

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА ¹⁾.

Виктор Анри, Цюрих.

В течение последних 10 лет был разработан целый ряд методов исследования структуры молекул и развилась почти совершенно новая ветвь молекулярной физики. Полученные результаты имеют весьма общее значение, а применение теорий и принципов, которое было сделано на основании этих исследований, знаменует собою новый период в развитии химии.

Строение молекулы метана имеет особенно важное значение для всей органической химии, так как оно связано с основными представлениями относительно углеродного атома, а применение новых методов исследования к изучению молекулы метана привело к весьма многообещающим результатам.

Метан — бесцветный газ, лишенный запаха; он обнаруживает небольшое отклонение от простых газовых законов и сжижается при -164°C . Он является наиболее важной составной частью природного газа: в некоторых местах природный газ обнаруживает до 99,3% метана. Со времени работ Пастера, Вант-Гоффа и Лебеля, в течение более чем 50 лет было общепринято представление о тетраэдрической структуре молекулы метана, причем предполагалось, что атом углерода находится в центре тетраэдра, а четыре водородных атома — по вершинам тетраэдра (рис. 1).

¹⁾ Chemical Reviews, 4, 189, 1927.

С точки зрения современных идей о строении атома два из шести планетарных электронов углерода расположены вблизи ядра, а остальные четыре обращаются по внешним орбитам. Атом водорода имеет один планетарный электрон, и электронная структура молекулы метана схематически может быть изображена рис. 2, где точки представляют электроны, причем внутренние электроны заключены внутри круга.

Доказательства, которыми подкрепляется представление о тетраэдрической структуре молекулы метана, обоснованы, прежде всего, на том факте, что метан не имеет изомерных производных. Например, существует только один дихлорметан, между тем как если бы структура не была

тетраэдрической, должно бы существовать два изомерных дихлорметана. Три наиболее общих положения, на которых построена вся органическая химия, суть:

1. Равнозначность четырех валентностей углерода.

2. Тетраэдрическая структура метана.

3. Жесткость структуры молекулы.

С развитием молекулярной физики за последние десять лет, физики ввели новые методы исследования структуры молекул, а также достигли

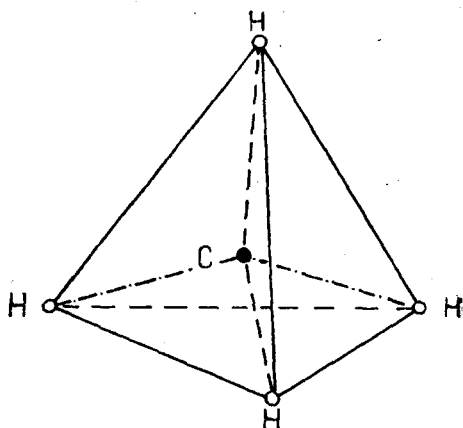


Рис. 1.

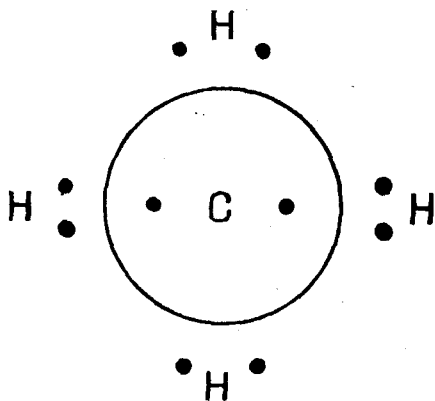


Рис. 2.

весьма важных успехов в теоретическом истолковании результатов. Эти новые методы были первоначально испытаны на некоторых простых молекулах, как то: азот, водород, хлор, хлористый водород, окись углерода; затем были исследованы более сложные молекулы, и в настоящее время изучено более семидесяти молекул, из которых около пятидесяти исследованы в моей лаборатории.

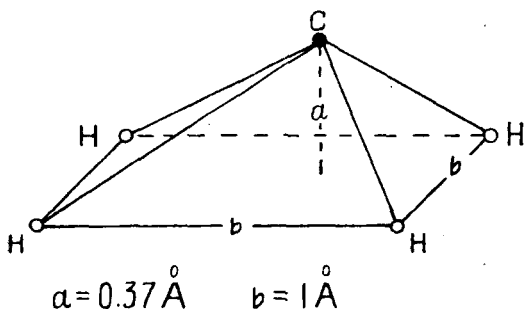


Рис. 3.

Результаты изучения молекулы метана

могут быть кратко резюмированы следующим образом:

1. Молекула метана не есть тетраэдр, но имеет структуру пирамиды. Расстояние между двумя соседними атомами водорода равно $1 \text{ \AA}$ или 10^{-8} см, а высота пирамиды равна $0,37 \text{ \AA}$. Относительные положения атомов водорода и метана показаны на рис. 3.

2. Когда четыре атома водорода в метане замещаются четырьмя хлорами, структура изменяется и становится тетраэдрической, так что молекула четыреххлористого углерода есть тетраэдр. Дихлоро-производные метана имеют тетраэдрическую структуру, между тем как некоторые тетрапроизводные метана имеют структуру пирамиды. Например, пентаэритритол, где каждый атом водорода замещен группой (CH_2OH) , имеет пирамидальную структуру, так же, как и молекула тетрафенилметана.

3. Четыре валентности атома не равнозначны. Две из них — одного типа, а две другие — иного (рис. 4). Наши экспериментальные данные приводят нас к предположению, что шесть электронов атома углерода распределены в три слоя. Два внутренних электрона занимают орбиты $1s$, а из четырех внешних элект-

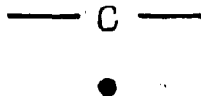


Рис. 4.

тронов два занимают орбиты 2_1 , а другие два — орбиты 2_2 (рис. 5).

Эти три вывода находятся в решительном противоречии с классическими теориями, на которых была построена органическая химия. В свете новых экспериментальных данных необходимо произвести полный пересмотр химии углеродных соединений.

Экспериментальные методы, при помощи которых были получены эти важные результаты, могут быть разбиты на пять групп:

1. Рассеяние света.
2. Спектры абсорбции.
3. Строение кристаллов, изучаемое при помощи рентгеновых лучей.
4. Вычисление потенциальной энергии молекул.
5. Спектры испускания атомов и молекул.

В дальнейшем коротко рассмотрены все эти методы и резюмированы результаты, полученные с ними.

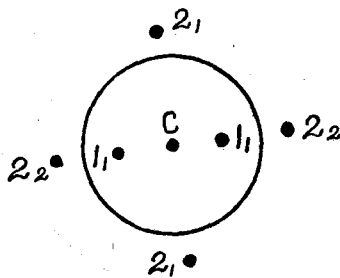


Рис. 5.

1. РАССЕЯНИЕ СВЕТА.

Наиболее известный пример рассеяния света есть голубой цвет неба, как результат рассеяния солнечного света молекулами атмосферы. Тиндаль (1) впервые детально исследовал рассеяние света, и потому самое явление было названо „эффектом Тиндаля“. Стретт (Лорд Рэлей — старший) (2) развил теорию, в которой показывается, что когда пучок света с интенсивностью I_0 падает на газ, заключенный в трубке, часть пучка рассеивается молекулами-газа, причем интенсивность этого рассеянного света I_1 (рис. 6) в некотором направлении зависит от свойств молекул, от объема их и числа молекул в 1 см^3 . Доля рассеянного света очень мала и колеблется от двух до пяти миллионных интенсивности падающих лучей. Если молекулы изотропны, то рассеянный свет полностью поляризован, причем плоскость

поляризации определяется направлениями обоих пучков I_0 и I_1 .

В течение последних семи лет был произведен ряд экспериментальных исследований рассеяния света различными газами. Р. Стретт (Лорд Рэлей — младший) (3), Кабанн (4), Ганс (5) и Раман (6) показали, что для редких газов — гелия, аргона и неона, которые являются одноатомными — наблюдается полная поляризация рассеянного света. Все эти молекулы изотропны. В случае же двух- и трехатомных молекул газов — азот, водород, кислород, окись углерода, хлористый водород, двуокись углерода и др., в рассеянном

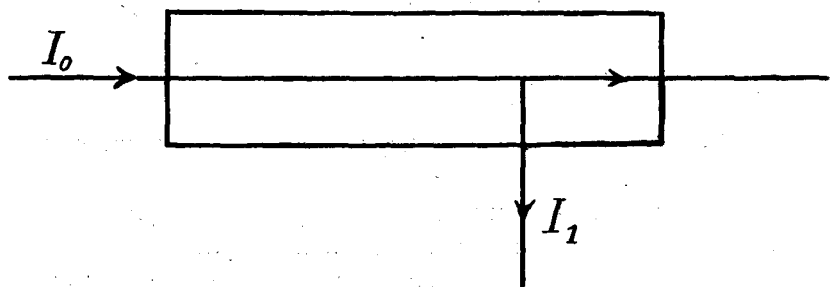


Рис. 6.

свете наблюдается лишь частичная поляризация. Эта частичная поляризация обусловлена анизотропным характером указанных молекул. Полная теория, развитая Гансом (5), позволяет вычислить степень анизотропии молекул, зная долю рассеянного света, которая является неполяризованной. Таким образом можно показать, что структура этих различных дву- и трехатомных газов может быть представлена эллипсоидом. Специальное изучение молекулы метана и других углеводородов было произведено Кабанном (7). Измерение доли рассеянного света, которая поляризована, на самом деле связано с большими техническими трудностями. Чистый газ сушился и фильтровался так, чтобы он не содержал пыли, а затем вводился в трубку, имевшую форму креста (рис. 7). Интенсивный пучок монохроматического света пропусклся через газ в одном направлении, и фотографировался свет, рассеянный перпендикулярно к этому направ-

влению. Количество поляризованного света определялось при помощи системы николей. Результаты, полученные с метаном, показали, что в этом случае доля неполяризованного света велика, откуда следует, что молекула метана анизотропна. Это результат тетраэдрической структуры, поскольку оказалось, что молекула имеет два различных момента инерции. В случае четыреххлористого углерода Кабанн нашел изотропные молекулы.

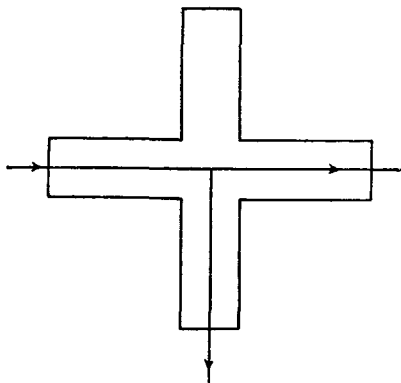


Рис. 7.

2. Спектры поглощения.

Когда пучок света, содержащий все длины волн от ультрафиолетовых до инфракрасных, проходит через газ, или пар, заключенный в трубке с кварцевыми окнами, то анализ пучка света I_1 (рис. 8) после прохождения через газ показывает, что некоторые длины волн отсутствуют, они поглощены газом. Если пучок I_1 падает на щель спектро-

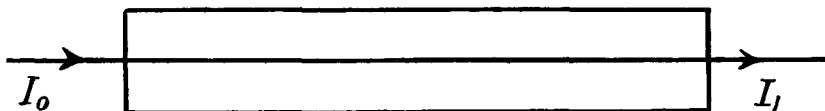


Рис. 8.

метра или спектрографа, то можно исследовать спектр поглощения газа или пара. Каждое вещество имеет совершенно характерный спектр поглощения, состоящий из большого числа линий и полос. Хотя число этих поглощательных полос измеряется тысячами, они могут быть расположены в группы и серии, в которых распределение может быть сформулировано математически; в настоящее время мы можем понять также и физический смысл этих математических формулировок.

Согласно теории Бора, поглощение света наступает всякий раз, когда внутренняя энергия молекулы возрастает

скачком. В случае молекул мы должны рассматривать три вида движений: 1) орбитальное движение электронов; 2) колебания атомов или групп атомов; 3) вращение молекулы. С этой точки зрения внутренняя энергия молекулы в нормальном состоянии W^0 может быть представлена в виде суммы трех величин:

$$W^0 = E_e^0 + E_v^0 + E_r^0,$$

где E_e^0 , E_v^0 , E_r^0 суть соответственно электронная энергия, энергия колебаний и энергия вращений; когда молекула под действием света переходит в возбужденное состояние, то энергия такой возбужденной молекулы будет:

$$W' = E_e' + E_v' + E_r'.$$

Согласно второму постулату теории Бора, частота поглощенного света будет

$$\nu = \frac{W' - W^0}{h},$$

где h — постоянная Планка, равная $6,55 \times 10^{-27}$ эрг. сек.

Если рассматривается только энергия вращения молекулы, то можно показать, что она зависит от двух факторов: квантового числа вращения и моментов инерции молекулы. Если молекула изотропна, то ее энергия зависит только от одного момента инерции I . Последовательные состояния вращения молекулы отвечают последовательным значениям внутренней энергии E_r^0 , E_r' , $E_r'' \dots E_r^m$; общая формула для молекулы с одним моментом инерции имеет вид:

$$E_r^m = \frac{h^2 m(m+1)}{8\pi^2 I}.$$

При переходе от состояния m к последующему $m+1$ или к предыдущему $m-1$ поглощается свет определенной частоты. Общее распределение линий поглощения дается формулой:

$$\nu = \nu_0 + \frac{E_r^{m+1} - E_r^m}{h}$$

или

$$\nu = \nu_0 + \frac{E_r^m - E_r^{m-1}}{h}.$$

Это распределение зависит только от одной величины, которая характерна для данной молекулы, — именно от ее момента инерции. Это означает, что во всех частях спектра абсорбции тонкая структура, которая определяется вращением молекулы, должна быть одна и та же. Ротационный спектр молекулы с одним моментом инерции обнаруживает серию равностоящих линий, в которой расстояние между двумя последовательными линиями равно:

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{4\pi^2 I} = \frac{5,55 \times 10^{-40}}{I} \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, если измерено расстояние между двумя последовательными линиями, то легко может быть вычислен момент инерции. Это заключение было подтверждено большим числом измерений для различных молекул с одним моментом инерции — азот, водород, сера, хлористый водород, окись углерода и т. д.

В случае молекулы метана, измерения, сделанные Кули (8) в инфракрасной части, показали, что существует два различных типа тонкой структуры. В полосе $\lambda = 3,3 \mu$ имеется множество линий, для которых $\Delta \frac{1}{\lambda} = 5,51 \text{ см}^{-1}$, но в полосе $\lambda = 7,7 \mu$ линии распределены шире и $\Delta \frac{1}{\lambda} = 9,77 \text{ см}^{-1}$.

Абсорбционный спектр, обладающий такой структурой, не может принадлежать молекуле с одним моментом инерции. В течение последнего года эти результаты обсуждались детально Деннисоном (9) и, в особенности, Гюильменом (10) из лаборатории Зоммерфельда в Мюнхене.

Спектр абсорбции формальдегида был изучен в моей лаборатории мною совместно с д-ром Шу (11). Мы нашли двойной ротационный спектр с двумя типами тонкой структуры. Этот результат особенно важен потому, что если молекула имеет два момента инерции I и K , то можно вычислить

их величины из распределения тонких линий в спектре абсорбции.

Если молекула имеет два момента инерции I и K , то эта энергия вращения зависит от двух квантовых чисел m и q . Энергия вращения выразится

$$E_r^{mq} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{m(m+1)}{K} + q^2 \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{K} \right) \right].$$

В этой формуле q постоянно, при переходе от состояния m к $m \pm 1$ и m постоянно при переходе от q к $q \pm 1$. Таким образом и получаются две системы абсорбционных линий. При помощи этой формулы можно вычислить величины обоих моментов инерции. Для молекулы метана $I = 3,64 \times 10^{-40}$ и $K = 5,65 \times 10^{-40}$; для молекулы формальдегида $I = 1,41 \times 10^{-40}$ и $K = 25 \times 10^{-40}$.

Эти результаты показывают, что молекула метана не может быть тетраэдром, и простейшая структура, которая находится в согласии с этими значениями, есть структура пирамиды. Из величин двух моментов инерции, соответствующих вращению около двух осей, можно вычислить расстояние между различными атомами. Вычисления Гюильмена (10) показывают, что расстояние между углеродом и водородными атомами в метане равно $1,05 \times 10^{-8}$ см, расстояние между углеродом и водородными атомами $1,15 \times 10^{-8}$ см, а высота пирамиды равна $0,375 \times 10^{-8}$ см. Для формальдегида мы нашли расстояние между углеродными и кислородными атомами $1,02 \times 10^{-8}$ см, а между двумя водородными атомами — $1,34 \times 10^{-8}$ см.

3. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ, НАЙДЕННОЕ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА.

Нет возможности исследовать структуру твердого метана, но различные производные метана изучены. Строение кристалла пентаэритрита — $C(CH_2OH)_4$ — изучено Марком (12), и его результаты подтверждены Гёггинсоном и Гендриксом (13). Результаты показывают, что это соединение не может иметь кубическую симметрию и что наиболее ве-

роятная структура молекулы, которая согласуется с экспериментальными данными, есть структура пирамиды. Аналогичные результаты были получены с тетрафенилметаном. Исходя из этих результатов Вейссенберг (14) и Рейс (15) развили совершенно новую стереохимию, основанную на представлении о пирамидальной структуре молекулы метана.

4. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА.

Теоретическое изучение устойчивости различных конфигураций молекулы, образованной одним отрицательным ионом и одним или большим числом водородных ионов, было выполнено Гейзенбергом (16), Борном (17), Корфелем (18), Гундом (19) и—для молекулы метана, в частности, Гюильменом (10). Это теоретическое исследование основано на следующих соображениях: 1) между углеродным атомом или, точнее говоря, углеродным ионом и каждым из водородных ионов имеется, прежде всего, притягательная сила, пропорциональная $\frac{1}{r^2}$, а затем отталкивательная сила, пропорциональная $\frac{1}{r^n}$, где $n=5$ или 7, или 9; 2) между различными водородными атомами силы пропорциональны $\frac{1}{s^2}$ и $\frac{1}{s^n}$ (рис. 9); 3) так как водородный ион поляризован или деформирован внутримолекулярным электрическим полем, то получающийся диполь оказывает добавочное действие на водородные ионы, а это действие зависит от коэффициента деформируемости α водородного иона ($\alpha=1,34 \times 10^{-24}$). Потенциальная энергия конфигурации, изображенной на рис. 9, может быть представлена как сумма членов, зависящих от $\frac{1}{r}$, $\frac{1}{s}$ и α :

$$P = F\left(\frac{1}{r}\right) + G\left(\frac{1}{s}\right) + H\left(\alpha \frac{1}{r}\right).$$

Эта потенциальная энергия имеет минимум для некоторой определенной конфигурации, и условия этого минимума

могут быть вычислены. Форма, соответствующая минимуму потенциальной энергии, зависит от величины коэффициентов деформируемости α . Результаты этих вычислений показывают, что потенциальная энергия тетраэдрической конфигурации больше, чем для пирамидальной формы, ибо для тетраэдра получается $P = 136 \cdot 10^{-12}$ эрг, а для пирамиды $P = 175 \cdot 10^{-12}$ эрг.

Эти вычисления свидетельствуют, таким образом, что устойчивая форма молекулы метана есть пирамида, а не

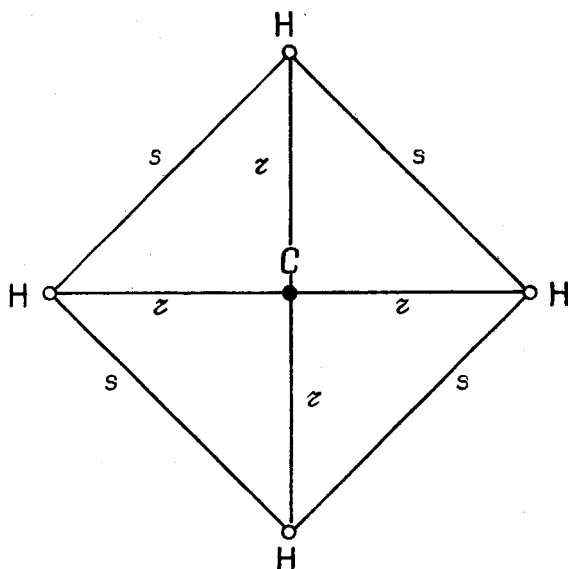


Рис. 9.

тетраэдр. Тот же метод в применении к молекуле воды дает для нее треугольную форму (рис. 10) с углом в 66° , а для молекулы аммиака — пирамидальную форму (рис. 11).

Другой важный результат математического исследования потенциальной энергии был получен, когда этот метод был применен к молекуле четыреххлористого углерода. В этом случае структура, соответствующая минимуму потенциальной энергии, есть тетраэдр, а не пирамида. Эти заключения особенно важны потому, что они показывают, что не только структура молекулы метана пирамидальная, но что ее форма

не может быть рассматриваема как жесткая и неизменяемая. Неправильно думать, что, так как некоторая молекула имеет определенную форму, эта форма должна сохраняться во всех ее производных. Напротив, молекула есть подвижная система атомов — система, в которой устойчивость структуры определяется минимумом потенциальной энергии. На место допущения жесткости молекулы, — допущения, на котором ранее была построена вся органическая химия, следует поставить признание лабильности каждой молекулы. Эта лабильность структуры определяет химическую реактив-

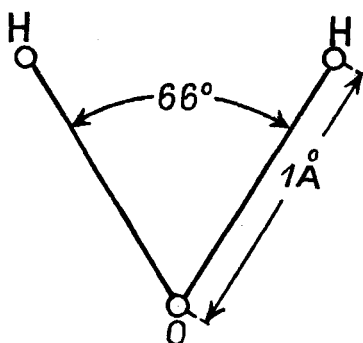


Рис. 10.

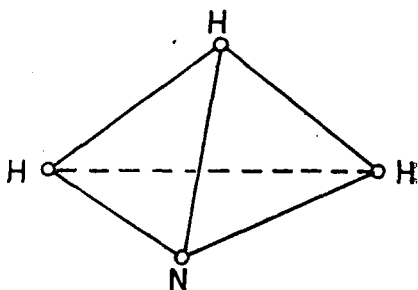


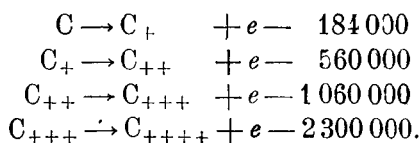
Рис. 11.

ность, и если бы были известны величины потенциальной энергии для различных молекулярных структур, то можно было бы предсказывать химические реакции.

5. СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА.

Атом углерода обладает двумя внутренними *K*-электронами, которые обращаются по круговым орбитам, отвечающим квантовым обозначениям 1_s , и четырьмя внешними, или валентными, электронами. До 1922 г. предполагалось, что эти внешние электроны все одинакового типа и обращаются по круговым орбитам 2_s . Однако в 1924 г. Фаулер (20) при изучении спектров испускания ионизированного углерода (C^+) нашел, что этот спектр имеет ту же самую структуру, что и спектр бора. Анализ спектра Бора уже раньше показал, что атом бора содержит два внешних электрона

с орбитами 2_2 и один электрон с орбитой 2_1 . Из этого следовало, что ионизированный углерод (C) должен иметь те же самые два типа внешних электронов. Структура спектра углерода для нормального атома углерода и последовательных ионов C_+ , C_{++} , C_{+++} , C_{++++} была недавно исследована Милликэном и Бауэном (21), причем общий результат их работы показывает, что в атоме углерода должно существовать два типа валентных электронов. Два электрона должны иметь круговые орбиты 2_2 , а два другие — эллиптические орбиты 2_1 . Из этого следует, таким образом, что четыре валентности углерода не равнозначны и что следует различать два типа валентностей. Дальнейший анализ спектра испускания углерода дает метод определения величины энергии, необходимой для последовательной ионизации атома углерода. Результаты получились следующие:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Путем применения современных методов молекулярной физики к изучению структуры молекулы метана были установлены следующие заключения, обоснованные пятью совершенно независимыми методами:

1. Четыре валентности углерода неравнозначны, но разделяются на два типа.
2. Молекула метана обладает пирамидальной, а не тетраэдрической формой, как предполагалось раньше.
3. Молекула метана представляет собою лабильную систему атомов,— систему, способную принимать различные формы в производных метана.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Tyndall J. Phil. Mag. (4) 37, 384, (1869).
2. Strutt J. W., Phil. Mag. (4) 41, 107, 274, 447 (1871).
3. Strutt R. J., Proc. Roy. Soc. 95 A, 155 (1918); 97 A, 455 (1919), 98 A, 57 (1920); 102 A, 150 (1922). Compt. rend. 171, 1002 (1920).

4. Cabannes J. *Compt. rend.* *171*, 852 (1920); *J. phys. radium* *1*, 129 (1920).
Cabannes J. et Lepape, A. *Compt. rend.* *179*, 325 (1924).
Cabannes J. et Granier J. *J. phys. radium* *4*, 429 (1923).
 5. Gans R. *Ann. d. Phys.* *65*, 97 (1921).
 6. Raman C. V. *Nature*, *109*, 75 (1922); *114*, 49 (1924).
Raman C. V. and Ramanathan, K. R. *Phil. Mag.* *45*, 113 (1923).
Raman C. V. and Rao K. S. *Phil. Mag.* *46*, 426 (1923).
 7. Cabannes J. et Gauzit J. *J. phys. radium* *6*, 182 (1925).
Cabannes J. et Granier, J. *Compt. rend.* *182*, 885 (1926).
 8. Cooley J. P. *Astrophys. J.* *62*, 73 (1925).
 9. Dennison D. M. *Astrophys. J.* *62*, 84 (1925).
 10. Guillemin V. *Ann. d. Phys.* *81*, 173 (1926).
 11. Henri V. et Schou, S. A. *Compt. rend.* *182*, 1612 (1926).
 12. Mark H. und Weissenberg K. *Z. Physik* *17*, 301 (1923).
 13. Huggins M. L. and Hendricks, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* *48*, 1647 (1926).
 14. Weissenberg K. *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* *59 B*, 1526 (1926).
 15. Reis A. *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* *59 B*, 1543 (1926).
 16. Heisenberg W. *Z. Physik* *23*, 196 (1924).
 17. Born M. und Heisenberg, W. *Z. Physik* *23*, 388 (1924).
 18. Kornfeld, H. *Z. Physik* *26*, 205 (1924).
 19. Hund F. *Z. Physik* *31*, 81, (1925).
 20. Fowler A. *Proc. Roy. Soc.* *105 A*, 299 (1924).
 21. Bowen J. S. and Millikan, R. A. *Phys. Rev.* *25*, 594 (1925)
26, 150 (1925); *26*, 310 (1925); *Proc. Nat. Acad.* *10*, 199 (1924); *Nature* *114*
380 (1924).
-