оказался равным нулю. Первоначально Цан и Майлс [152] из температурной зависимости паров сероуглерода получили для дипольного момента значение $\mu = 0.326$ D, но Швингель и Вильямс [201] показали, что он меньше, чем 0.02 D. Гоп, Маханти и Мукерти [200], сопоставляя значения ДК и квадрата показателя преломления при бесконечно большой длине волны ($\epsilon = 1.002912$, $n_\infty^2 = -1.002956$ — для пара и $\epsilon = 2.65$, $n_\infty^2 = 2.64$ — для жидкости), пришли к заключению о неполярности молекулы сероуглерода. Вильямс и Офф [39] из измерений в бензольном растворе получили для момента значение $\mu = 0.06$ D и из измерений в растворе гексана $\mu = 0.08$ D. Точно так же Бриглеб [226], учтя влияние на поляризацию инфракрасных колебаний, получил для сероуглерода из измерений в растворах гептана, четыреххлористого углерода и бензола нулевое значение электрического момента. Отсюда следует, что молекула сероуглерода построена, подобно молекуле угольного ангидрида, линейно. Действительно, Вирль [224] электронографическим методом подтвердил линейную структуру и дал для расстояния C—S значение 1.58 \AA . То же самое расстояние Кросс и Броквей [195] из их измерений оценивают в 1.54 \AA . ДК жидкого и твердого сероуглерода измерялась неоднократно. Из старых работ упомяну такие Гопкинсона [227], Франке [228] и Друде [229] (для жидкого CS₂ $\epsilon = 2.61$; 2.63 и 2.64, соответственно). Зависимость ДК сероуглерода от давления исследовалась до 500 ат Ортвеем [230]. Эта зависимость при 18.91° С отображается формулой: $\epsilon_p = 2.638 (1 + \alpha p - \beta p^2)$, где $\alpha \cdot 10^4 = 0.726$, $\beta \cdot 10^7 = 0.133$. Данфорс [231] произвел подобные же измерения, доведя давление до 12 500 ат. При этом было обнаружено, что ДК жидкого сероуглерода растет с увеличением давления. Так, при 30° С: $\epsilon_{1000} = 2.82$; $\epsilon_{4000} = 3.11$; $\epsilon_{8000} = 3.33$ и $\epsilon_{12000} = 3.52$ (индекс при символе ДК означает давление в атмосферах). Удельная поляризация с ростом давления, наоборот, падает; так, при тех же условиях она равна при $P_{1000} = 0.282$; $P_{4000} = 0.277$; $P_{8000} = 0.273$ и $P_{12000} = 0.271$. Вольфке и Мазур [232], изучая температурную зависимость ДК сероуглерода в пределах от -115.34° до +20.01°, установили, что сероуглерод, подобно гелию и некоторым другим веществам (нитробензол, этиловый эфир), является в двух жидких состояниях с точкой перехода при -90° С. ДК сероуглерода ϵ в твердом состоянии при самой низкой из примененных температур = 2.810, в точке плавления при -112.25° С $\epsilon = 2.813$; в точке перехода $\epsilon = 2.936$, при -60° С $\epsilon = 2.854$; при +20° С $\epsilon = 2.6300$. Удельная поляри-

зация в точке перехода $p' = 0.2734$. Для ДК сероуглерода Гильен [16], проведший измерения в температурной области от -216 до -195°C при длине волны 2700 м, отмечает линейный подъем ДК с падением температуры с резким повышением в точке отвердевания.

Для сероокиси углерода ОС_S Цани Майлс [152] получили значение дипольного момента $\mu = 0.65 D$. По Кроссу и Броквею [195], из электронографических измерений эта молекула построена линейно с расстояниями O—S и S—C, равными 1.16 и 1.56 Å, соответственно. К линейной модели приводят и термодинамические данные (ср. [233]). Молекулярный электрический момент является, таким образом, разностью противоположно направленных связевых моментов.

Из окислов элементов восьмой группы единственное соединение, для которого определен дипольный момент, — это четырехокись осmiumа. По измерениям Линке [234] он оказался равным нулю, что заставляет принять для этой молекулы симметричное строение. Молекулярная поляризация составляет 20.6 см^3 , электронная — 16.1 ; следовательно, атомная поляризация равна 4.5 см^3 , что составляет 21.8% полной поляризации. Расстояние между центрами Os и O определено электронографически Броквеем [235] и найдено равным 1.66 Å.

Г. ГАЛОГЕНИДЫ, ОКСИ- И ТИОГАЛОГЕНИДЫ

Большая часть неорганических веществ, у которых измерен дипольный момент, до сего времени принадлежит к галогенидам.

1. Галогениды иода

Дипольный момент хлористого иода был определен из температурной зависимости ДК паров Луфтом [27] и оказался равным $0.5 D$. Файброзер [236] из измерений в растворе циклогексана нашел его равным $1.47 D$ и в растворе четыреххлористого углерода — $1.49 D$. Повышение дипольного момента хлористого иода в растворе по сравнению с его значением в газообразном состоянии, вероятно, стоит в связи с повышением веса ионного состояния этого вещества при окружении его молекулами растворителя.

Бромистый иод обладает моментом в $1.0 D$.

2. Галогениды элементов VI группы

Шестифтористые сера, селен и теллур имеют нулевой дипольный момент. Электрический момент и оптическая дисперсия гексафторида серы были измерены Ватсоном, Рао и Рамасвами [17], [72], а затем Линке [234]. Последнему принадлежат также измерения над соответствующими соединениями селена и теллура. Нулевой результатирующий момент указывает на симметрическое строение этих молекул. Брауне и Кноке (237) определили по методу дифракции электронов структуру этих молекул и показали, что экспериментальные данные хорошо согласуются с октаэдрической моделью. Для междуядерных расстояний авторы дают такие цифры: S—F — 1.56 Å; Se—F — 1.67 Å; Te—F 1.81 Å. Линке рассчитал для них атомную поляризацию и показал, что ее значение по отношению к электронной поляризации растет при переходе от серы через селен к теллуре. Это видно из данных, представленных на табл. 17.

Рост относительного значения атомной поляризации нужно поставить в связь с растущим весом ионного состояния связей. Химические свойства этих газов подтверждают это: как известно, шестифтористая сера — чрезвычайно индиферентное вещество, тогда как гексафторид теллура разла-

Таблица 17

Диэлектрическая поляризация гексафторидов элементов VI группы

| Гексафториды | P , см 2 | P_E , см 3 | P_A , см 3 | $P_A : P_E$ |
|----------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|
| SF ₆ | 15.7 | 11.4 | 4.3 | 0.377 |
| SeF ₆ | 18.5 | 13.4 | 5.1 | 0.380 |
| TeF ₆ | 22.7 | 15.0 | 7.7 | 0.512 |

гается водой с образованием теллуровой кислоты. Причина этих изменений кроется в увеличивающемся значении разности электроотрицательностей этих элементов. По Паулингу:

$$|x_F - x_S| = 1.5; \quad |x_F - x_{Se}| = 1.6 \quad \text{и} \quad |x_F - x_{Te}| = 1.9.$$

Моменты S₂Cl₂, Se₂Cl₂ и SeOCl₂ измерены Смайсом, Льюисом и др. [153]; SOCl₂ и SOBr₂ — Бейертом и Ковертом [238], а SO₂Cl₂ — Коопом и Сеттоном [239]. Проблема строенияmonoхлоридов серы и селена аналогична таковой дисульфида и перекиси водорода. Что касается остальных молекул, то сопоставления данных, полученных разными авторами и частью по разным методам, не вполне еще увязываются между собой. Поэтому фигурирующие в приведенных статьях значения связевых моментов правильнее считать пока лишь предварительными (ср. Сэмюэль [197]). Можно, однако, отметить, что моменты обоих селенистых соединений значительно больше моментов соответствующих соединений серы, а момент бромистого тионила меньше момента хлористого тионила. Такого именно характера изменения момента и нужно ожидать из отношений в электроотрицательностях элементов. Интересно, что момент хлористого хромила [240] значительно меньше момента хлористого сульфурила, что, возможно, находится в связи с большей комплексообразующей способностью хрома. Электронографическое исследование Пальмера [241] привело в отношении связевых расстояний и углов в этих молекулах к следующим результатам (табл. 18).

Таблица 18

Междудатомные расстояния и углы

| Геометрическая характеристика | Вещество | | | | | |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| | SCl ₂ | S ₂ Cl ₂ | SOCl ₂ | SO ₂ Cl ₂ | SO ₃ | CrO ₂ Cl ₂ |
| Э—Cl, Å . . . | 1.99 \pm 0.03 | 1.99 \pm 0.03 | 2.07 \pm 0.03 | 1.99 \pm 0.05 | — | 2.12 \pm 0.02 |
| Э—O, Å . . . | — | — | 1.45 \pm 0.02 | 1.43 \pm 0.02 | 1.43 \pm 0.02 | 1.57 \pm 0.03 |
| Cl—O, Å . . . | — | — | 2.84 \pm 0.03 | 2.76 \pm 0.03 | — | 3.03 \pm 0.03 |
| Cl—Cl, Å . . . | 3.08 \pm 0.04 | — | 3.47 \pm 0.05 | 3.23 \pm 0.10 | — | 3.54 \pm 0.05 |
| O—O, Å . . . | — | — | — | 2.43 \pm 0.10 | 2.48 \pm 0.03 | 2.49 \pm 0.10 |
| Cl—Э—Cl, \angle | 101 \pm 4° | — | 114 \pm 2° | 111°12' \pm 2° | — | 113° \pm 3° |
| Cl—Э—O, \angle | — | — | 106 \pm 1° | 106°28' \pm 2° | — | 109° \pm 3° |
| S—S, Å . . . | — | 2.05 \pm 0.03 | — | — | — | — |
| Cl—S—S, \angle . . | — | 103 \pm 2° | — | — | — | — |

Хлористые сульфурил и хромил имеют тетраэдрическую конфигурацию, значительно, однако, искаженную. Хлористый тионил пирамидален, а молекула серного ангидрида, как уже было сказано, плоская.

Момент четыреххлористого теллура был измерен Смайсом, Гросманом и Гинзбургом [240] и оказался очень высоким. Структура TeCl_4 установлена Стивенсоном и Шомекером [242] методом электронной дифракции в парах этого вещества при 390° . Молекула представляет смещенную тригональную бипирамиду с расстоянием в 2.33\AA между Te и 2Cl при экваториальном угле $120-90^\circ$ и при расстоянии 3.37\AA между двумя другими атомами хлора с углом в $93 \pm 3^\circ$.

3. Галогениды элементов V группы

Из галоидных соединений азота дипольный момент измерен Рамасвами [184] лишь у NF_3 . Он оказался равным $0.21 D$. Если сравнить моменты амиака и трехфтористого азота, то малый момент последнего заставляет полагать, что молекула NF_3 , очевидно, гораздо более плоская, чем молекула амиака. Достаточно хорошо представлены галогениды остальных элементов V группы периодической системы. В ряду трифтормидов кроме фтористого азота дипольный момент измерен Мэлоне и Фергюсоном [243] для AsF_3 и оказался равным $2.65 D$. Моменты треххлоридов определялись рядом авторов. Сопоставление результатов дано в табл. 19.

Таблица 19

Дипольные моменты треххлоридов элементов V группы

| Исследователь | PCl_3 | AsCl_3 | SbCl_3 |
|--|----------------|-----------------|-----------------|
| О. Вернер [244]: | | | |
| в бензольном растворе | — | — | 3.64 |
| » эфирном | — | — | 3.90 |
| Бергман и Энгель [245] | 0.80 | 1.97 | 4.06 |
| Смит [246]: | | | |
| из темп. коэф. поляризации | 0.90 | 2.15 | 3.75 |
| из поляризации при 25° и рефракции | 1.16 | 2.17 | 4.02 |
| из поляризации при 25° в C_6H_6 -рас- | | | |
| творе и поляризации в твердом | | | |
| состоянии | — | — | 3.93 |
| Мэлон и Фергюсон [243] | — | — | 3.12 |
| Лаури и Гофтон [247] | 0.70 | — | — |
| По Мак-Кескер и Керрен [248] в раство- | | | |
| ре диоксана | — | 3.11 | 5.16 |

Для трибромидов и триiodидов разными исследователями были получены следующие значения (табл. 20).

Таблица 20

| Исследователь | PBr_3 | PJ_3 | AsBr_3 | AsJ_3 | SbBr_3 | SbJ_3 |
|-------------------------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Бергман и Энгель | 0.64 | — | 1.66 | — | — | — |
| Мэлон и Фергюсон | — | 0.0 | 1.60 | 0.96 | 2.47 | 1.58 |
| Мак-Кескер и Керрен | — | — | 2.90 | 1.83 | 5.01 | — |

Несмотря на не вполне хорошую сходимость результатов, все же на соединениях типа EX_3 четко видны: 1) убывание дипольного момента при переходе от фторида (где таковой измерен) через хлорид и бромид к иодиду одного и того же элемента и 2) рост дипольного момента у хлоридов, бромидов и иодидов при переходе от соединений фосфора через мышьяковистые соединения к сурьмяным. Здесь уместно упомянуть, что Мэлон [171], исходя из шкалы электроотрицательности элементов Паулинга, рассчитала для ряда галогенидов значения дипольного момента, совпадающие в ряде случаев с опытами. По Мэлон для недостающих соединений в обсуждаемой группе нужно ждать следующих дипольных моментов: у NCl_3 — 0, у NBr_3 — 0.36, у NJ_3 — 0.92, у PF_3 — 2, у SbF_3 — 4. Эти предвычисленные значения в общем отвечают отмеченным выше тенденциям, но экспериментально они еще до сего времени не подтверждены. Увеличение дипольного момента у рассматриваемых соединений можно видеть и из непосредственного сравнения величины ДК у этих соединений в твердом и жидкок состояниях, что сделано в табл. 21.

Таблица 21

ДК тригалогенидов элементов V группы в жидкок и твердом состояниях (по Шлундту [62])

| Соединение | ДК | | ДК в жидкок состоянии по отношению к ДК в твердом состоянии, % | $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. |
|-----------------|------------------------|-----------------------|---|-------------------------------------|
| | в твердом состоянии | в жидкок состоянии | | |
| PF_3 | 3.66 | 4.12 | 112.3 | 0 |
| AsCl_3 | 3.6 | 12.6 | 360.0 | 2.17 |
| AsBr_3 | 3.33 | 8.83 | 265.2 | 1.63 |
| AsJ_3 | 5.38 | 7.00 | 130.1 | 0.96 |
| SbCl_3 | 5.4 | 33.2 | 614.8 | 3.93 |
| SbBr_3 | 5.05 | 20.9 | 413.9 | 2.47 |
| SbJ_3 | 9.1 | 13.9 | 152.7 | 1.53 |

Увеличение дипольного момента связано с повышением веса ионного состояния в соответствующих соединениях. Если сравнить ход изменения дипольных моментов тригалогенидов с ходом изменения их в гидридах (аммиак—фосфин—арсин), то увеличение ионного состояния у первых и уменьшение у вторых можно свести к изменению в электроотрицательности азота, фосфора, мышьяка и сурьмы.

Из пентагалогенидов дипольные моменты измерены для пятифтористого и пятихлористого фосфора и пятихлористой сурьмы. Линке и Рорман [249] для PF_5 из измерений ДК в температурном интервале 282.2—388.3° К получили нулевое значение электрического момента, а Брауне и Пиннов [250] электронографическим методом установили, что эта молекула является тригональной бипирамидой с равными расстояниями между ядрами фосфора и фтора. Для PCl_5 и SbCl_5 Симонс и Джиссон [251] из измерений в растворе четыреххлористого углерода пришли к заключению о неполярности этих веществ, так как величина их поляризации не зависит от температуры, а для SbCl_5 согласуется со значением, вычисленным из измерений на чистом веществе в жидкок состоянии. Указанные авторы отмечают, что ДК жидкого PCl_5 значительно меньше ДК твердого. Тщательные измерения Лоури и Гофтона [247] подтвердили это: ими для ДК жидкого пятихлористого фосфора при 160° дается значение $\epsilon = 2.85$, в то время как ДК твердого PCl_5 при 22.8° равна 4.23 и приближается по размеру ве-

личины к ДК солей, например, KCl. Причина столь своеобразного отношения выяснилась при рентгенометрическом изучении кристаллической структуры этого соединения. Поэль, Кларк и Уэльс [252] установили, что в узлах решетки твердого PCl_5 находятся ионы: $[\text{PCl}_4]^+$ — тетраэдрического и $[\text{PCl}_6]^-$ — октаэдрического строения. Вероятность подобной ионной структуры подтверждается также де-Фикельмоном, Ветровым и Муро [253] из исследования раман-спектра. В более подробной статье Кларк, Поэль и Уэльс [254] приводят междуядерные расстояния в этой решетке, давая для длины связи P—Cl в тетраэдре расстояние 1.98 Å и для той же связи в октаэдре — 2.06 Å. Смайс, Льюис и др. [153] измерили моменты хлористых фосфорила и тиофосфорила. Переход от PCl_5 к POCl_3 значительно влияет на электрическую симметрию молекулы. Замена кислорода на серу (PSCl_3) ведет к уменьшению момента, что согласуется с ранее рассмотренными примерами. Что касается структуры этих молекул, то применительно к соединениям фосфора она выяснена для многих из них по методу электронной дифракции благодаря работам американских исследователей. Результаты этих работ сведены в табл. 22, заимствованной у Броквей и Бича [255].

Таблица 22

Связевые расстояния и углы в соединениях фосфора

| Соединения | P—F, Å | P—Cl, Å | P—O, Å | $\angle \text{FPF}$ | $\angle \text{CIPCI}$ |
|--------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| PF_3 | 1.52 ± 0.04 | — | — | $104 \pm 4^\circ$ | — |
| PCl_3 | — | 2.00 ± 0.02 | — | — | $101 \pm 2^\circ$ |
| PFCl_2 | 1.55 ± 0.05 | 2.02 ± 0.03 | — | — | $102 \pm 3^\circ$ |
| POF_3 | 1.52 ± 0.05 | — | 1.56 ± 0.03 | $107 \pm 2^\circ$ | — |
| POCl_3 | — | 2.02 ± 0.03 | (1.58) | — | $106 \pm 1^\circ$ |
| POF_2Cl | 1.51 ± 0.03 | 2.01 ± 0.04 | 1.55 ± 0.03 | $106 \pm 3^\circ$ | — |
| POFCl_2 | 1.50 ± 0.03 | 1.99 ± 0.04 | 1.54 ± 0.03 | — | $106 \pm 3^\circ$ |
| PF_5 | 1.57 ± 0.02 | — | — | $90^\circ, 120^\circ$ 180° | — |
| PF_3Cl_2 | 1.59 ± 0.03 | 2.05 ± 0.03 | — | 120° | $\pm 180^\circ$ |
| PSCl_3 (256) | — | 2.01 ± 0.02 | $1.94(\text{P}—\text{S})$ | — | $107 \pm 3^\circ$ |

В указанных статьях подробно обсуждаются характер связей и резонирующие электронные структуры.

4. Галогениды элементов IV группы

Менее хорошо представлены галогениды элементов IV группы, но и здесь достаточно материала для сопоставлений.

Из фторидов дипольный момент определен лишь для четырехфтористых углерода и кремния. Оба оказались равными нулю. Первый из них измерен Рамасвами [100] и [184], а второй — Ватсоном, Рао и Рамасвами [17]. Оптическая дисперсия их изучена Ватсоном и Рамасвами [72]. Сопоставление полной и электронной поляризации приводит к высокому значению атомной поляризации, как это видно из табл. 23.

Таблица 23

| Соединение | P , см 3 | P_E , см 3 | P_A , см 3 | $P_A : P_E$ |
|------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|
| CF | 10.15 | 7.29 | 2.86 | 0.392 |
| SiF ₄ | 13.84 | 8.38 | 5.46 | 0.652 |

Атомная поляризация составляет 39% электронной у CF₄ и 65% у SiF₄.

Неполярность четыреххлористого углерода общеизвестна. Нулевое значение момента четыреххлористых кремния и титана установлено Бергманом и Энгелем [215] и в отношении TiCl₄ подтверждено Улихом, Гертелем и Неспиталем [257]. Что касается четыреххлористого олова, то Бергман и Энгель нашли для дипольного его момента значение $\mu = 0.80 D$. Однако Улих, Гертель и Неспиталь доказали неполярность и этого вещества и выяснили причины повышенного результата в измерениях Бергмана и Энгеля. Нулевой дипольный момент четырехиодистого олова найден Вильямсом и Альгейером [37], а такое же его значение для четыреххлористого герmania получено Джоном Миллером [258]; молекулярная поляризация этого последнего вещества в растворе четыреххлористого углерода оказалась независимой от концентрации и равной поляризации чистой жидкости при той же самой температуре, а именно: 37.12 см 3 при 30° С. Электронная поляризация равна 30.59 см 3 ; отсюда атомная поляризация оценивается в 6.53 см 3 .

Значения дипольных моментов многих смешанных галогенопроизводных метана и этана приведены в работе Фуосса [250] (ср. также [260]). Однако более подробное обсуждение этого вопроса относится скорее к области органической химии; поэтому ограничиваюсь здесь лишь упоминанием о них.

Конфигурация молекул типа ЭХ₄ была исследована по методу электронной дифракции впервые Вирлем [224]. Все они имеют тетраэдрическую структуру.

Определения междуядерных расстояний делались рядом исследователей. В работе Листера и Сеттона [261] приведена сводка этих расстояний с сопоставлением их с суммой ковалентных радиусов соответствующих элементов. Эта сводка дается в табл. 24.

Рассмотрение табл. 24 показывает, что у большинства приведенных в ней молекул фактическое междуядерное расстояние меньше суммы ковалентных радиусов, причем процент сжатия связи увеличивается при переходе от иодидов через бромиды и хлориды к фторидам. Отсюда можно сделать заключение, что несмотря на результирующий нулевой момент, в этих молекулах связевые моменты не равны нулю, а ионный характер связи у галогенидов одного и того же элемента убывает от фторида к иодиду.

Дипольный момент фтороформа был определен Рамасвами [184], а тиофосгена — Коопом и Сеттеном [239]; моменты кремневых соединений были измерены для хлоросиланов Броквеем и Коопом [262], для кремнеобромоформа — Льюисом и Смайсом [74], наконец, для GeH₂Cl₂ ими же [74], а для GeH₃Cl — Смайсом, Россманом и Гинзбургом [240].

В ряде CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ и CH₃Cl мы имеем нарастание дипольного момента по мере увеличения диссимметрии молекулы. То же самое наблюдается в ряду соответствующих кремневых соединений, хотя величина момента несколько менее соответствующего момента углеродных аналогов.

Таблица 24

Сопоставление междуядерных расстояний с суммой ковалентных радиусов в тетрагалогенидах элементов IV группы

| Э | X | | | | |
|----------------------------|---|--------|------------|--------|--------|
| | | F | Cl | Br | I |
| C : наблюденное | | 1.36 | 1.76 | 1.94 | 2.15 |
| расчетное | | 1.41 | 1.76 | 1.91 | 2.10 |
| разность | | - 0.05 | 0 | + 0.03 | + 0.05 |
| % | | - 3.5 | 0 | + 1.6 | + 2.4 |
| Si : наблюденное | | 1.54 | 2.00 | 2.15 | 2.43 |
| расчетное | | 1.81 | 2.16 | 2.31 | 2.50 |
| разность | | - 0.27 | - 0.16 | - 0.16 | - 0.07 |
| % | | - 14.9 | - 7.4 | - 6.9 | - 2.8 |
| Ti : наблюденное | | — | 2.18 | 2.31 | — |
| расчетное | | — | 2.27 | 2.42 | — |
| разность | | — | - 0.09 | - 0.11 | — |
| % | | — | - 4.0 | - 4.5 | — |
| Zr : наблюденное | | — | 2.33 (5) | — | — |
| расчетное | | — | 2.41 | — | — |
| разность | | — | - 0.07 (5) | — | — |
| % | | — | - 3.1 | — | — |
| Ta : наблюденное | | — | 2.61 | — | — |
| расчетное | | — | 2.67 | — | — |
| разность | | — | - 0.06 | — | — |
| % | | — | - 2.2 | — | — |
| Ge : наблюденное | | 2.08 | 2.08 | 2.29 | 2.50 |
| расчетное | | — | 2.21 | 2.36 | 2.55 |
| разность | | — | - 0.13 | - 0.07 | - 0.05 |
| % | | — | - 5.9 | - 3.0 | - 2.0 |
| Sn : наблюденное | | — | 2.30 | 2.44 | 2.64 |
| расчетное | | — | 2.39 | 2.54 | 2.73 |
| разность | | — | - 0.09 | - 0.10 | - 0.09 |
| % | | — | - 3.8 | - 3.9 | - 3.3 |
| Pb : наблюденное | | — | 2.43 | — | — |
| расчетное | | — | 2.45 | — | — |
| разность | | — | 0.02 | — | — |
| % | | — | 0.8 | — | — |

Привожу заимствованную у Броквея и Коопа таблицу междуядерных расстояний и связевых углов, определенных по методу электронной дифракции (табл. 25).

Разница в характере связей хорошо видна при сравнении наблюденных расстояний с суммой соответственных ковалентных радиусов при простой связи: в четырех производных метана длина связи C—Cl равна в пределах ошибки опыта сумме ковалентных радиусов углерода и хлора, в хлоросиланах же длина связи Si—Cl примерно на 0.15 Å короче суммы ковалентных радиусов кремния и хлора. Таким образом, во всех хлоросиланах расстояние между ядрами атомов кремния и хлора меньше процентов на семь против их расстояния в нормальной ковалентной связи.

Таблица 25

Межатомные расстояния и связевые углы в соединениях кремния и углерода

| Соединение | Si—Cl | Cl—Cl | $\angle Cl—Si—Cl$ |
|--|-------------------|-----------------|-------------------|
| | C—Cl | Cl—Cl | $\angle Cl—C—Cl$ |
| SiH ₃ Cl | 2.05 \pm 0.05 Å | — | — |
| SiH ₂ Cl ₂ | 2.02 \pm 0.03 Å | 3.31 \pm 0.04 | 110 \pm 1° |
| SiHCl ₃ | 2.01 \pm 0.03 | 3.29 \pm 0.03 | 110 \pm 1° |
| SiCl ₄ | 2.00 \pm 0.02 | 3.27 \pm 0.03 | 109° 28' |
| Сумма ковалентных радиусов | 2.16 | — | — |
| | | | |
| CH ₃ Cl | 1.77 \pm 0.02 | — | — |
| CH ₂ Cl ₂ | 1.77 \pm 0.02 | 2.93 \pm 0.02 | 112 \pm 2° |
| CHCl ₃ | 1.77 \pm 0.02 | 2.93 \pm 0.02 | 112 \pm 2° |
| CCl ₄ | 1.775 \pm 0.005 | 2.87 \pm 0.01 | 109° 28' |
| Сумма ковалентных радиусов | 1.76 | — | — |

Очевидно, здесь возникает, в известной мере, полярность этой связи. При переходе от фтороформа через хлороформ к бромоформу мы также наблюдаем уменьшение дипольного момента. Подобное же изменение имеет место в электрическом моменте треххлор- и трибромсиланов.¹ Как абсолютные значения электрических моментов, так и их изменение в ряду кремния значительно меньше, чем в ряду углерода. Ряд хлоро-производных германия не полный: еще не хватает аналога хлороформа. Поэтому преждевременно судить, повторится ли эта закономерность в ряду соединений германия. Сравнительно с соединениями углерода и кремния германиевые производные дают наибольшие моменты у аналогичных соединений. Сравнивая моменты фосгена и тиофосгена, можно еще раз сделать заключение, что замена кислорода на серу ведет к уменьшению момента.

5. Галогениды элементов III и II групп

Рамасвами [184] для трехфтористого бора нашел нулевой дипольный момент. Электрический момент треххлористого бора был определен Бергманом и Энгелем [245] и найден = 0.21 D. Неспиталь [264] из своих измерений пришел к заключению о нулевом значении этого момента. И Неспиталь и Бергман и Энгель вели измерения в растворах. В 1937 г. Грасси и Пуччианти [265] из температурной зависимости поляризации в интервале 308—442° нашли его равным 0.60 D. Таким образом, вопрос о его окончательной величине еще не ясен. Нужно, однако, отметить, что сообщаемый в последней работе момент AsCl₃ (1.6 D) также не согласуется с данными других авторов (см. выше).

Треххлористый бор дает устойчивые комплексы со многими растворителями. Так, Улихом и Неспиталем [266] были получены его кристалличе-

¹ Электронографическое исследование трибромсилана см. [263].

ские молекулярные соединения с эфиром, ацето- и проционитрилом. Для этих комплексов характерны высокие значения дипольных моментов, как это видно из табл. 26.

Таблица 26

Дипольные моменты молекулярных соединений
треххлористого бора

| Состав | μ | μ_A | $\mu - \mu_A$ |
|---|-------|---------|---------------|
| $\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 5.96 | 1.14 | 4.82 |
| $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ | 7.62 | 3.4 | 4.22 |
| $\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ | 7.64 | 3.4 | 4.24 |

В этой таблице в графе 2 приведена величина дипольного момента молекулярного соединения μ , в графе 3 — дипольный момент соответствующего органического вещества μ_A , а в графе 4 — разность между ними. Нулевой момент треххлористого бора заставляет принять симметрическую плоскую структуру его молекулы, а высокое значение электрического момента вышеупомянутых соединений и приблизительное постоянство разности $\mu - \mu_A$ указывает на большую несимметричность комплексных молекул, в которых центральный атом бора имеет координационное число 4. Треххлористый бор с диоксаном также образует прочный комплекс, как это было показано Лэном, Мак-Кескером и Керреном [267], которые для соединения $\text{BCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$ дают расчетное значение электрического момента 5.2 при экспериментально найденном из измерений на диоксантовых растворах треххлористого бора 4.86 D.

Что касается галогенидов алюминия, то они, подобно галогенидам многих других элементов, дают с рядом растворителей молекулярные соединения, и величина дипольного момента сильно варьирует при применении разных растворителей. Об этом подробнее будет сказано далее. Все же Неспиталь [264] из измерений поляризации и молекулярного веса делает заключение о нулевом значении момента у них в тех случаях, когда в растворе не образуются комплексы с молекулами растворителя.

Как показывают измерения плотности пара галогенидов алюминия, эти вещества ниже примерно 400° С существуют в виде димерных молекул Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 и Al_2J_6 . Исследование методом дифракции электронов, произведенное Пальмером и Эллиотом [268], приводит к заключению, что форма этих молекул может быть описана как два тетраэдра, соединенных по ребру с шестью атомами галогена по углам и по одному атому алюминия внутри каждого тетраэдра.

Эта структура подтверждается также исследованием раман-спектров галогенидов алюминия в жидком и твердом состояниях [269]. Таким образом, трактовка димеров галогенидов как хлорометаллатов катионов, однотипных с центральным атомом соответствующего аниона, предложенная Альфредом Вернером [270], опытными данными не подтверждается. Авторы сопоставляют найденные расстояния между ядрами алюминия и атомами галогена с суммой тетраэдрического радиуса алюминия и нормальными радиусами для галогенов. Эти суммы равны 2.25; 2.40; 2.59 Å для хлорида, бромида и иодида, соответственно. Фактически найденные расстояния другие, а именно: 1) между алюминием и атомом галогена, связанным только с одним Al, они равны 2.06; 2.21 и 2.53 Å и 2) между алюминием и одним из галогенов, занимающим конец общего ребра тетраэдров, — 2.21, 2.33

и 2.58 Å. Сопоставление указывает на заметное укорочение длины связей в случае хлорида и бромида и гораздо меньшее укорочение в случае иодида. Иначе говоря, ионный характер связей у иодида значительно меньше, чем у хлорида и бромида. Подобный же расчет длины связи был сделан Брауне и Кноке [271] из данных дифракции электронов для парообразных галогенидов ртути. Результаты получились следующие: для $HgCl_2$ — 2.28 Å, для $HgBr_2$ — 2.40 Å и для HgJ_2 — 2.55 Å.

Брауне и Линке [272] определили ДК паров галогенидов ртути при пониженном давлении в большем температурном интервале. Молекулярная поляризация всех трех соединений оказалась независимой от температуры. Поэтому нужно признать что $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgJ_2 построены линейно и не обладают результирующим дипольным моментом. Для отдельных частей поляризации авторы приводят следующие данные (табл. 27).

Таблица 27
Молекулярная поляризация галогенидов ртути

| Соединение | P , см ³ | P_E , см ³ | P_A , см ³ | $P_A : P_E$ |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| $HgCl_2$ | 29.24 | 22.86 | 6.4 | 0.274 |
| $HgBr_2$ | 36.45 | 29.26 | 7.2 | 0.245 |
| HgJ_2 | 48.27 | 41.57 | 6.7 | 0.160 |

Используя приведенные выше молекулярные расстояния и частоты возможных колебаний внутри молекулы меркури-галогенидов, полученные путем наблюдения раман-эффекта на расплавленных солях [273], они рассчитали, исходя из атомной поляризации и делая произвольное предположение о величине эффективного заряда, максимальное и минимальное значения связевого электрического момента для $Hg-X$ -связи и получили следующие результаты (табл. 28).

Таблица 28
Связевые моменты галогенидов ртути

| Соединение | μ_{\max} | μ_{\min} | $\mu_{\text{гетеропол}}$ |
|--------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| $HgCl_2$ | 2.66 | 2.33 | 10.5 |
| $HgBr_2$ | 3.70 | 3.16 | 11.5 |
| HgJ_2 | 3.25 | 2.66 | 12.2 |

Авторы, основываясь на относительно небольшой разности между минимальным и максимальным значениями связевого момента сравнительно с его значением в случае чисто гетерополярной связи $\mu_{\text{гетеропол}}$, считают, что среднее из μ_{\max} и μ_{\min} должно быть близко к истинному значению связевого момента.

Для хлорида и бромида бериллия Улих и Неспиталь [266] из измерений в бензольном растворе дают для момента значение около нуля. Более точное их определение было невозможно ввиду очень малой растворимости этих солей в бензоле (несколько миллиграммов на 20 г бензола).

6. Галогениды элементов I группы

Дипольные моменты некоторых галогенидов щелочных металлов были определены по методу молекулярного луча Шефферсом [274] и позднее Родебушем, Мирреем и Викслером [275], в расчеты которых затем были внесены поправки Фразером и Хегнисом [276]. Подробное описание метода дано Шефферсом [277] сравнительно недавно. Точность произведенных измерений не особенно высока. Однако моменты у всех приведенных в табл. 1 соединений этой группы (сюда же можно отнести и соль одновалентного таллия, помещенную вместе с элементами третьей группы) настолько значительны, что ошибка в 10% не имеет принципиального значения.

В кристаллическом состоянии эти соли, как известно, образуют типичные ионные решетки. Максвелл, Гендрикс и Мозли [278] измерили методом дифракции электронов при 1200° междуядерные расстояния в парах галогенидов щелочных металлов. Их результаты сопоставлены с расстояниями ядер в решетке в табл. 29.

Таблица 29

Межядерные расстояния в Å

| Соединение | В решетке | В парах | Соединение | В решетке | В парах |
|----------------|-----------|---------|----------------|-----------|---------|
| NaCl | 2.81 | 2.51 | RbCl | 3.27 | 2.89 |
| NaBr | 2.98 | 2.64 | RbBr | 3.42 | 3.06 |
| NaJ | 3.23 | 2.90 | RbJ | 3.66 | 3.26 |
| KCl | 3.14 | 2.79 | CsCl | 3.55 | 3.06 |
| KBr | 3.29 | 2.94 | CsBr | 3.71 | 3.14 |
| KJ | 3.53 | 3.23 | CsJ | 3.95 | 3.41 |

В парах у всех молекул ядра сближены больше, чем в кристаллической решетке, на 10—15%. Зная межядерные расстояния, подсчитаем условно значение дипольного момента для случая чистой гетерополярной связи и сравним его с наблюденными значениями (табл. 30). При подсчете заряд электрона e по Слетеру [279] и Леби и Гопперу [280] принят равным $4.80 \cdot 10^{-10}$ CGSE.

Таблица 30

| Соединение | μ_H | Наблюденный момент | | $\mu_{\text{набл}} : \mu_H$ |
|----------------|---------|--------------------|---------|-----------------------------|
| | | Родебуш | Шефферс | |
| KCl | 13.39 | 8.00 | 6.3 | 0.60 |
| KBr | 14.11 | 9.07 | — | 0.64 |
| KJ | 15.50 | 9.24 | 6.8 | 0.60 |
| RbBr | 14.69 | 10 | — | 0.69 |
| CsCl | 14.69 | 10 | — | 0.69 |
| CsJ | 16.37 | 10.2 | — | 0.62 |
| NaJ | 13.92 | — | 4.9 | — |

Из отношения наблюденного момента к рассчитанному видно, что в парах вес ионного состояния даже у галогенидов щелочных металлов достигает лишь 60—70% (ср. Смайс [281].)

Д. СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

Из солей кислородсодержащих кислот дипольный момент измерен всего лишь для двух соединений, растворимых в бензоле, а именно: хлорино-кислых серебра и лития. Для серебряной соли Вильямса и Альгейер [37] получили значение момента $\mu = 4.7 D$, а по Мэлон и Фергюсону [243] — для литиевой соли $\mu = 7.8 D$. Однако, по Гиллю [282], $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, можно ли, поэтому, приписать полученные значения моментов к чистым солям, остается не ясным.

После рассмотрения всего материала, относящегося к табл. 1, приходим к следующему заключению.

1. Дипольные моменты измерены для сравнительно очень небольшого числа неорганических соединений.

2. Выбор веществ для измерения дипольного момента лимитируется в значительной степени не задачами, диктуемыми систематическим исследованием, а свойствами, требуемыми от испытуемого вещества применявшимися в настоящее время методами определения.

3. Атомная поляризация в случае неорганических соединений в общей поляризации играет гораздо большую роль, чем то имеет место в органических соединениях. Для иллюстрации этого привожу табл. 31, составленную по данным цитированных ранее авторов (а также Рамасвами [283]).

Таблица 31
Атомная поляризация

| Соединения углерода | P , см 3 | P_E , см 3 | P_A , см 3 | $P_A : P_E$ | Неорганические соединения | P , см 3 | P_E , см 3 | P_A , см 3 | $P_A : P_E$ | $P_A : P_E$ |
|--------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|---------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| CH_4 | 6.53 | 6.45 | 0.08 | 0.092 | H_2 | 2.05 | 2.035 | 0.015 | 0.007 | |
| C_2H_6 | 11.16 | 11.07 | 0.09 | 0.008 | O_2 | 3.96 | 3.96 | 0.0 | 0.0 | |
| C_3H_8 | 16.04 | 15.73 | 0.31 | 0.018 | N_2 | 4.39 | 4.39 | 0.0 | 0.0 | |
| $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ | 20.65 | 20.20 | 0.45 | 0.022 | SiH_4 | 13.74 | 11.96 | 1.78 | 0.15 | |
| изо- C_4H_{10} | 20.88 | 20.18 | 0.70 | 0.835 | Si_2H_6 | 28.10 | 23.72 | 4.38 | 0.19 | |
| C_2H_4 | 10.73 | 10.34 | 0.39 | 0.038 | B_2H_6 | 14.46 | 12.90 | 1.56 | 0.126 | |
| C_5H_6 | 15.90 | 15.23 | 0.67 | 0.044 | N_2O | 7.77 | 7.36 | 0.41 | 0.056 | |
| C_3H_4 | 15.85 | 15.13 | 0.72 | 0.048 | NO | 4.31 | 4.30 | 0.01 | 0.002 | |
| $\alpha\text{-C}_1\text{H}_8$ | 21.48 | 19.74 | 1.74 | 0.088 | BF_3 | 8.90 | 6.09 | 2.81 | 0.46 | |
| $\beta\text{-C}_1\text{H}_8$ | 21.41 | 19.85 | 1.56 | 0.079 | NF_3 | 9.17 | 7.08 | 2.39 | 0.30 | |
| изо- C_4H_8 | 20.91 | 19.85 | 1.06 | 0.053 | SiF_4 | 13.84 | 8.38 | 5.46 | 0.652 | |
| C_9H_2 | 9.85 | 8.58 | 1.27 | 0.148 | SF_6 | 15.71 | 11.31 | 4.3 | 0.377 | |
| C_3H_4 | 15.58 | 14.01 | 1.57 | 0.112 | SeF_6 | 18.5 | 13.4 | 5.1 | 0.380 | |
| CF_4 | 10.15 | 7.29 | 2.86 | 0.392 | TeF_6 | 22.7 | 15.0 | 7.7 | 0.512 | |
| CO | 4.98 | 4.89 | 0.0 | 0.018 | HgCl_2 | 29.24 | 22.86 | 6.38 | 0.274 | |
| CO_2 | 7.35 | 6.54 | 0.81 | 0.124 | HgBr_2 | 36.45 | 29.26 | 7.17 | 0.245 | |
| $(\text{CN})_2$ | 20.20 | 11.86 | 8.34 | 0.703 | HgJ_2 | 48.27 | 41.57 | 6.70 | 0.160 | |
| | | | | | PF_5 | 15.4 | 9.2 | 6.2 | 0.675 | |
| | | | | | GeCl_4 | 37.12 | 30.59 | 6.53 | 0.213 | |
| | | | | | OsO_4 | 20.6 | 16.6 | 4.5 | 0.279 | |

В этой таблице сгруппированы вещества, дипольный момент которых равен нулю или очень невелик. У таких соединений ориентационной поляризацией можно пренебречь и считать, что полная поляризация составляется лишь из электронной и атомной поляризаций. Атомная же поляризация стоит в прямой зависимости от характера связей в молекуле: чем больше связей ионного типа, тем больше смещение заряженных частиц под воздействием внешнего электрического поля, тем больше атомная поляризация. Напротив, электронная поляризация мало зависит

от характера связей. В приведенных органических соединениях атомная поляризация составляет от 1 до 10% электронной. У ацетиlena и угольного ангидрида атомная поляризация выше, именно, 15 и 12%, соответственно. Но оба эти вещества показывают заметные кислые свойства. Резко выделяются в этом отношении четырехфтористый углерод и дициан. У первого атомная поляризация составляет около 40, а у последнего она достигает 70% электронной поляризации. Вообще, можно сказать, что в органических соединениях, где преобладает ковалентный тип связи, превалирующее значение в поляризации имеют перманентные диполи, а следовательно, ориентационная и электронная части поляризации; атомная же поляризация играет подчиненную роль. Поэтому (как уже было сказано) очень нередко при расчете дипольного момента по оптическому методу ею или просто пренебрегают или принимают в 5—15% электронной поляризации, или, наконец, считают за электронную поляризацию значение молярной рефракции для линии D натрия, полагая, что этим приемом элиминируется недоучет влияния атомной поляризации.

Как видно из табл. 31, в неорганических соединениях, не имеющих даже результирующего перманентного момента, исчезающее малое значение атомной поляризации мы имеем лишь у простых веществ и у окиси азота. Во всех остальных приведенных примерах атомная поляризация играет заметную роль и варирует в процентном выражении от соединения к соединению в широких пределах. Поэтому здесь ею не только нельзя пренебречь, но, напротив, нужно искать путей к ее опытному определению у каждого соединения.

Е. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Если не велико число изученных в этом отношении соединений первого порядка, то дипольным измерениям в области комплексных соединений посвящено весьма ограниченное число работ. Прежде всего назову работы К. А. Иензена [284]. Этот исследователь измерил дипольные моменты большого числа комплексных соединений двухвалентной платины (и палладия) с диалкил-сульфидами (и селенидами) общей формулы $[(\text{alc}_2\text{S})_2\text{PtX}_2]$ цис- и транс-конфигурации (см. табл. 32) и показал, что считавшиеся раньше за цис-форму α -соединения, получающиеся при действии эквивалентного количества тио-(селено)-эфиров на хлорплатинит (хлоропалладит), в действительности являются транс-соединениями, а β -соединения, получающиеся при действии избытка тиоэфира, наоборот, имеют цис-строение. Отличный от нуля момент для транс-соединений объясняется тем, что при плоскостном размещении четырех направлений координационных связей алкильные цепи не лежат в этой плоскости, а обращены по отношению к ней в одну и ту же сторону, причем для серы получается валентный угол в 110° , что не стоит в противоречии с данными, полученными при исследовании простых молекул, содержащих сульфидную серу.

Соединения типа $[\text{PtX}_2(\text{R}_2\text{S})_2]$, вообще говоря, могут быть получены в двух модификациях. Но есть несколько интересных исключений, когда способна к существованию только одна форма. Сюда относятся $[\text{PtCl}_2(i-\text{Pr}_2\text{S})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{sec. Bu}_2\text{S})_2]$ и $[\text{PdCl}_2(\text{Ae}_2\text{S})_2]$.

По величине дипольного момента все они, несомненно, обладают транс-строением. Для дibenзилсульфида также известны комплексные соединения лишь в одной форме. В то время как $[\text{PtJ}_2(\text{Bz}_2\text{S})_2]$ обладает транс-строением, $[\text{PtBr}_2(\text{Bz}_2\text{S})_2]$ и $[\text{PtCl}_2(\text{Bz}_2\text{S})_2]$ принадлежат к циспроизвольным. Точно так же бис-нитратодиэтилсульфидоплатина $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{Ae}_2\text{S})_2]$ известна лишь как модификация цис-ряда. Небезинтересно отметить, что динитрито- и динитратодитиоэфирные соединения цис-ряда пока-

Таблица 32

Дипольные моменты тиоэфирных комплексов двухвалентной платины

| Состав | $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. | Состав | $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. |
|--|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| α -[PtCl ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 2.41 | β -[PtCl ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 9.5 |
| α -[PtCl ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 2.35 | β -[PtCl ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 9.0 |
| α -[PtCl ₂ (<i>i</i> -Pr ₂ S) ₂] | 2.39 | — | — |
| α -[PtCl ₂ (Bu ₂ S) ₂] | 2.35 | β -[PtCl ₂ (Bu ₂ S) ₂] | 9.2 |
| α -[PtCl ₂ (<i>i</i> -Bu ₂ S) ₂] | 2.41 | β -[PtCl ₂ (<i>i</i> -Bu ₂ S) ₂] | 9.0 |
| α -[PtCl ₂ (sec. Bu ₂ S) ₂] | 2.39 | — | — |
| — | — | β -[PtCl ₂ (Bz ₂ S) ₂] | 7.8 |
| α -[PtCl ₂ (Ae ₂ Se) ₂] | 2.41 | β -[PtCl ₂ (Ae ₂ Se) ₂] | 9.4 |
| α -[PdCl ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 2.19 | — | — |
| α -[PtBr ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 2.26 | β -[PtBr ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 8.9 |
| α -[PtBr ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 2.32 | — | — |
| — | — | β -[PtBr ₂ (Bz ₂ S) ₂] | 8.7 |
| α -[PtBr ₂ (Bu ₂ S) ₂] | 2.19 | — | — |
| α -[PtJ ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 2.41 | — | — |
| α -[PtJ ₂ (Bu ₂ S) ₂] | 2.18 | — | — |
| α -[PtJ ₂ (Bz ₂ S) ₂] | 2.37 | — | — |
| α -[Pt(NO ₂) ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 2.48 | β -[Pt(NO ₂) ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 13.1 |
| α -[Pt(NO ₂) ₂ (<i>i</i> -Bu ₂ S) ₂] | 2.51 | β -[Pt(NO ₂) ₂ (<i>i</i> -Bu ₂ S) ₂] | 13.7 |
| — | — | β -[Pt(NO ₃) ₂ (Ae ₂ S) ₂] | 13.7 |
| α -[Pt(NO ₃) ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 3.93 | β -[Pt(NO ₃) ₂ (Pr ₂ S) ₂] | 11.9 |
| — | — | (C ₄ H ₉) ₂ S | 1.56 |

Ae—C₂H₅; Pr—*n*-C₃H₇; *i*=Pr—изопропил; Bu—*n*-C₄H₉; *i*-Bu—изобутил; sec. Bu—вторичный бутил; Bz—C₆H₅·CH₂.

зывают максимальное из до сих пор наблюденных значений дипольного момента. Однако нельзя считать вполне исключенным и то, что столь высокие значения электрических моментов получаются при расчете благодаря неполному исключению атомной поляризации.

С целью окончательного подтверждения плоскостной структуры комплексных соединений с центральным атомом, имеющим координационное число 4, постулированной Вернером и доказанной для некоторых соединений рентгенографическим исследованием их пространственной кристаллической решетки,¹ Иензен [284] предпринял большое исследование дипольных моментов фосфиновых, арсиновых и стибиновых комплексных соединений двухвалентных комплексообразователей. Многие из синтезированных соединений этого класса оказались все же трудно растворимыми в бездипольных растворителях, в частности, в бензоле. Однако для большего их числа можно было провести необходимые измерения. Полученные результаты приведены в табл. 33. Оказалось, что и в этом классе представители цис-ряда показывают высокий дипольный момент, в то время как

¹ Подробный разбор структур и литературные ссылки см. [285] (стр. 145—147, 152, 172—175 и 187).

дипольный момент транс-соединений почти не отличается от нуля, за исключением ди-(триэтилфосфино)-ди-нитратплатины, у которой $\mu = 2.75$ дебая.

Таблица 33

Дипольные моменты фосфиновых комплексов двухвалентной платины
и их аналогов

| | μ | | μ |
|--|-------|---|-------|
| α -[Pt Br ₂ (Ae ₃ P) ₂] | ~0 | β -[PtCl ₂ (Ae ₃ P) ₂] | 10.7 |
| α -[Pt J ₂ (Ae ₃ P) ₂] | ~0 | β -[PtBr ₂ (Ae ₃ P) ₂] | 11.2 |
| α -[Pt(NO ₂) ₂ (Ae ₃ P) ₂] | ~0 | β -[PtJ ₂ (Ae ₃ P) ₂] | 8.2 |
| α -[Pt(NO ₃) ₂ (Ae ₃ P) ₂] | 2.75 | — | — |
| α -[Pt Cl ₂ (Pr ₃ P) ₂] | ~0 | β -[PtCl ₂ (Pr ₃ P) ₂] | 11.5 |
| α -[Pt Cl ₂ (Bu ₃ P) ₂] | ~0 | β -[PtCl ₂ (Bu ₃ P) ₂] | 11.5 |
| α -[Pt Cl ₂ (Ae ₂ PhP) ₂] | ~0 | — | — |
| α -[Pt Cl ₂ (Ae ₃ As) ₂] | ~0 | β -[PtCl ₂ (Ae ₃ As) ₂] | 10.5 |
| α -[Pt Cl ₂ (Bu ₃ As) ₂] | ~0 | — | — |
| α -[Pt J ₂ (Ae ₃ Sb) ₂] | ~0 | β -[PtCl ₂ (Ae ₃ Sb) ₂] | 9.2 |
| α -[Pt(NO ₂) ₂ (Ae ₃ Sb) ₂] | ~0 | — | — |
| | | $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ | |

Дипольные измерения подтверждают давно доказанный Черняевым [286] чисто химическим путем факт, что нитрогруппа в комплексах связана с атомом платины через азот, а не через кислород. Высокий же момент динитрато-ди-(триэтилфосфино)-платины совершенно понятен, так как нитратогруппа связана с платиновым атомом через кислород, а связь N—O не лежит в плоскости четырех заместителей координационных мест благодаря валентному углу кислорода. Последнее совершенно несомненно после электронографического исследования HNO₃, проведенного Максвеллом и Мосли [212].

Иензеном же [287] измерены дипольные моменты бисхлоробензонитрилоплатины β -[PtCl₂(C₆H₅CN)₂] и бисхлорофенилкарбилиминоплатины β -[PtCl₂(C₆H₅NCl)₂]; оба момента оказались равными 12.5 D; следовательно, оба структурных изомера имеют цис-строение. Точно такое же цис-строение имеет β -[PtCl₂(Ph₂S)₂], поскольку его дипольный момент $\mu = 5.5$ D. Наконец, цис-изомером оказалось и диэтилтеллуридное производное [PtCl₂(Ae₂Te)₂] с дипольным моментом $\mu = 6.0 \pm 0.5$ D.

Дипольные моменты некоторых сульфидных, фосфиновых и арсиновых производных палладия были измерены Манном и Пюрди (288):

| | |
|--|----------------|
| [PdCl ₂ (Ae ₂ S) ₂] | $\mu = 2.27$ D |
| [PdCl ₂ (Ae ₃ P) ₂] | 1.05 » |
| [PdCl ₂ (Ae ₃ As) ₂] | 1.04 » |

Паулинг [289] показал, что в случае взаимодействия s-, p- и одного d-электронов не может образоваться более четырех линейных связей, причем все они лежат в одной плоскости и, расходясь от центрального атома, направлены к вершинам квадрата. Этот вид гибридизации целиком соответствует вернеровской теории. С целью экспериментальной проверки этого положения Кевель и Сегден [290] предприняли измерения дипольных моментов диамагнитных R₁, R₂-глиоксиминов никеля, исходя из того,

что в случае плоскостного расположения связей¹ большая симметрия молекулы должна привести к малому дипольному моменту не только транс-, но и цис-изомера. Полученные названными авторами результаты приведены в табл. 34.

Таблица 34

Дипольные моменты глиоксиминов никеля

| Глиоксимины, образующие комплексную молекулу R ₁ — C — C — R ₂ HO — N — N — OH | | $\mu \times 10^{18}$ | |
|--|--------------------|----------------------|----------------|
| R ₁ | R ₂ | α -форма | β -форма |
| Метил | n-пропил | 1.4 | 1.5 |
| Метил | n-бутил | 1.3 | 1.3 |
| Бензил | метил | 1.9 | 1.6 |
| p-хлорфенил | n-бутил | 1.8 | — (нераст.) |

Действительно, моменты оказались невысокими для обеих форм. Однако Иензен [292] считает, что на самом деле они еще меньше, так как Кевель и Сегден не учли атомной поляризации. Иензен [293] измерил моменты нескольких фосфиновых комплексов никеля и получил следующие результаты:

$$\begin{array}{lll} 1. [\text{NiCl}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2] & \mu = \sim 0; & 3. [\text{NiBr}_2(\text{Ae}_3\text{P})_2] & \mu = \sim 0; \\ 2. [\text{NiCl}_2(\text{Ae}_3\text{P})_2] & \mu = \sim 0; & 4. [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{Ae}_3\text{P})_2] & \mu = 8.85. \end{array}$$

Помимо величины дипольных моментов первые три соединения резко отличались от четвертого и по цвету, а именно: последнее было зеленое, тогда как первые три — яркорасные. Кроме никелевых комплексов Иензен [293] измерил дипольный момент фосфинового производного кобальта $[\text{CoCl}_2(\text{Ae}_3\text{P})_2]$. Это темносинее соединение оказалось менее устойчивым, чем никелевые комплексы,² и показало для дипольного момента значение $\mu = 8.7 D$. Попытка получить подобные же комплексные соединения с другими двухвалентными центральными атомами не удалась; при реакции с двухвалентной медью получается купрапроизводное, а Fe^{++} , Mn^{++} и Cr^{++} с фосфинами комплексов не дают.

Что касается диамминов, то среди огромного числа известных представителей этого класса комплексных соединений Иензену [293] не удалось найти ни одного настолько растворимого в бездипольной среде, например, в бензоле, чтобы можно было осуществить необходимые измерения для расчета дипольного момента. Наибольшую растворимость в бензоле показала дипиридинодихлороплатина. Однако разница в диэлектрической постоянной раствора и чистого бензола $\Delta\epsilon$ была меньше 0.001 при молярной доле растворенного вещества $f_2 = 0.00129$. При такой разнице о точном расчете дипольного момента, конечно, нельзя и говорить. Однако, если

¹ Плоскостная структура диметил- и метилэтилглиоксиминов никеля доказана рентгенографически Милон [291].

² По сообщению Милон [294] зеленые комплексные соединения никеля с α -фенилглиоксимом и α -толилглиоксимом при рентгеновском исследовании оказались аморфными и тоже неустойчивыми.

условно принять $\mu = 9$ (т. е. допустить, что имеем цис-форму), то разница $\Delta\epsilon$ должна была бы быть порядка 0.0130, что далеко выходит из пределов ошибок опыта. Отсюда можно заключить, что дихлородиридиноплатина обладает малым дипольным моментом и действительно является трансизомером, как то и было принято Вернером.

Добавим еще, что Буровой, Гибсон, Гемпсон и Пьюэл [295] определили в растворе CCl_4 дипольный момент $Au_2(C_2H_5)_4Br_2$ и $Au_4(C_3H_7)_8(CN)_4$ и нашли $\mu_1 = 1.32$ и $\mu_2 = 1.47 D$, соответственно, а в одной из работ Манна и Пюрди [296] указано, что Финн измерил в бензольном растворе дипольный момент $[(n-C_4H_9)_3As \cdot CuJ]$ и нашел его равным $1.60 D$.

Наконец, упомяну о результатах измерения дипольных моментов двух карбонильных соединений. Электрический момент $Fe(CO)_5$ был измерен Бергманом и Энгелем [245] и оказался равным $0.64 D$, тогда как момент $Ni(CO)_4$, измеренный Сеттоном, Нью и Бентли [297], равняется нулю. Строение последней молекулы обследовано электронографически Броквеем и Кросом [298]. Молекула оказалась тетраэдрической с расстоянием $Ni-C = 1.82 \pm 0.03$ и $C-O = 1.15 + 0.02 \text{ \AA}$.

Изложенным исчерпываются все известные мне дипольные измерения в отношении комплексных соединений. Рассматривая их все вместе, опять нельзя не притти к заключению, что выбор веществ для измерения дипольного момента диктуется не задачами систематического изучения, а способностью вещества растворяться в подходящем растворителе. Причину относительно малого количества работ по измерению дипольных моментов комплексных соединений платиновых металлов можно видеть в том, что лишь очень немногие из последних обладают свойствами, позволяющими определить их дипольный момент общепринятыми методами.

Помимо того комплексные соединения при переходе в раствор весьма нередко подвергаются тем или иным превращениям, протекающим с различными скоростями. К числу таких превращений можно отнести: изомеризацию, окисление — восстановление, гидролиз, гидратацию и пр. Поэтому судить о характере связи между элементами молекулы вещества в твердом состоянии по свойствам вещества в растворе не всегда возможно. Если в растворе комплексная молекула нередко претерпевает существенные изменения, то для молекулы первого порядка в этом отношении открываются еще дополнительные возможности в виде сольватации, комплексообразования и т. д. И действительно, хорошо известно, что дипольный момент одного и того же вещества, вычисленный по измерениям растворов в разных растворителях, вообще говоря, не одинаков. В очень многих случаях для органических соединений эта разница или близка к нулю или мала и несущественна. Но в отдельных случаях она настолько велика, что не может не обратить на себя внимание. Еще большую разницу показывают иногда результаты измерений в парах и в растворе. В дополнение к сказанному ранее приведу несколько примеров.

Как уже было изложено выше, Брауне и Линке показали, что молекулы галогенидов ртути в парах построены линейно и не обладают результирующим дипольным моментом. В том же 1935 г. Керрен и Венцке [299] определили дипольный момент этих же галогенидов в диоксане и пришли к следующим результатам:

$$HgCl_2 \quad \mu = 1.29 D$$

$$HgBr_2 \quad \mu = 1.06 \quad »$$

$$HgI_2 \quad \mu = 0.58 \quad »$$

Еще ранее Белл [300] вычислил из растворимостей этих же соединений в различных полярных растворителях с небольшой диэлектрической

постоянной дипольные моменты и нашел для галогенидов ртути следующие значения:

$$\text{HgCl}_2 \quad \mu = 4.0 \text{ } D$$

$$\text{HgBr}_2 \quad \mu = 5.7 \text{ } "$$

$$\text{HgJ}_2 \quad \mu = 6.6 \text{ } "$$

И по тенденции изменения при переходе от одной соли к другой, и по порядку величины, а также и по методу расчета последние значения едва ли можно признать вполне точными. Цитируя Керрена и Венцке, нужно сказать, что «силы между растворенным веществом и растворителем — столь сложной природы, что в настоящее время количественные отношения между ними и дипольными моментами еще не известны». Нельзя считать теоретически решенной еще гораздо более простую задачу о связи между ДК и дипольным моментом чистой полярной жидкости. Здесь уместно будет упомянуть об эмпирической формуле для этого соотношения, предложенной Сыркиным [301], дающей для большого числа органических жидкостей очень хорошее совпадение с опытом. Однако нельзя отрицать, что молекула того или иного вещества, находясь в окружении молекул растворителя, имеет характер связей не вполне тот, который присущ ей в окружении подобных ей молекул. Напомню, что подобные же отношения мы видели при хлористом иодиде, при галогеноводородах, при воде и при треххлористом боре.

Таких примеров можно дать очень много. Приведу еще лишь несколько.

Тригалогениды фосфора, мышьяка и сурьмы дают устойчивые в растворе комплексы с диоксаном [248], выделенные и в кристаллическом состоянии. Особенность диоксана, заключающаяся в том, что он, имея в своем составе два эфирных кислородных атома, способных к отдаче по паре электронов для образования донорно-акцепторной связи, в то же время обладает нулевым дипольным моментом, позволила определить из измерений на диоксановых растворах электрический момент ряда диоксанатов галогенидов (см. табл. 19 и 20). Подобный же устойчивый комплекс с диоксаном дает четыреххлористое олово [267], а четыреххлористый титан такого комплекса не образует. Улих и Неспиталь [266] измерили дипольные моменты этератов хлористого и бромистого бериллия $\text{BeX}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и нашли их равными 5.60 и 6.38 D , соответственно. Ими же измерен электрический момент целого ряда подобных комплексов хлористого и бромистого алюминия (табл. 35).

Таблица 35

Дипольные моменты комплексов галогенидов алюминия¹

| Состав | μ | μ_A | $\mu - \mu_A$ |
|---|-------|---------|---------------|
| $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 6.54 | 1.14 | 5.40 |
| $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | 6.86 | 1.33 | 5.53 |
| $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | 9.05 | 3.89 | 5.16 |
| $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ | 8.92 | 3.22 | 5.70 |
| $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ | 8.72 | 3.13 | 5.59 |
| $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ | 5.14 | 0.93 | 4.21 |
| $\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 6.43 | 1.14 | 5.29 |
| $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | 9.13 | 3.89 | 5.24 |

¹ Обозначения, см табл. 26.

Шека [302] продолжил эту работу, определил дипольные моменты комплексных соединений с орто- и пара-хлорнитробензолом, анизолом, орто- и пара-нитротолуолом и AlBr_3 с бензофеноном, орто- и пара-нитротолуолом, анизолом, дифениловым эфиром, дифениламином и орто-хлорнитробензолом и показал, что разность между μ и μ_A в этих случаях почти постоянна и для комплексов AlCl_3 в среднем равна $5.3 D$, а для комплексов AlBr_3 — $5.35 D$.

Бромистый алюминий, по определениям Плотникова, Шека и Янкелевича [303], в расплавленном состоянии и в растворах в броме и сероуглероде ведет себя как неполярное вещество. Эти наблюдения вполне согласуются с более ранними измерениями Неспитала [254]. Однако тот же бромистый алюминий в бензольном растворе дает значение для $\mu = 5.03 D$ вследствие образования комплексного соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, которое в настоящее время выделено и в твердом виде. Подобные же комплексы с высокими значениями дипольного момента были получены Улихом и Гейне [304] и для хлористого галлия.

Все эти и многие другие факты заставляют сделать вывод, что изучение электрических свойств комплексного соединения целесообразно вести в том его агрегатном состоянии, в котором состав его строго определен и известен, а характер связей наиболее резко выражен. Я имею в виду твердое кристаллическое состояние. Особенные свойства кристаллической структуры Фохт [305] характеризовал более 30 лет назад следующим образом:

«В кристаллах могут обнаружиться целые области явлений, которые у других тел совершенно отсутствуют, причем некоторые области, весьма разнообразно и изящно проявляющиеся в кристаллах, выступают у других тел лишь в унылых, монотонных средних значениях. Ни в каком другом разделе гармония физических закономерностей не звучит в столь полных и богатых аккордах, как в кристаллофизике».

Эта характеристика кристаллического состояния не утратила своего значения и в настоящее время.

Величиной, определяющей электрические свойства диэлектрика, является, как известно, индуктивная способность, измеряемая диэлектрической постоянной. Экспериментальное ее определение для комплексных соединений в кристаллическом состоянии должно быть положено в основу для вычисления атомной поляризации, так как в кристаллах, за редким исключением, ориентационная поляризация отсутствует. Знание же числового значения атомной поляризации для решения вопроса о характере связей в кристалле не менее важно, чем знание значений связевых моментов. То, что уже сделано в этом направлении в отношении неорганических соединений первого порядка, составит предмет следующего обзора.

Поступило в редакцию

28 мая 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Hampson, R. I. B. Marsden. Trans. Faraday Soc. **30**, Part 9, I—LXXXVI (приложение) (1934).
2. P. Devye, H. Sack. Constantes diélectriques. Moments électriques. Tables annuelles de constantes et données numériques, Vol. XI Chapitre 22 (1937).
3. Ч. Ф. Смайс. Диэлектрическая постоянная и структура молекул. М. (1937).
4. H. S. Watson, G. Gundurao, K. L. Ramaswamy. Proc. Roy. Soc. A **132**, 569—585 (1931).
5. M. Cuthbertson. Proc. Roy. Soc. A **97**, 152 (1920).
6. Scheel. Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 207 (1908).

7. Sierstema. Verslag. acad. Wetensch. Amsterdam **21**, 866 (1912).
8. A. B. Bryant. Physic. Rev. **34**, 615—617 (1929).
9. M. Wolfke u. H. Kamerling-Onnes. C. I, 474 (1925); Koningl. Akad. van Wetensch. Amsterdam **33**, 696—700 (1924).
10. M. Wolfke, Keesom. C. I, 1627 (1928); Koningl. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 1209—17 (1927); Com. Phys. Lab. Univ. Leyden A n° **192**, 3 (1929); Tables annuelles des constantes, Vol. VIII, p. 353; IX, 296; C. 1928, I, 1627; C. 1929, II 2863.
11. J. C. McLennan, R. C. Jacobsen, J. O. Wilhelm. Trans. Roy. Soc. Canad. **24**, 37 (1930); Ch. Abstr. **25**, 2340 (1931).
12. R. J. Clark. Proc. Roy. Soc. A. **124**, 689—698 (1929).
13. G. Breit, H. Kamerling-Onnes. Koningl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisken Natk. Afd. **33**, 705—708 (1924); C. I, 474 (1925); Landolt-Börnstein, I. Доп. том 572 (1927).
14. M. Wolfke, H. Kamerling-Onnes. Ibid. **33**, 701—704 (1924).
15. Waclaw Werner, W. H. Keesom. C. r. Sc. Soc. Polon. Phys. **6**, 1 (1926); Tables annuelles des constantes, vol. VIII, p. 353.
16. R. Guillemin. J. physique et Radium [8], I, 29—33 (1940); Rev. Sci. **77**, 575 (1939); C. (1940), II, 1839.
17. H. S. Watson, G. Gundu Rao, K. L. Ramaswamy. Proc. Roy. Soc. A. **143**, 558—588 (1934).
18. C. T. Zahm. Physic. Rev. **27**, 455 (1926).
19. Fr. G. Keyes, John L. Onley. Chem. Reviews **19**, 195—212 (1936).
20. L. Ebert, W. H. Keesom. Koningl. Akad. Wetensch. Amsterdam. Wisken Natk afd **35**, 875—879 (1926); C. (1927), I, 1129, T. an. VIII.
21. R. Guillemin. C. r. **207**, 393—395 (1938); C. (1938), II, 4212.
22. Clarence E. Bennett. Phys. Rev. **58**, 263—266 (1940).
23. Hasenöhrl. Versl. Ak. Amsterdam **8**, 137 (1900); Landolt-Börnstein, II, 1042.
24. Fleming, Deward. Proc. Roy. Soc. **60**, 358 (1896); **61**, 299, 316, 358 (1897).
25. W. Werner, W. H. Keesom. Koningl. Ak. van Wetensch. Amsterdam **35**, 18—25 (1926); C. (1926) II, 168.
26. Eizo Kanda. Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 473—479 (1937).
27. K. Fr. Luft. Zs. f. Physik **82**, 767—82 (1933).
28. A. Bramley. Journ. Franklin Inst. **202**, 23 (1926); **210**, 321 (1930).
29. Schlundt. Journ. physic. Chem. **5**, 157, 503 (1901).
30. W. Schmidt. Ann. d. Phys. [4] **9**, 919 (1902); **11**, 114 (1903).
31. P. Walden. Zs. physik. Chem. **70**, 569, (1910).
32. Annie Anderson. Proc. physic. Soc. London. **40**, 62 (1928).
33. Dobieslaw Doborziński. Bull. int. acad. Polon. Sci. Lettr. (A) (1930), 97—111; Zs. Physik **66**, 657—668 (1930).
34. T. E. Thorpe. Proc. Roy. Soc. A **24**, 383 (1876); Journ. Ch. Soc. **37**, 141, 327 (1880).
35. L. W. Andrews, H. A. Carlton. Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 688 (1907).
36. A. Jagielski. Bull. int. Acad. Polon. sci. Lettr. (A) (1932), 327—335; C. (1933) II, 508.
37. John Warren Williams, Rud. J. Allgeier. Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 2416—2422 (1927).
38. J. W. Williams. Physik. Zs. **29**, 474—481 (1928).
39. J. W. Williams, E. F. Ogg. Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 94—101 (1928).
40. Horst Müller, H. Sack. Physik. Zs. **31**, 815—822 (1930).
41. B. Васильев, Я. Сыркин и др. Nature, **135**, 71 (1935).
42. Linde. Wied. Ann. **56**, 546 (1895); Landolt-Börnstein, II (1923).
43. Coolidge. Wied. Ann. **69**, 125 (1899); Landolt-Börnstein, II, 1042 (1923).
44. Eversheim. Ann. Phys. [4], **13**, 492 (1904); Landolt-Börnstein, II, 1042 (1923).
45. Schaefer, Schlundt. J. physic. Chem. **13**, 669 (1909).
46. Zakrzewsky, Doborzinsky. Bull. int. acad. Polon. **300** (1930).
47. Th. M. Lowry, G. Jessop. Journ. Chem. Soc. (London) 782—792 (1930).
48. Landolt-Börnstein, II. Pogg. Ann. **46**, I, 537 (1839).
49. L. Boltzmann. Sitz. Akad. Wiss. Wien. **68**, II Abt., 81 (1873).
50. J. Curie. Ann. de Chim. et de Phys. [6], **17**, 385 (1889).
51. Z. Graetz, L. Fomm. Wied. Ann. **53**, 85 (1894).
52. L. Lombardi. Mem. Acc. sci. di Toronto [2]; **45** 171 (1895).
53. Rob. Fellinger. Ann. d. Phys. [4], **7**, 333—357 (1902).
54. W. M. Thornton. Phil. Mag. [6], **19**, 390—407 (1910).
55. Ewald Ficker. Ann. d. Phys. [4], **31**, 365—392 (1910).
56. Marcello Pirani. Diss. Landolt, II Berlin (1903).
57. Stefan Rosenthal. Zs. f. Physik. **66**, 652—656 (1930).
58. Howard. J. Curtis. Journ. chem. Physics, I, 160—165 (1933).
59. Römisch, Nowak. Wien. Ber. **7**, II Abt., 380 (1874).
60. Von Willer. Landolt-Börnsten. II, 1034 (1923).

61. G. Tammann, W. Boehme. Zs. anorg. allg. Chemie **197**, 1 (1931).
 62. Schlundt. Journ. physik. Chem. **8**, 122 (1904); Landolt, II 1034 (1923).
 63. Stanislaus Dobinsky. Zs. f. Physik **83**, 129—138 (1933).
 64. Caehn, Raydt. Ann. d. Phys. **30**, 777 (1909).
 65. Whitehead, Hackett. Proc. Physic. Soc. **51**, 173 (1939).
 66. L. G. Groves, A. E. Martin. Trans. Faraday Soc. **36**, 578 (1940).
 67. F. Peter. Zs. f. Physik. **15**, 358—368 (1923).
 68. Martens. Ann. d. Phys. **8**, 464 (1902).
 69. Gladston, Dale. Phil. Mag. [4], 18, 30 (1859); Pogg. Ann. **108**, 632 (1859); Landolt, II T, 925.
 70. C. Cuthbertson. Phil. Mag. **25**, 594 (1913).
 71. Damien. Ann. de l'école norm. sup. (2), **10**, 293 (1881); Journ. Physique **10**, 400 (1881). R. Abegg. Handb. d. anorg. Ch. III, S. 373 (1907).
 72. H. E. Watson, K. L. Ramaswamy. Proc. Roy. Soc. A **156**, 144—157 (1936).
 73. Д. К. Добросердов. Исследование о диэлектрической постоянной в связи с составом и строением, стр. 282, Казань (1908).
 74. G. Lewis, Ch. Ph. Smyth. Journ. Am. Chem. Soc. **61**, 3063—3066 (1939).
 75. W. Shand jr., R. A. Spurr. Journ. Am. Chem. Soc. **65**, 179—181 (1943).
 76. C. T. Zahn. Physic. Rev. **24**, 400—417 (1924).
 77. K. Bödeker. Zs. Physik. Chemie **36**, 305 (1901).
 78. F. Fairbrother. Journ. chem. Soc. (London) **43** (1932), 1541 (1913). Faraday Soc. **30**, 682 (1934).
 79. J. H. van Vleck. The theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford (1932).
 80. D. G. Bourgin. Physic. Rev. **32**, 237—249 (1928).
 81. Clive Cuthbertson, Maud Cuthbertson. Phil. Trans. Roy. Soc. **213** A, 1 (1913).
 82. H. Braune, Th. Asche. Z. f. Physik **14**, 18—26 (1931).
 83. E. K. Phylor, Williams. Physic. Rev. **49**, 215 (1936).
 84. L. Pauling. The Nature of the chemical bond. New York, p. 46 (1940).
 85. F. T. Wall. Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 801 (1940).
 86. М. Е. Дяткина. Ж. физ. химии **15**, 597—614 (1941).
 87. A. Eucken, E. Karwatt. Zs. physik. Chemie **112**, 467 (1924); Karwat. ibid. **112**, 486 (1924).
 88. Giauque, Wiebe. Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 101 (1928); 2193; **51**, 1441 (1929).
 89. L. Pauling. Physic. Rev. **36**, 430 (1930).
 90. Rich. M. Cone, G. H. Denison, J. D. Kemp. Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1278—1282 (1931).
 91. George Glockler, R. E. Peck. J. chem. Physics. **4**, 658—660 (1936).
 92. C. P. Smyth, C. S. Hitchcock. Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 1830—1840 (1933).
 93. Ruhemann, Simon. Z. f. physik. Chemie (B) **15**, 389 (1932).
 94. Natta. Mem. acad. Italia chim. **2**, 15 (1931).
 95. K. Fredenhagen, J. Dahmlow. Z. anorg. allg. Chemie **178**, 272—274 (1929).
 96. J. G. Kirkwood. Physik. Zs. **33**, 259—265 (1932).
 97. Cordonier, Guinchant. C. r. **185**, 1448 (1927).
 98. Fredenhagen, Maske. Z. physik. Chemie (B) **10**, 142 (1930).
 99. H. Braune, Th. Asche. Ibid. **14**, 18—26 (1931).
 100. H. E. Watson, K. L. Ramaswamy. Proc. Roy. Soc. A **156** A, 130—143 (1936).
 101. Otto Werner. Z. physik. Chemie (B) **4**, 371—392 (1929).
 102. H. Lütgert. Ibid. **14**, 27—30 (1931).
 103. K. Fredenhagen, J. Dahmlow. Z. anorg. allg. Chemie **179**, 77—88 (1929).
 104. Bredig. Z. angew. Chemie **35**, 456 (1923).
 105. G. E. Coates, J. E. Coates. Journ. Chem. Soc. 77—81, London (1944).
 106. Stuckert. Z. Elektrochemie **16**, 37 (1910).
 107. L. O. Brockway. Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 868 (1933).
 108. R. Wirl. Ann. d. Phys. **13**, 453 (1932).
 109. Mario Jona. Physik. Zs. **20**, 14—20 (1919).
 110. C. T. Zahn. Physic. Rev. **27**, 329 (1926).
 111. Wolf. Ann. d. Phys. **83**, 884 (1927).
 112. R. Sänger. Physik. Zs. **27**, 556 (1926); **28**, 455 (1927); **31**, 306 (1930); R. Sänger, O. Steiger. Helv. physic. Acta **1**, 369 (1928); **2**, 436, 441 (1929).
 113. Sänger, Steiger, Gächter. Ibid. **5**, 200 (1932).
 114. L. G. Groves, S. Sugden. Journ. Chem. Soc. (London) 971—974, (1935).
 115. J. D. Stranathan. Phys. Rev. **48**, 538—544 (1935).

116. J. W. Williams. Physik. Zs. **29**, 204 (1928).
 117. O. Hassel, A. H. Uhl. Zs. Physik. Chem. (B) **8**, 187—206 (1930).
 118. E. P. Linton, O. Maas. Canad. Journ. Res. **7**, 81—85 (1932).
 119. Ken-ichi Higashii. Bull. Inst. Phys. chem. Research (Tokyo) **12**, 22—34 (1933).
 120. H. Müller. Physik. Zs. **35**, 1009 (1934).
 121. Heisenberg. Z. f. Physik **26**, 196—201 (1924).
 122. Hund. Ibid., **31**, 81—106 (1925); **32**, 1 (1925).
 123. A. Eucken, L. Meyer. Physik. Zs. **30**, 397—402 (1929).
 124. R. T. Lattey, O. Gatty, W. G. Davies. Phil. Mag. [7], **12**, 1019—1025 (1931).
 125. Smale. Wied. Ann. **57**, 215 (1897); **60**, 625 (1897).
 126. W. Heim. C. r. Soc. Suisse de Phys. (1925).
 127. Allen Astin. Phys. Rev. **34**, 300—309 (1929).
 128. R. Fürth. Zs. f. Physik **44**, 256—260 (1927).
 129. Шереметинская. ЖРФХО, физ. ч., **59**, 499—503 (1927).
 130. A. C. Cuthbertson, O. Maas. Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 483—489 (1930).
 131. J. Wyman jr. Phys. Rev. **35**, 623 (1930).
 132. E. P. Linton, O. Maas. Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 1863—1865 (1932).
 133. Rukop. Dies. Greifswald 1911, Landolt-Börnstein, II, стр. 1034 (1923).
 134. F. H. Drake, G. W. Pierce, M. T. Dow. Phys. Rev. **35**, 613—22 (1930).
 135. E. Schrödinger. Graetz's Handb. d. Elektrizität u. Magnetismus, T. I, S. 209 (1918).
 136. B. de Lenaisan, J. Granier. C. r. de l'Akad. Sci. **180**, 198—199 (1925).
 137. J. Errera. Journ. de Physique et le Radium **5**, 304 (1924).
 138. H. Wintsch. Helv. physic. Acta **5**, 126—44 (1932).
 139. C. P. Smyth, C. S. Hitchcock. Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 4631—47 (1932).
 140. E. J. Murphy. Trans. electroch. Soc. **65**, New York. C. (1934).
 141. W. H. Barnes. Proc. Roy. Soc. A. **125**, 670 (1929).
 142. L. Pauling. Journ. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
 143. P. S. Cross, J. Barnham, P. A. Leighton. Ibid., **59**, 1134 (1937).
 144. I. D. Bernal, R. H. Fowler. Journ. chem. Phys. I, 515 (1933).
 145. J. S. Fox, A. E. Martin. Proc. Roy. Soc. **174**, 234—262 (1940).
 146. W. Theilacker. Zs. physik. Chemie (B) **20**, 142—144 (1933).
 147. W. G. Penney, G. B. B. M. Sutherland. Trans. Faraday Soc. **30**, 898—902 (1934); Journ. chem. Physics **2**, 492—498 (1934).
 148. Geib, Hartbeck. Ber. **65**, 1551 (1932).
 149. Venkateswaran. Phil. Mag. **15**, 263 (1933).
 150. R. Bailey, R. R. Gordon. Trans. Faraday Soc. **34**, 1133 (1938).
 151. A. C. Cuthbertson, O. Maas. Journ. Am. Ch. Soc. **52**, 489—499 (1930).
 152. C. T. Zahn, I. B. Miles. Phys. Rev. **32**, 497—504 (1928).
 153. C. P. Smyth, C. L. Lewis, A. J. Grossmann, F. B. Jennings. Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 1219—1223 (1940).
 154. D. Stevenson, J. Y. Beach. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 2872—2876 (1938).
 155. L. Pauling, Huggins. Z. Krist. **87** A, 205 (1934).
 156. Pauling, Brockway. Journ. Am. Chem. Soc. **59**, 1223 (1937).
 157. Franz Feher, Marianne Baudler. Z. Elektrochemie **47**, 844—848 (1941); Chem. Abstracts **36**, 4043 (1942).
 158. B. L. Crawford, B. C. Cross. Journ. chem. Physics **5**, 371 (1937).
 159. I. D. Kemp, G. H. Denison. Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 251 (1933).
 160. C. P. Smyth, C. S. Hitchcock. Ibid. **56**, 1084—1087 (1934).
 161. Clusius. Zs. Elektrochemie **39**, 598 (1933).
 162. C. T. Zahn. Phys. Rev. **27**, 455—459 (1926).
 163. H. E. Watson. Proc. Roy. Soc. A. **117**, 43—62 (1928).
 164. O. Steiger. Physik. Zs. **32**, 425—434 (1931).
 165. H. Uhlich, J. G. Kirkwood, F. G. Keyes. Journ. chem. Physics. I, 455—459 (1933).
 166. J. M. A. de Bruine, C. P. Smyth. Journ. Am. Chem. Soc. **57**, 1203—1205 (1935).
 167. М. Е. Дяткина. Ж. физ.. химии **14**, 1589—1593 (1940).
 168. Coolidge. Wien Ann. **69**, 125 (1899).
 169. Palmer, Schlundt. J. physic. Chem. **15**, 384 (1911).
 170. Schaefer, Schlundt. Ibid. **16**, 253 (1912).
 171. J. G. Malone. J. chem. Physics I, 197—199 (1933).
 172. H. Uhlich, Nespihal, L. F. Audrieth. J. Am. Chem. Soc. **55**, 673 (1933).
 173. H. Uhlich, H. Peisker, L. F. Audrieth. Ber. **68**, 1677—1682 (1933).
 174. G. B. B. M. Sutherland. Nature (London), **126**, 916 (1930).

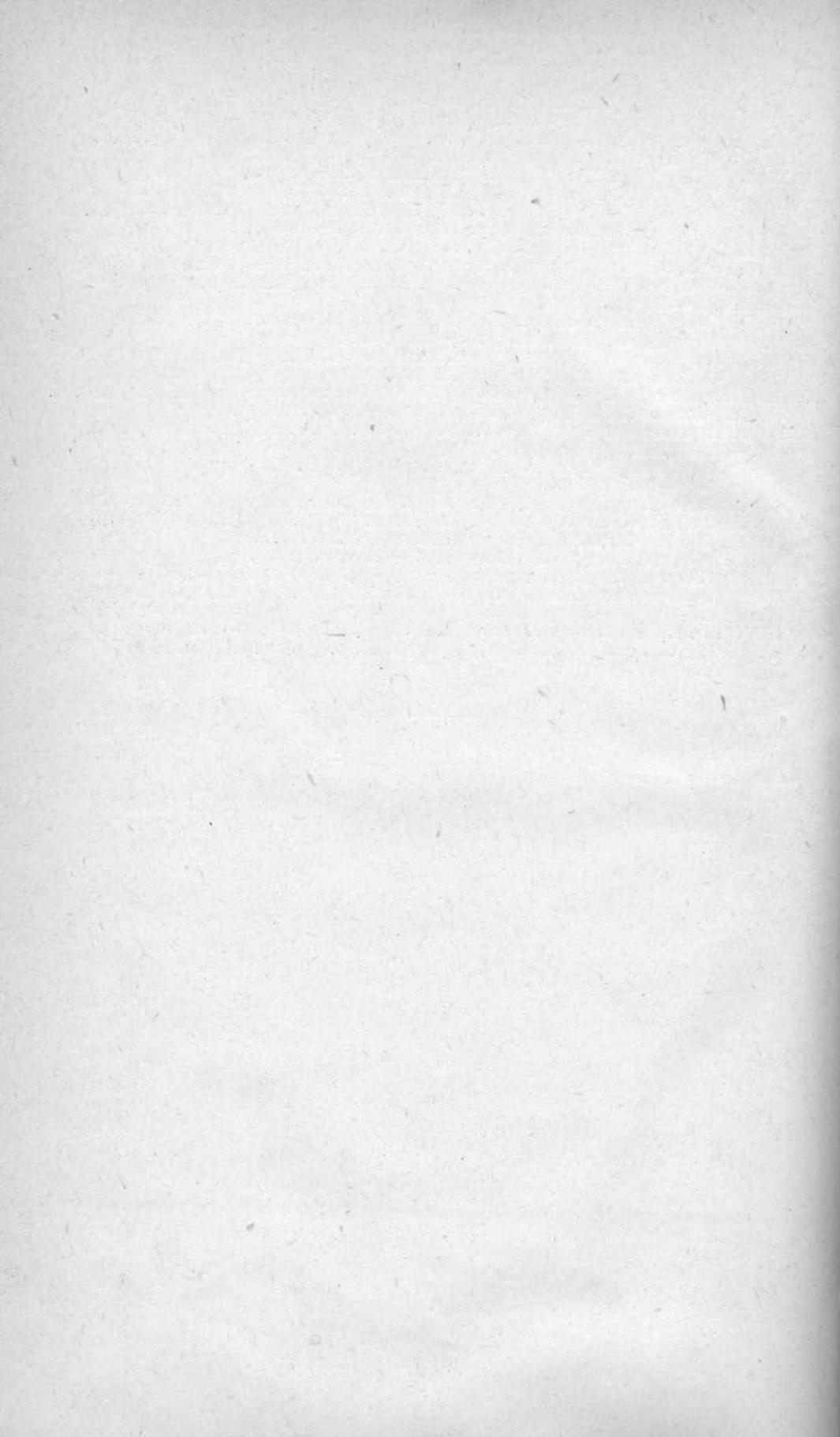
175. Klaus Schäfer. Zs. physik. Chemie (B) **43**, 409—417 (1939).
 176. W. Fresenius, S. Karweil. Ibid. **44**, 1—13 (1939).
 177. C. C. Кривич, ДАН СССР **33**, 36—38 (1939).
 178. J. Goubeau. Zs. physik. Chemie (B) **45**, 237—248 (1939).
 179. A. Eucken, H. Kromer. Ibid. **45**, 175—192 (1939).
 180. P. A. Giguere, R. E. Rundt. J. Am. Chem. Soc. **63**, 1135—1137 (1941).
 181. Reigger. Ann. d. Phys. **59**, 763 (1919).
 182. C. P. Smyth. Journ. Physic. Chemistry **41**, 209—219 (1937).
 183. Tamm, Mecke. Z. f. Physik **98**, 363 (1935).
 184. K. L. Ramaswamy. Proc. Indian Acad. Sci. A **2**, 364—377 (1935).
 185. K. L. Ramaswamy. Ibid. A **2**, 630—636 (1935).
 186. Stock, Wirl. Z. anorg. alg. Chemie **203**, 228 (1931).
 187. S. H. Bauer. Chemical Reviews **31**, 69 (1942).
 188. R. P. Bell, L. C. Coop. Trans. Faraday Soc. **34**, 1209—1214, (1938).
 189. G. N. Lewis, A. R. Olson, W. Maroney. Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 4731 (1933).
 190. S. Sundhoff, H. I. Schumacher. Z. physik. Chemie (B) **28**, 17—30 (1935).
 191. Baileya, Cassie. Proc. Roy. Soc. A. **137**, 622 (1932); **142**, 129 (1933).
 192. L. O. Brockway. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **19**, 303, 868 (1933); Rev. Modern Phys. **8**, 231 (1936).
 193. R. Fonteyne. Naturwissenschaften. Tijdschr. **20**, 275—278 (1938).
 194. A. Smits, N. F. Moerman, J. C. Pathuis. Zs. physik. Chemie (B) **35**, 60—68 (1937).
 195. P. S. Cross, L. O. Brockway. Journ. chem. Physics **3**, 821—824, (1935).
 196. V. Schomacker, D. P. Stevenson. Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 1270 (1940).
 197. R. Samuel. Journ. chem. Physics **12**, 381—390 (1944).
 198. Eversheim. Ann. d. Phys. [4] **8**, 539 (1902).
 199. H. I. v. Braunmühl. Physik. Zs. **28**, 141—148 (1927).
 200. P. N. Ghosh, P. C. Mahanti, B. C. Mukherjee. Physik. Zs. **58**, 200—204 (1929); Nature (London) **124**, 43 (1929).
 201. C. H. Schwingel, J. W. Williams. Phys. Rev. **35**, 855—862 (1930).
 202. E. Czerlinsky. Z. f. Physik **88**, 515—521 (1934).
 203. J. de Smedt, W. H. Keesom. Comm. phys. Lab. Univ. Leyden **16**, 5 supp., 53a (1924); C. (1924), II, 2317.
 204. V. Schomacker, R. Spurr. Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 1184—1187 (1942).
 205. E. K. Plyler, E. F. Barker. Phys. Rev. **38**, 1827 (1931).
 206. L. E. Sutton. Trans. Faraday Soc. **30**, 789 (1934).
 207. R. Samuel. Journ. chem. Physics **12**, 191 (1944).
 208. C. P. Smyth, K. B. Mc Alpine. Journ. chem. Physics. I, 60—61 (1933).
 209. M. M. Якшин. Успехи химии. **14**, вып. 4, 331—340 (1945).
 210. R. W. Schultz. Z. f. Physik **109**, 517—537 (1938).
 211. Bailey, Cassie. Nature (London) **131**, 239 (1933).
 212. L. R. Maxwell, W. M. Moseley. Philos. Rev. [2], **57**, 1079 (1940).
 213. H. C. Longuet-Higgins. Nature (London) **153**, 408—409 (1944).
 214. G. Lewis, C. P. Smyth. Journ. Am. Chem. Soc. **61**, 3067—3070 (1939).
 215. L. R. H. Anderson, D. M. Yost. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 1822—1828 (1938).
 216. Weight. Physik. Zs. **22**, 643 (1921).
 217. D. L. Hammick, R. G. A. New, N. V. Sidgwick, L. E. Sutton. Journ. Chem. Soc. 1876—1887 (1930).
 218. L. E. Sutton. Trans. Faraday Soc. **30**, 789 (1934).
 219. A. Michels, L. Kleerekoper. Physica **6**, 586—590 (1939).
 220. A. van Itterbeck, J. Spaepen. Physica **11**, 43—48 (1944).
 221. A. Michels, J. Hamers. Physica **4**, 995—1006 (1937).
 222. K. L. Wolf. Zs. physik. Chemie **131**, 90—96 (1927).
 223. P. Krishnamurti. Indian Journ. Phys.
 224. R. Wierl. Ann. d. Phys. [5] **8**, 521—64 (1931); Phys. Zs. **31**, 1328 (1930).
 225. H. M. Smallwood. Phys. Rev. **41**, 104—106 (1932).
 226. Günther Briegleb. Zs. physik. Chemie (B) **16**, 276—283 (1932).
 227. Hopkinson. Phil. Trans. **172**, II, 355 (1881).
 228. Francke. Wied Ann. **50**, 163 (1893).
 229. Drude. Zs. physik. Chemie. **23**, 267—325 (1897).
 230. R. Ortway. Ann. d. Phys. **36**, 1—24 (1911).
 231. W. E. Danforth. Phys. Rev. **38**, 1224—1235 (1931).
 232. M. Wolfke, J. Mazur. Z. f. Physik **74**, 110—127 (1932).

233. A. Eucken, K. Schäfer. Zs. physik. Chemie (B) **51**, 126 (1942); C. A. **36**, 5067 (1942).
234. R. Linke. Zs. physik. Chemie (B) **48**, 193—196 (1941).
235. L. O. Brockway. Rev. modern Physics **8**, 260 (1936).
236. Fr. Fairbrother. Journ. Chem. Soc. (London), 847—853 (1936).
237. H. Braune, S. Knoke. Zs. physik. Chemie (B) **21**, 297—309 (1933).
238. M. Beyaert, F. Covaeert. Naturwissenschaften Tijdschr. **20**, 119—24 (1938).
239. J. E. Coop, L. E. Sutton. Trans. Faraday Soc. **35**, 505—511 (1939).
240. C. P. Smyth, A. J. Grossman, S. K. Ginsburg. Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 192—195 (1940).
241. K. J. Palmer. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 2360—2369 (1939).
242. D. C. Stevenson, V. Schomacker. Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 1267—1270 (1940).
243. Mary G. Malone, A. L. Ferguson. Journ. Chem. Physics **2**, 99—104 (1934).
244. O. Werner. Z. anorg. Chemie **181**, 154 (1929).
245. E. Bergmann, L. Engel. Physik. Zs. **32**, 507—509 (1931); Zs. physik. Chemie (B) **13**, 232—246 (1931).
246. J. W. Smith. Proc. Roy. Soc. A **136**, 256—263 (1932).
247. Th. M. Lowry, J. Hofton. Journ. Chem. Soc. (London) 207—211 (1932).
248. P. A. McCusker, B. Columbia Curran. Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 614—617 (1942).
249. R. Linke, W. Rohrmann. Z. physik. Chemie (B) **35**, 256—260 (1937).
250. H. Braune, P. Pinnow. Ibid. **35**, 239—255 (1937).
251. J. H. Simons, G. Jessop. Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1263—1266 (1931).
252. H. N. Powell, D. Clark, A. J. Wells. Nature (London), **145**, 149 (1940).
253. A. M. de Ficquelmont, G. Wetchoff, H. Moureu. C. r. **211**, 566—568 (1940).
254. D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells. Journ. Chem. Sc. (London), 642—645 (1942).
255. L. O. Brockway, J. Y. Beach. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 1836—1848 (1938).
256. J. Y. Beach, D. P. Stevenson. Journ. Chem. Physics **6**, 75—80 (1938).
257. H. Ulich, E. Hertel, W. Nesipal. Zs. physik. Chemie (B) **17**, 369—379 (1932).
258. John G. Miller. Journ. Am. Chem. Soc. **56**, 2360—2362 (1934).
259. Raymond M. Fuoss. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 1633—1637 (1938).
260. C. P. Smyth, K. B. Mc Alpine. Journ. Chem. Physics I, 190—196 (1939).
261. M. W. Lister, L. E. Sutton. Trans. Faraday Soc. **37**, 393—406 (1941).
262. L. O. Brockway, J. E. Coop. Trans. Faraday Soc. **34**, 1429—1439 (1938).
263. R. Spitzer, W. J. Howell, V. Schomaker. Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 62—67 (1942).
264. W. Nesipal. Z. physik. Chemie (B) **16**, 153—179 (1932).
265. Ugo Grassi e L. Puccianti. Nuovo cimento **14**, 461—73 (1937); Chem. Abst. **32**, 4843 (1938).
266. H. Ulich, W. Nesipal. Z. Elektrochemie **37**, 559—563 (1931); Z. angew. Chem. **31**, 750—753 (1931).
267. T. J. Lane, P. A. McCusker, B. C. Curran. Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 2076—2078 (1942).
268. K. J. Palmer, N. Elliott. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 1852—1857 (1938).
269. H. Gerding, E. Smit. Z. physik. Chemie (B) **50**, 171—193 (1941); Chem. abstr. **37**, 2268 (1943).
270. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганич. химии, стр. 101, Л. (1936).
271. H. Braune, S. Knoke. Z. physik. Chemie (B) **23**, 163—170 (1933).
272. H. Braune, R. Linke. Z. physik. Chemie (B) **31**, 12—17 (1935).
273. H. Braune, G. Engelbrecht. Z. physik. Chemie (B) **19**, 303—313 (1932); **10**, 1—6 (1930); **11**, 409—419 (1931).
274. Scheffers. Physik. Zs. **35**, 425 (1934).
275. W. H. Rodebusch, L. A. Murray, M. E. Bixler. Journ. Chem. Physics **4**, 372 (1936).
276. R. G. I. Fraser, J. V. Hugues. Ibid. **4**, 730—731 (1936).
277. Scheffers. Physik. Zs. **41**, 89—98 (1940).
278. L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Moseley. Bull. Amer. phys. Soc. **12**, № 2 u. 8; Physic. Rev. **51**, 1000; **52**, 968 (1937).
279. J. C. Slater. Introduction to chemical Physics, p. 503 (1939).
280. T. H. Laby, V. D. Hopper. Nature (London) **145**, 932—933 (1940).
281. C. P. Smyth. Journ. Am. Chem. Soc. **63**, 57—56 (1941).

282. A. E. Hill. Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1163—1193 (1922).
 283. K. L. Ramaswamy. Proc. Indian. Acad. Sci. A **2**, 630—636 (1935).
 284. K. A. Jensen. Z. anorg. allg. Chemie **225**, 97—114 (1936); **229**, 225—51 (1936).
 285. H. B. Белов. Изв. Сект. платины **18**, 112—192 (1945).
 286. И. И. Черняев. Изв. Инст. платины **7**, 52—72 (1929).
 287. K. A. Jensen. Z. anorg. allg. Chemie **231**, 365—367 (1937).
 288. F. G. Mann, D. Purdie. Journ. Chem. Soc. (London) 1549—1563 (1935).
 289. L. Pauling. Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1367—1400 (1931).
 290. H. J. Cavell, S. Sugden. Journ. Chem. Soc. (London), 621 (1935).
 291. Mario Milone. Труды X международного конгресса по химии в Риме, **2**, 346—352 (1938); M. Milone e Guido Tarpi. Atti R. accad. sci Torino **75**, I, 445—453 (1940).
 292. K. A. Jensen. Z. anorg. allg. Chemie **229**, 265—681 (1936).
 293. K. A. Jensen. Ibid. **229**, 282—284 (1936).
 294. M. Milone e Vanna Rava. Atti R. accad. sci. Torino **77**, 251—257 (1942); C. Z. I, 427 (1943); C. A. **38**, 2896 (1944).
 295. A. Burawoj, C. S. Gibson, G. C. Hampson and H. M. Powell. Journ. Chem. Soc. (London), 1690—1693 (1937).
 296. F. G. Mann, D. Purdie, A. F. Wells. Journ. Chem. Soc. (London) 1503—1513 (1936).
 297. L. E. Sutton, R. G. A. New, Breeze. Bentley. J. Chem. Soc. London, 652—658 (1933).
 298. L. O. Brockway, P. S. Cross. Journ. Chem. Physics **3**, 828 (1935).
 299. W. J. Curran, H. Wenzke. Journ. Am. Chem. Soc. **57**, 2160—2163 (1935).
 300. R. P. Bell. Journ. Chem. Soc. (London), 1371 (1931).
 301. Я. К. Сыркин. ДАН СССР **35**, 45—49 (1942).
 302. И. А. Шека. Журн. физ. химии **14**, 340—345 (1940); **16**, 99—105 (1942).
 303. В. А. Плотников, И. А. Шека и З. А. Инкелевич. Журн. общ. химии **9**, 868—879 (1939).
 304. H. Ulich, G. Heyne. Z. physik. Chemie (B) **49**, 284—292 (1941).
 305. W. Voigt. Lehrbuch der Kristallophysik. Leipzig und Berlin (1910).

рук 5552

| |
|---|
| БИБЛИОТЕКА химической Группы Академии Наук СССР |
|---|



*Печатается по постановлению
редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

*

*Технический редактор Е. В. Зеленкова
Корректор Л. К. Николаева*

*

РИСО АН СССР № 2618. Изд. № 1170 А-63126
Тип. заказ 3597. Подп. к печ. 25/III 1948 г.
Формат бум. 70×108^{1/4}. Печ. л. 16^{1/2}, + вил.
Уч.-издат. 27,1 Тираж 2000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10