

ПОЛЯРНОСТЬ и СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Я. Сыркин, Иваново-Вознесенск

Поляризация диэлектриков

Давно известное явление поляризации диэлектриков в современной физике объясняется с точки зрения электрической структуры атомов. В конечном счете атом состоит из ядра и электронов, сочетающихся по законам квантовой механики. Между отдельными составными частями молекулы или атома существуют связи меняющиеся от электрона к электрону в одной и той же молекуле.

В настоящее время мы различаем:

1) Связи внутриядерные. Это те, которые обуславливают устойчивость ядра, являющегося сложным образованием из электронов и протонов. Проблему устойчивости ядра и выяснение зависимости между скоростью его распада и энергией продуктов разложения (гелиевых ядер) ставит современная волновая механика.

2) Связи внутриатомные. При этом речь идет о взаимодействии между ядром и внутренними электронами атома. Количественным эквивалентом этих связей может служить энергия отрыва электрона от ядра. В случае, напр., атома серебра, содержащего 47 электронов, потенциал ионизации последнего, периферического электрона равен 7,5 вольт, между тем как потенциал ионизации первого, ближайшего электрона равен 30000 вольт. В случае обыкновенных химических реакций с тепловым эффектом около 100 — 300 б. калорий (4 — 12 вольт) внутренние электроны остаются, повидимому, незадетыми.

3) Связи, обуславливаемые периферическими электронами.

а) гетерополярные — когда имеет место смещение одного или нескольких электронов в сторону более сильного электроотрицательного атома. Это создает электрическую асимметрию молекулы, выражающуюся в появлении дипольного момента.

б) Гомеополярные, которые по волновой механике являются следствием ψ -колебаний (грубую аналогию можно усмотреть в сопряженных колебаниях двух маятников подвешенных на одной доске, причем энергия одного маятника резонансно передается другому, приводя его в колебательное движение.¹

Отдельные части молекулы — ионы или органические радикалы (CH_2 и др.) составляют в известной степени одно целое, они как бы „самоопределяются“ и существуют в молекуле на правах автономного государства в государстве. Количественным признаком этой автономности служит известная аддитивность свойств, вносимых в молекулу группами. Теплоты горения или образования в гомологических рядах растут приблизительно на одну величину с вхождением каждой новой CH_2 - группы. В ряде случаев связям $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}_2$ и т. д. можно приписать определенные значения теплот образования. Однако эта автономность относительна. Аддитивность сохраняется в гомологических рядах однотипных соединений. CH_2 группа, примыкающая к гидроксилу в спиртах, к карбоксилу в кислотах, к CON в альдегидах или NH_2 — в аминах, приобретает разные свойства в зависимости от соседней группы. Иногда электрически полярная группа накладывает определенный отпечаток на всю остальную часть молекулы. Мы увидим дальше, что все спирты независимо от длины углеводородной цепи обладают постоянным моментом. Повидимому, в этом случае полярность, т. е. электрическая асимметрия молекулы, определяется всецело гидроксильной группой.

Внешнее электрическое поле или поле соседних молекул может на данную молекулу произвести двойное действие.

¹ Ср. статья Ф. Лондона и Я. И. Френкеля: Успехи физических наук, 9, 1939.

Оно может вызвать смещение зарядов, иначе говоря деформировать молекулу. Электроны при этом будут смещаться в положительную сторону, а плюс заряды — в отрицательную. Получится индуцированный дополнительный момент, величину которого можно считать пропорциональной силе поля. Можно показать, что этот эффект (деформационная поляризация) в первом приближении не зависит от температуры. Под действием поля заряды принимают некоторое новое положение равновесия, смещаясь на расстояние x . Если сила, стремящаяся вернуть смещенные заряды, пропорциональна смещению (квазиупругая связь), то потенциальная энергия получится из уравнения

$$\int f x dx = \frac{f x^2}{2},$$

где f — коэффициент пропорциональности. Потенциальная энергия в поле силы F равна $-e x F$. Таким образом полная потенциальная энергия выразится так

$$U = \frac{f x^2}{2} - e x F.$$

Число зарядов смещенных на величину, лежащую между x и $x + dx$, равно $A e^{-\frac{U}{kT}} dx$ (k — константа Больцманна — $1,37 \cdot 10$, A — константа, получаемая из условия, что интегрирование по всем значениям x должно дать полное число смещенных частиц. Но смещение заряда на величину x означает появление дополнительного момента $e x$, поэтому выражение $A e^{-\frac{U}{kT}} dx$ дает число молекул с моментами $e x$. Для нахождения среднего момента надо сумму всех моментов разделить на сумму всех молекул. Итак

$$m = \frac{\int A e x e^{-\frac{U}{kT}} d_2 x}{\int A e^{-\frac{U}{kT}} dx} = \frac{e^2 F}{f} \quad (1)$$

Этот результат, верный в первом приближении, имеет существенное значение. Он показывает, что поскольку поляризация обуславливается смещением зарядов, эффект (сред-

ний появляющийся момент) независим от температуры. Ошибочно приписать деформацию только смещению электронов относительно положительных зарядов. Молекула может содержать упомянутые выше автономные группы или ионы, которые также могут смещаться под действием поля. Поэтому надо различать электронно-деформационный эффект (индуцированный момент m_e) и ионно-атомно-групповой эффект — m_a .

Действие поля не всегда ограничивается появлением дополнительного момента. Возможно такое асимметрическое положение зарядов в молекуле, благодаря которому дипольный момент существует уже в готовом виде еще до воздействия поля. Перенумеруем заряды молекулы и отметим местоположение каждого в какой-нибудь координатной системе, твердо связанной с данной молекулой. При этом нет необходимости представлять заряды неподвижными. В случае движения зарядов, повидимому, можно говорить о некотором среднем положении во времени, считая заряд в каждом участке пропорциональным тому времени, в течение которого он там пребывает. Поэтому принятие электронных волн и „размазанных“ зарядов не противоречит ниже-следующим расчетам. Покажем каким образом электростатическая трактовка приводит к дипольным моментам. Представим себе молекулу с зарядами $e_1, e_2, e_3, \dots, e_i$. Каждый заряд имеет координаты ξ_i, η_i, ζ_i . Мы задаемся вопросом о величине электрического потенциала молекулы в точке P , отстоящей на расстоянии r от начала координат. Если расстояния зарядов от точки P равны $r_1, r_2, \dots, r_i$, то потенциал

$$E = \sum_i \frac{e_i}{r_i}$$

Если P далеко отстоит от начала координат, то r мало отличается от значений r_i .

Напишем

$$r_i = \sqrt{(x - \xi_i)^2 + (y - \eta_i)^2 + (z - \zeta_i)^2},$$

где x, y и z означают координаты точки P .

Принимая во внимание, что $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, можем написать

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r} \left[1 - \frac{2}{r^2} \left(\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z \right) + \frac{1}{r^2} \left(\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2 \right) \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Разлагая в ряд найдем

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r} \left[1 + \frac{\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z}{r^2} - \frac{1}{2} \frac{\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2}{r^2} + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \frac{(\xi_i x + \eta_i y + \zeta_i z)^2}{r^4} - \dots \right].$$

Если пренебречь членами убывающими сильнее чем $\frac{1}{r^3}$, то для потенциала получим

$$E = \sum \frac{e_i}{r_i} = \frac{1}{r} \sum e_i + \frac{1}{r^2} \left[\frac{x}{r} \sum e_i \xi_i + \frac{y}{r} \sum e_i \eta_i + \frac{z}{r} \sum e_i \zeta_i \right] + \\ + \frac{1}{r^3} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{x^2}{r^2} - \frac{1}{2} \right) \sum e_i \xi_i^2 + \left(\frac{3}{2} \frac{y^2}{r^2} - \frac{1}{2} \right) \sum e_i \eta_i^2 + \left(\frac{3}{2} \frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{2} \right) \sum e_i \zeta_i^2 \right] + \\ + \frac{3}{r^3} \left[\frac{yz}{r^2} \sum e_i \eta_i \zeta_i + \frac{zx}{r^2} \sum e_i \xi_i \zeta_i + \frac{xy}{r^2} \sum e_i \xi_i \eta_i \right] + \dots \quad (2)$$

Первый член ряда не равен нулю если $\sum e_i$ отлично от нуля, т. е. когда преобладают заряды одного знака. В этом случае имеется ион. Если $\sum e_i$ равно нулю, молекула электронеутральна.

Величины $\sum e_i \xi_i$, $\sum e_i \eta_i$, $\sum e_i \zeta_i$ (суммы произведений зарядов на соответствующие координаты) — это компоненты дипольного момента молекулы. Если $\sum e_i \xi_i$ не равна нулю, это показывает, что центры тяжести плюс и минус зарядов не совпадают и молекула полярна. Упрощенно молекула может быть представлена электрической палочкой (по аналогии с магнитиком), на двух концах которой сосредоточены противоположные заряды. Произведение длины диполя на величину заряда и дает момент. Координаты электрических центров тяжести плюс и минус зарядов, повидимому, равны

$$\begin{aligned} \overset{+}{x} &= \frac{\overset{+}{\sum e_i \xi_i}}{\overset{+}{\sum e_i}}; & \overset{+}{y} &= \frac{\overset{+}{\sum e_i \eta_i}}{\overset{+}{\sum e_i}}; & \overset{+}{z} &= \frac{\overset{+}{\sum e_i \zeta_i}}{\overset{+}{\sum e_i}} \\ \bar{x} &= \frac{\bar{\sum e_i \xi_i}}{\bar{\sum e_i}}; & \bar{y} &= \frac{\bar{\sum e_i \eta_i}}{\bar{\sum e_i}}; & \bar{z} &= \frac{\bar{\sum e_i \zeta_i}}{\bar{\sum e_i}} \end{aligned}$$

$$m_x = (x^+ - x^-) \Sigma e_i; \quad m_y = (y^+ - y^-) \Sigma e_i; \\ m_z = (z^+ - z^-) \Sigma e_i. \quad (3)$$

В случае если компоненты дипольного момента равны нулю, молекулу характеризуют $\Sigma e_i x_i^2$; это — компоненты так наз. квадрупольного момента (электрического момента инерции). Далее идут октуполи. В настоящее время о моментах высших порядков ничего не известно. В этой статье мы рассмотрим свойства молекул полярного характера. Атомные размеры имеют порядок 10^{-8} см, а элементарные заряды — 10^{-10} . Поэтому заметный дипольный момент имеет значение — 10^{-18} . Опыт дает в лучших случаях точность до $0,03 - 0,1 \cdot 10^{-18}$. В связи с этим современная методика не может служить критерием полярности, если моменты ниже приведенной величины.

Под действием поля дипольная молекула будет поворачиваться, стремясь стать в положение наименьшей потенциальной энергии. Такой установке мешает беспорядочное тепловое движение. Естественно поэтому, что ориентационная поляризация твердых диполей должна зависеть от температуры (в отличие от деформационной). При абсолютном нуле или близко к нему незначительное поле будет способно ориентировать молекулы полностью. При очень высоких температурах полю трудно будет справиться с тепловым хаосом и ориентация будет незначительна. Повидимому, эффект должен зависеть от величины поля, температуры и величины момента, так сказать от готовности самой молекулы к ориентации. Для нахождения количественной зависимости Дебай целиком перенес на электрические диполи аналогичное рассуждение Ланжевена применительно к парамагнитным газам. В последнем случае молекуле приписывается магнитный момент и исследуется распределение в магнитном поле при учете температурной дезориентации.

Пусть дипольный момент равен m , сила поля F , угол между осью диполя и направлением поля α ; тогда состав-

вляющая момента в направлении поля равна $m \cos \alpha$, а относительная потенциальная энергия — $mF \cos \alpha$. Число диполей, образующих с полем пространственный угол между ω и $\omega + d\omega$ (где $\omega = \sin \alpha d\alpha d\varphi$) будет

$$Ae^{-\frac{mF \cos \alpha}{kT}} \sin \alpha d\alpha d\varphi.$$

Опять-таки A определяется из условия, что, проинтегрировав по всевозможным направлениям (α от 0 до π и φ от 0 до 2π), мы получим полное число диполей. Средний момент равен

$$\bar{m} = \frac{\int \int Ae^{-\frac{mF \cos \alpha}{kT}} m \cos \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi}{\int \int Ae^{-\frac{mF \cos \alpha}{kT}} \sin \alpha d\alpha d\varphi} \quad (4)$$

или

$$\begin{aligned} \bar{m} &= \frac{e^{\frac{mF}{kT}} + e^{-\frac{mF}{kT}}}{e^{\frac{mF}{kT}} - e^{-\frac{mF}{kT}}} \cdot \frac{kT}{mF} \\ \bar{m} &= \frac{1}{3} \cdot \frac{mF}{kT} - \frac{1}{45} \left(\frac{mF}{kT} \right)^3 \end{aligned} \quad (5)$$

Если $\frac{mF}{kT} \ll 1$, т. е. сила поля невелика или температура высока, то можно ограничиться первым членом.

$$\frac{m}{F} = \frac{1}{3} \frac{m^2}{kT}. \quad (6)$$

В ур-ие Ланжевена, вместо F , входит сила магнитного поля и, вместо m , магнитный момент. Обратим внимание на то, что коэффициент $1/3$ появляется в формуле (6), как среднее значение $\cos^2 \alpha$.

Средний момент, вызванный смещением электронов, атомов и групп, а также ориентировкой, равен

$$m = \left(m_e + m_a + \frac{1}{3} \frac{m^2}{kT} \right) F \quad (7)$$

или

$$m = \alpha' F. \quad (8)$$

Классическое ур-ие Клаузиуса-Мозотти дает

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{4}{3} \pi n \alpha'. \quad (9)$$

Здесь D — диэлектрическая постоянная (DEK), n — число молекул в единице объема и α' — поляризуемость. Если молекулярный вес M , число Авогадро N и удельный вес α , то

$$n = \frac{dN}{M}.$$

Отсюда

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi N \left(m_o + m_a + \frac{1}{3} \frac{m^2}{kT} \right). \quad (10)$$

Обычно молекулярная поляризация обозначается так

$$P = \frac{4}{3} \pi N \alpha'. \quad (11)$$

Прежде всего естественно возникает вопрос, поскольку закономерно классическое α' заменить значением

$$m_o + m_a + \frac{1}{3} \frac{m^2}{kT}.$$

Выражение (9) получается из следующих соображений. Представляется молекула, находящаяся между стенками большого конденсатора. Вокруг молекулы мыслится некоторый шаровой объем, большой сравнительно с размерами молекулы. Учитывается сила обусловливаемая зарядами на пластинках конденсатора, далее добавочная сила действующая на молекулу со стороны той части диэлектрика, которая находится вне описанного шара, т. е. между шаром и обкладками. Эта сила обусловливается зарядами индуцированными вне шара и на его поверхности. Такая трактовка макроскопична, ибо действие молекул, отстоящих от рассматриваемой на расстояниях, сравнимых с молекулярными, не учитывается. Поэтому выражение (10) верно прежде всего для газов небольшой плотности. В случае ассоциации, когда две соседние молекулы обладают достаточно большими моментами и могут давать временные комплексы из переплетающихся диполей, выражение (10) уже недостаточно. Равным образом для растворов, где молекулы близки друг к другу и где возможно взаимодействие с растворителем (в особенности если последний сам имеет дипольную структуру), формула (10) не всегда применима. Впрочем, эта опасность не особенно велика, ибо как мы увидим дальше,

моменты одного вещества в разных неполярных растворителях (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , C_6H_4) имеют близкие значения с точностью до $0,04 - 0,1 \cdot 10^{-18}$. Применение формулы (10) для одного вещества в газообразном или жидком состоянии может дать колеблющиеся значения момента.

Ганс сделал попытку уточнить выражение (10) путем учета действия полей, обусловливаемых близлежащими молекулами. Соседи взаимодействуют с молекулой и мешают ей установиться в поле. Вследствие этого дезориентирующее действие будет больше того, которое учитывается в формуле Ланжевена. Отклонение это по Дебая слишком незначительно. Представим себе две близкие молекулы в жидкости. Первая создает поле, действующее в месте нахождения второй. Это поле все время меняется по величине и направлению. Поэтому можно говорить о средней во времени величине напряжения поля и об отклонениях от этого среднего значения. Добавочное поле (флуктуационное) быстро меняется, ибо оно зависит от вращения молекулы. Последнее измеряется временем порядка 10^{-13} сек. Такой короткий срок недостаточен для того, чтобы сказался дополнительный эффект Ганса. Иначе говоря, установка в поле требуемая формулой Ланжевена лишь незначительно искажается влиянием быстро вращающихся соседних молекул. Теория Ганса приводит к сложной формуле, в которую входит новая величина, а именно расстояние между центрами двух молекул при максимальном приближении их друг к другу. Не вдаваясь в вопрос насколько теория Ганса истощающим образом учитывает поправку на взаимодействие молекулярных полей, укажем, что практически эта поправка незначительна. Там, где формула Дебая недостаточна (случай ассоциации, крепкие растворы), формула Ганса дает не лучшие результаты. В других случаях отклонение от формулы Дебая отнюдь недостаточно, чтобы на основании этого предпочесть формулу Ганса. Дело в том, что температурный коэффициент поляризации бывает то положительный, то отрицательный. Некоторые авторы, как Кроо, Богуславский, Пуккор, Люндблад указывают на то, что уравнение (10) по ряду

причин может быть неточно. Прежде всего пропорциональность момента полю лишь приближение. Члены формулы (10), отражающие влияние индуцированных моментов, только в первом приближении не содержат температуру. Поэтому незначительные отклонения могут быть приписаны не только поправке Ганса. На уравнение (10) можно смотреть, примерно, как на уравнение состояния идеальных газов. При небольшом давлении, для газов и разбавленных растворов, оно несомненно является наиболее надежным способом для определения величины дипольных моментов.

Верность формулы (6) дискутировалась и с другой стороны. При выводе среднего значения момента в поле мы пользовались классической статистикой Больцманна. Под действием поля молекула поворачивается вокруг своего центра тяжести, но вращательная энергия может принимать лишь определенные значения, позволяемые квантовой теорией. Оказалось, что старая квантовая механика (целочисленная) дает для ротатора формулу (6) с коэффициентом 1,54, вместо $1/3$. Другой способ расчета с половинными квантами привел к числу 4,57. Интересно, что новая квантовая механика Шредингера-де-Бройля равно и Гейзенберга-Борна дает формулу с коэфф. $1/3$, полученным из классической статистики. В отношении дипольных моментов лишь в шредингеровской механике выполняется условие „соответствия“, т. е. момент при высоких температурах переходит в требуемое классической теорией значение. В следующей маленькой таблице приведены моменты HCl при разных коэффициентах.

Таблица 1

	Коэфф.	$m \cdot 10^{18}$ для HCl
Классическая теория Дебай, 1912	$1/3$	1,03
Целые квантов. числа Паули, 1921	1,54	0,492
Полуквантов. числа Паулинг, 1925	4,57	0,32
Новая квантов. механика, 1926, Менсинги Паули, де-Кронинг, Маннебах	$1/3$	1,03

Отдельные слагаемые формулы (7), расчленяющие поляризацию на электронную, атомную и твердо-дипольную части, не все известны с одинаковой степенью точности.

При переходе от постоянного поля к переменному общая поляризуемость меняется. Она падает с ростом частоты, показывая нерегулярный ход в областях поглощения. Поляризация обусловленная электронным смещением в общем идентична молекулярной рефракции в видимой части спектра. Измерений рефракции в инфракрасной части почти нет, поэтому особенно затруднено знание атомной поляризации. Примерная оценка может быть сделана таким образом. Для газов и жидкостей без постоянного дипольного момента $P_{\text{общ.}} = P_{\text{электр.}} + P_{\text{атомн.}}$. Но $P_{\text{эл.}}$ определяется из рефракции. Это дает возможность вычислить $P_{\text{атомн.}} = P_{\text{общ.}} - P_{\text{электр.}}$. В общем это применимо и к твердым телам с перманентными диполями, поскольку в твердом состоянии диполи можно считать ориентированными и пренебречь дополнительной установкой под действием внешнего поля. С натяжкой сюда же можно отнести и переохлажденные жидкости.

Если газы и жидкости имеют постоянный момент, то для суждения об атомной поляризации надо произвести измерения для вещества в твердом состоянии. Тогда $P_{\text{тверд.}} = P_{\text{электр. тверд.}} + P_a_{\text{тверд.}}$. Затем находят для того же вещества $P_{\text{эл. жидк.}}$ из рефракции и, считая $P_{\text{эл. жидк.}} \cong \cong P_{\text{эл. тверд.}}$, находят P_a .

Такие приближенные расчеты показывают, что атомная поляризация составляет лишь незначительную часть всего эффекта.

Вещество	$P - P_{\text{эл.}}$	Вещество	P	$P_{\text{эл.}}$
Метил бензол . . .	2,9 см ³	CH ₄ газ	7,15	6,45 см ³
Этил бензол . . .	3,4 "	CCl ₄ жидк.		25,8 "
норм. пропил бензол . . .	3,0 "	" тверд.	27	
изо-пропил бензол . . .	3,5 "	CS ₂ жидк.		20 "
изо-бутил бензол . . .	3,0 "	" тверд.	19,8	
		C ₆ H ₆ жидк.		25,65 "
		" тверд.	26,95	
		H ₂ O пар.	∞ 60	3,7 "
		" жидк.	17,5	3,7 "
		" лед (—2,1°) . . .	9,5	3,7 "
		CH ₃ OH жидк. . . .		8,2 "
		" тверд.	13,1	
		C ₂ H ₅ OH жидк. . . .		12,7 "
		" тверд.	16,2	

Аналогичный расчет можно произвести для кристаллогидратов. Если известно P безводной соли и водного гидрата, можно найти P для воды. Деля эту величину на число молекул воды получают $P_{н.о.}$. Вычитая P электр. $= 3,7$ находят P_a в гидрате.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P_{н.о.} = 8,45$	$P_a = 4,75 \text{ см}^3$
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,95	4,25
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7,76	4,07

Полученные P_a меньше чем соответственная величина для льда ($5,8 \text{ см}^3$) и, кроме того, взаимно различны. Это зависит от силы связи воды в решетке. Разные молекулы воды в одной молекуле соли неодинаково связаны. Для первой молекулы ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) находят еще меньшее значение P_a , что объясняется сильной деформацией. Сопоставляя большой материал, Смит нашел, что 1) P_a не аддитивно, 2) P_a тем больше, чем больше атомных ядер и групп в молекуле, 3) P_a тем больше, чем более асимметрично расположены диполи в молекуле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

Измерение DEK газов при разных температурах дает возможность определить дипольные моменты по формуле (10)

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d} = A + \frac{B}{T} \quad (12)$$

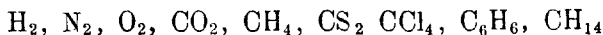
где

$$B = \frac{4}{9} \pi \frac{N}{K} m^2 \quad (13)$$

Отсюда подстановка $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$, $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ дает

$$m = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}.$$

Если выражение $\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d}$ не меняется с температурой ($B=0$), то момента в молекуле нет. Опыт показывает, что в атомах нулевой группы в молекулах



постоянные диполи отсутствуют. Для лучшей уверенности в точности формулы (12) измерения *DEK* должны производиться при не слишком низких температурах и не слишком сильных полях, когда возможно диэлектрическое насыщение, т. е. приближение к наиболее полной ориентации. В последнем случае *DEK* убывает (Ратновский, Гервер).

В качестве методов пользуются 1) усовершенствованным методом Нернста, 2) резонансным, 3) методом незатухающих колебаний, 4) эллипсоидным по Фюрту и др. В последнее время усовершенствован способ молекулярного пучка, заключающегося в перенесении опыта Штерна — Герлаха на случай электрического поля. Этот метод, уточненный Эстерманом, примерно так относится к методу Штерна, как теория Дебая к Ланжевеновской.

Если измерение *DEK* дано лишь для одной температуры, то для определения момента нужно элиминировать член *A* в формуле (12). Для этого пользуются уравнением Лоренц-Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (14)$$

где *n* — коэффициент преломления.

Если выбрать соответствующим образом частоту падающей волны, можно достигнуть того, что из поляризации электронной, атомно-ядерной или твердо дипольной одна или две будут элиминированы. По существу можно говорить об *DEK* для данной длины волны. На ориентацию и соответствующую установку в поле требуется некоторое время для достижения стационарного состояния. Так происходит в статическом поле. Если же поле переменное, то после изменения направления диполи переориентируются, на что требуется некоторое время. Если переменное поле большой частоты, то молекулы вообще не успевают следить за полем и тогда твердые диполи не будут влиять на поляризацию. Дебай применил к этому явлению понятие времени релаксации, которое Максвелл ввел в кинетическую теорию газов. Там речь идет о том, через сколько времени

молекулы, уклонившиеся по какой либо причине от нормального распределения скоростей, вернутся к нему, если будет устранена причина, вызвавшая отклонение. Под временем релаксации и при этом понимается время, через которое отклонение падает до $e^{-1} = 0,36$ части прежнего значения.

Если частицы радиуса a вращаются в жидкости с вязкостью μ , то для времени релаксации Дебай находит

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

Для воды это дает при $a = 2 \cdot 10^{-8}$, $\tau = 0,25 \cdot 10^{-10}$ сек. Для воздуха получается, примерно, в 8—10 раз больше. Соответственные частоты лежат в области коротких радиоволн. Таким образом получается возможность объяснить явление аномальной дисперсии и поглощения в электрической части спектра.

В случае коллоидных частиц в виде длинных дипольных палочек уже при частоте 10^6 ориентация не будет иметь места. При частотах 10^{15} скажется лишь эффект смещения периферических электронов, при $\nu = 10^{17}$ (область рентгеновых лучей) поляризация будет обуславливаться внутренними электронами атома. Таким образом коэффициент преломления по формуле Лоренц - Лоренца позволяет определить деформационную поляризацию. Полученное A можно подставить в формулу (12) и вычислить момент. Этот способ уже не обладает той точностью, как первый, ибо полярные молекулы дают полосы поглощения как в ультрафиолетовой, так и в инфракрасной части спектра. Последние объясняются частично действием твердых диполей, частично внутриатомными колебаниями в молекуле. Если деформационная поляризация невелика в сравнении с полной, то небольшая ошибка в величине первой мало влияет на результат вычисления. В этом случае указанный метод (комбинация формул DEK и рефракции) дает удовлетворительное совпадение с моментом, находимым по температурному коэффициенту DEK.

Уравнение (12) применимо и к растворам, если считать,

что поляризация раствора подчиняется аддитивности составных частей. Результаты могут искажаться взаимодействием молекулярных полей. В разбавленных растворах растворенные молекулы относительно далеки друг от друга, но близки к молекулам растворителя. Если последний неполярен, он может рассматриваться как квадруполь, октиполь и т. д. В этом случае сила взаимодействия убывает обратно пропорционально более высокой степени расстояния чем при взаимодействии диполей. Пренебрегая действием электросимметричных многополей растворителя на диполь, можно применить уравнение (12), экстраполируя поляризацию на случай бесконечного разбавления. Пусть DEK раствора D' ; в единице объема n_1 молекул первого рода (мол. веса M_1) и n_2 молекул 2-го рода (мол. вес M_2). Тогда

$$\frac{D' - 1}{D' + 2} = \frac{4}{3} \pi (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2) \quad (15)$$

Введем обозначения

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = f; \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = f_2 \quad (16)$$

Получим

$$\frac{D' - 1}{D' + 2} \frac{1}{(n_1 + n_2)} = \frac{4}{3} \pi (f_1 \alpha_1 + f_2 \alpha_1) \quad (17)$$

Плотность раствора d_1

$$d_1 = \frac{n_1 M_1}{N} + \frac{n_2 M_2}{N} \quad (18)$$

Из (18) и (16) имеем

$$\frac{1}{n_1 + n_2} = \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{N d_1}$$

Представляя это в уравнение (17), найдем

$$\frac{D' - 1}{D' + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_1} = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) \quad (19)$$

Но $\frac{4}{3} \pi N \alpha_1$ есть поляризация первого компонента (P_1), и соответственно $\frac{4}{3} \pi N \alpha_2$ — второго (P_2). Это дает

$$\frac{D' - 1}{D' + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_1} = P_1 + P_2 = P_{12} \quad (20)$$

P_{12} — поляризация смеси определяется из опыта.

Если поляризация чистого растворителя известна, можно вычислить P_2 — растворенного вещества. Эта последняя наносится на график для разных концентраций раствора и берется предельное значение.

$$P_2 \text{ при } \lim f_2 = 0$$

Вычитая из полученного P_2 температурно независимую часть по формуле (14), находят значение B в формуле (12), а отсюда и момент.

ДЕК растворов могут быть определены при разных температурах и таким образом член B (формулы 12) получится без помощи рефракции. К сожалению, при этом температурный интервал ограниченнее, чем у газов.

Наконец моменты могут быть вычислены из уравнения состояния реальных газов. Взаимное притяжение (Ван дер Ваальсова сила), повидимому, имеет электростатический характер. При этом возможна взаимная деформация и ориентация.

Представляя уравнение состояния в развернутом виде с вириальными коэффициентами и сопоставляя соответствующие члены ряда с результатами статистического расчета можно, как показал Кэзом, вычислить момент. Однако этот способ ненадежен для обнаружения полярности, ибо в исследованных случаях результаты могут быть интерпретированы иногда, как с точки зрения дипольного, так и квадрупольного взаимодействия.

Разные способы определения моментов, как-то: измерение *ДЕК* газов, при разных температурах, при постоянной или переменной плотности, при одной температуре с учетом рефракции, нахождение поляризации в растворе, приводят иногда к несколько отличающимся значениям моментов. В жидкости и газе моменты отнюдь не обязаны совпадать. Явление ассоциации диполей тоже ведет к изменению среднего наблюдаемого момента. Однако методика в последнее время разработана настолько, что для многих веществ величины моментов хорошо известны.

ПОЛЯРНЫЕ ГРУППЫ И ДИПОЛИ

Дипольный момент является физической константой, характеризующей молекулу в отношении электросимметрии. Однако лишь в случае сравнительно несложных молекул (H_2O , NH_3) можно, комбинируя данные из молекулярных спектров с найденными моментами, близко подойти к вопросу о структуре. Часто интерпретация имеет гипотетический характер. Для большей части органических веществ моменты получены из измерений *DEK* раствора. Растворитель обязательно должен быть неполярный (CS_2 , C_6H_6 и др.). Лишь в этом случае влияние среды ничтожно, как видно из таблицы.

Таблица 2

Растворитель	Растворенное вещество	$m \cdot 10^{18}$
C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	3,90
CS_2	"	3,89
C_6H_{14}	"	3,89
C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,55
CS_2	"	1,52
C_6H_{14}	"	1,55
C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1,70
CS_2	"	1,64
C_6H_{14}	C_{10}H_8	0,72
CS_2	C_{10}H_8	0,69
	OC_2H_5	
		
C_6H_6		1,76
CCl_4	OC_2H_5	1,72

Между моментом определенным в газе и в растворе возможна несколько большая разница. Для этилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в парах находят $1,1 \cdot 10^{-18}$, а в растворе $1,22 \cdot 10^{-18}$. Из трехатомных молекул CO_2 и CS_2 не имеют постоянного момента. Можно допустить, что в них O и S атомы расположены линейно и симметрично. Жирные насыщенные углеводороды не имеют диполей. В них моменты C—H связей повидимому взаимно компенсируются. Из ненасыщенных соединений этилен C_2H_4 не диполен. Однако момент появляется, когда по обе стороны двойной связи радикалы

не одинаковы. Уже α -бутилен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ имеет небольшой момент $\sim 0,37 \cdot 10^{-18}$. Вообще же сыпный материал в отношении непредельных углеводородов так незначителен, что не допускает каких-либо однозначных выводов. Замещение водорода какой-нибудь группой— CON , COOH , OH , NO_2 , NH_2 , Cl , Br , J .—влечет появление момента. При этом иногда дело обстоит так, что величина момента главным образом определяется полярной группой, но не зависит от остатка молекулы. Практически все спирты имеют $m = \sim 1,70 \cdot 10^{-18}$ независимо от длины углеводородной цепи, характера радикала (алифатического или ароматического) и от положения OH группы ($-\text{CH}_2\text{OH}$ связь, $-\text{CHOH}-$, $\equiv \text{C}-\text{OH}$).

Таблица 3

Вещество	$m \cdot 10^{18}$	Вещество	$m \cdot 10^{18}$
CH_3OH . . .	1,68	Диметил $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	1,69	Этил карбинол	1,8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. . .	1,66	Нор. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	1,7
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. . .	1,66	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ нор. гептанол . .	1,7
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. . .	1,66	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	1,7
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. .	1,72	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	1,7
„ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. .	1,76	$(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{CHOH}$	1,7

Аналогичное явление имеет место и в кетонах. Наличие $=\text{CO}$ группы обуславливает постоянный момент.

Таблица 4

$\text{CH}_3\text{COCCH}_3$	2,71
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	22,79
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	2,72
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	2,72
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2$	2,79
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,76

Эта закономерность была, правда, скорее в качественной форме замечена Дж. Томсоном еще до того, как были с достаточностью измерены моменты. Томсон нашел, что отношение *ДЕК* некоторых жидкостей к числу полярных групп в единице объема имеет почти постоянное значение. Эта зависимость в спиртах объясняется тем, что большая

часть поляризации приходится на долю эфранционного дефекта.

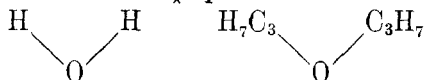
Упомянутые случаи спиртов и кетонов являются единственными, когда только полярная группа накладывает отпечаток на молекулярный диполь. Чаще момент меняется в гомологических рядах. Но это изменение не всегда происходит в одну сторону с удлинением углеводородной цепи.

Таблица 5

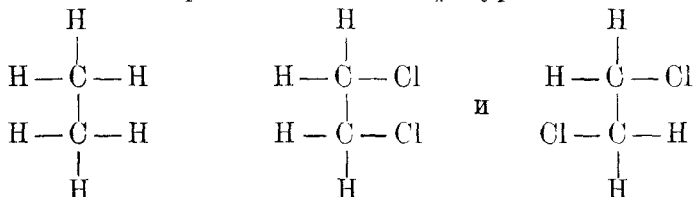
Нитрилы		Эфиры	
HCN	2,65	(CH ₃) ₂ O	1,85
CH ₃ HN	3,11	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,10
C ₂ H ₅ CN	3,34	(C ₃ H ₇) ₂ O	0,85
C ₃ H ₇ CN	3,46	НОН	1,85
C ₄ H ₉ CN	3,84		
Гал. алкилы			
HC ₂ Cl	1,86		
C ₂ H ₅ Cl	1,99		
C ₃ H ₇ Cl	1,87		

Допущение ионогенности молекулы привело к упрощенному представлению дипольных моментов. Теории Косселя и затем Лангмюра исходили из того что электроотрицательный атом „перетягивает“ электрон. Поэтому молекула трактовалась как сочетание ионов. Теперь от этих взглядов приходится отказаться. Если бы газообразный HCl состояло из H⁺ и Cl⁻, то момент был бы равен заряду на расстояние между центрами плюс и минус заряда. Из спектральных данных известно, что расстояние между ядрами в HCl равно $1,27 \cdot 10^{-8}$ см. Отсюда получается момент, равный $6 \cdot 10^{-18}$, между тем опытное значение — $1,03 \cdot 10^{-18}$. Речь, повидимому, должна идти о смещении электронов или о внутримолекулярной поляризации. Действие полярной группы может далеко простираться вглубь молекулы и сказаться не только на ближайшем соседе. Нужно сказать, что ход моментов в гомологических рядах не всегда может быть интерпретирован просто. В эфирах, как и в ряде других случаев, когда кислород является мостом между двумя группами, можно принять, что он обладает угловой валентностью. Две черточки, которыми химия наделяет кислород,

лежат под углом. По мере роста $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \dots$ групп угол, повидимому, увеличивается, это влечет „выпрямление“ молекулы, увеличение симметрии и уменьшение дипольного момента. Об этом говорит падение момента от 1.85 для воды до 0.85 для пропилового эфира



Объяснение хода значений моментов в гомологических рядах многими авторами связывается с понятием „свободной вращаемости“, заимствованным из органической химии. В основе этого лежит отсутствие изомерных производных этана. Сочетание C и 4H простейшим образом может быть представлено в виде тетраэдра с углеродом в центре. Молекула C_2H_6 уподобляется двум тетраэдрам с общей вершиной. Если схематически представить это, то для двухлорзамещенного $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ мыслимы конфигурации:



Опыт не дает двух изомеров. В числе возможных объяснений этой трудности допускается вращаемость тетраэдров. Дипольный момент, являющийся векторным свойством, зависит от угла наклона и поворота составных тетраэдров. Это создает почву для разных гипотетических пространственных конфигураций, в результате которых появляются опытно наблюдаемые моменты. Свободная вращаемость может иметь результатом установку в положении минимума потенциальной энергии. Ординарные связи вращаются вокруг оси валентности, стремясь сблизить противоположные заряды. Вращающийся радикал колеблется с тем большей амплитудой, чем меньше на него действуют соседние заряженные группы.

Допущение, что носителями моментов являются полярные группы, недостаточно. Вернее говорить о межатомных

связях, меняющихся в одной молекуле от группы к группе. Симметричный метан CH_4 не имеет дипольного момента. Замена водорода хлором дает CH_3Cl с $m = 1,9 \cdot 10^{-18}$. Смещение первого электрона происходит легче, чем второго и третьего. Моменты CH_2Cl_2 и CHCl_3 меньше векторных сумм, ибо разные $\text{C}-\text{Cl}$ связи не равноценны. Попытка приписать каждой связи постоянный момент не достигает цели уже потому, что принятой величиной не удается пользоваться для расчета момента, появляющегося при наличии нескольких связей в молекуле. Далее для одной и той же связи в ароматическом и жирном ряду получаются разные значения. Так m для CH_3Cl равно $1,86 \cdot 10^{-18}$, а для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — 1,56. Изменение момента в зависимости от полярной группы или атома видно из таблицы.

Таблица 6

X	CH_3X	HX
Cl	1,86	1,03
Br	1,82	0,79
I	1,6	0,38
CN	3,11	
NO_2	3,1	
NH_2		1,55

Таблица 7

NH_3	1,55
PH_3	0,5
AsH_3	0,15
H_2O	1,85
H_2S	1,1*

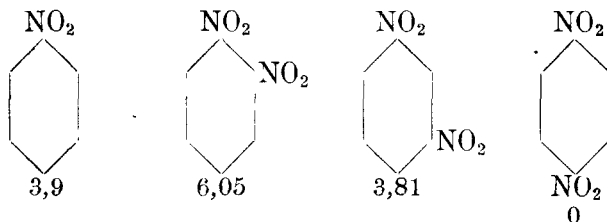
Моменты однотипных соединений одной группы в периодической системе имеют ход указанный в таблице 7.

Для бензольных производных характерно появление момента при замене водорода любой группой.

Таблица 8

X	$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	X	$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$
CH_3	+ 0,4	OH	— 1,7
NH_2	+ 1,6	OCH_3	— 1,2
NO_2	— 3,9	COOH	— 0,9
CONH_2	— 2,3	Br	— 1,5
Cl	— 1,56	CN	— 3,85
I	— 1,25		
COOCH_3	1,8		

Особый интерес представляют моменты ди и три — замещенных в зависимости от взаимного положения групп (орто, мета или пара). Для динитробензолов получены следующие значения.



Если принять: 1) Равноценность связей всех групп с ядром и 2) плоскостной характер C_6H_6 , то момент можно вычислить по правилу векторного сложения. Относительно бензольного ядра орто группы находятся под углом в 60° , мета — 120° и пара — 180° . Поэтому

$$m_{орто} = \sqrt{m^2 + m^2 + 2m^2 \cos 60^\circ} = m\sqrt{3}$$

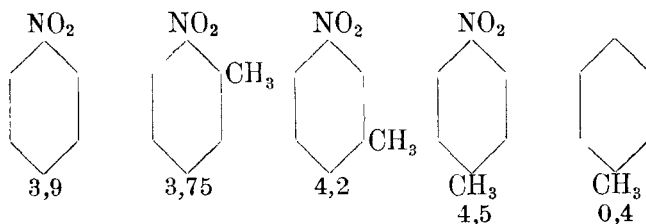
$$m_{мета} = \sqrt{m^2 + m^2 + 2m^2 \cos 120^\circ} = m$$

$$m_{пара} = 0.$$

В динитрозамещенных, как видно, такая закономерность выполняется. Если обе замещающие группы различны, результирующий момент равен

$$m_{орто} = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2 \cos 60^\circ}$$

Приведем для примера нитротолуолы.



Пара динитробензол не имеет момента. Обе нитрогруппы, одинаковые по знаку, взаимно компенсируют друг друга, находясь в противоположных концах молекулы. Наоборот, пара нитротолуол имеет момент, приблизительно равный

сумме моментов NO_2 и CH_3 . Здесь происходит взаимное усиление, вызванное тем, что группы противоположны по знаку. Это позволяет приписать замещающим группам соответствующие знаки. Принимая для хлора минус заряд, мы по признаку взаимного усиления или ослабления находим знаки других групп.

Правило векторной аддитивности моментов было высказано Д. Ж. Томсоном и проверено на небольшом материале Керром (для OH и CN замещенных). Как мы увидим, применимость этого правила весьма ограничена.

Следующая таблица дает опытные и вычисленные значения.

Таблица 9.

	Най- дено	Вычи- слено		Най- дено	Вычи- слено
Симм. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$. .	0,7	0	Орто $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. . .	1,6	2,6
α нитронафталин . .	3,62	3,75	Мета » . . .	1,1	1,5
1—5 динитронафталин . .	0,6	0	Пара » . . .	0	0
1—8 » . . .	7,1	7,5	Орто $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$. . .	1,8	2,3
Орто $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. .	4,3	4,78	Мета » . . .	1	1,3
Мета » . . .	3,4	3,26	Орто $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$. .	1	1,7
Пара » . . .	2,6	2,1	Мета » . . .	2,4	2,9
Симм. $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$. . .	0,2	0	Пара » . . .	3,3	3,4
Пара $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. . .	2,53	2,19	» $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$. .	2,4	1,1
Орто $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. .	4,45	3,27	» $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. .	3,5	3
Мета $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. .	4,72	4,69	» $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$. . .	2,4	0,2
Пара » . . .	7,1	5,26	» $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. .	5,1	2,2
Орто $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. . .	2,3	2,6	Орто $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. .	0,63	0,6
Мета » . . .	1,6	1,5	Мета » . . .	0,4	0,46
Пара » . . .	0	0	Пара » . . .	0,2	0

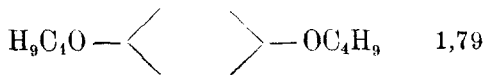
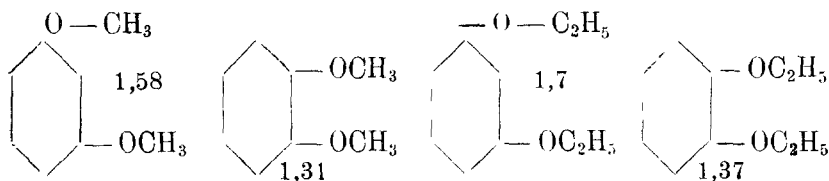
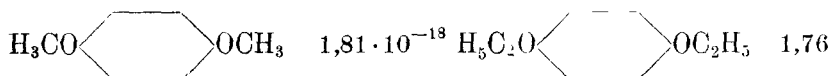
Иногда получают лучшие значения, когда в дизамещенных каждой группе приписывают не ее момент в моносоединениях, а некоторый другой. Это видно из таблицы 10.

Таблица 10.

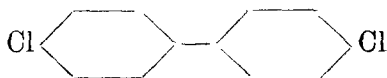
	Найдено	Вычислено из	Вычислено из
		$\text{OH} = -1,73$	$\text{OH} = -1,63$
		$\text{CH}_3 = +0,4$	$\text{CH}_3 = +0,2$
Орто креозол	1,54	1,57	1,54
Мета »	1,76	1,97	1,74
Пара »	1,86	2,13	1,83

Из приведенных данных видно, что построить элементарную теорию векторной аддитивности моментов не удастся. Интересно, что часто отклонения значительны для орто-

соединений. При этом группы наиболее близки и взаимно влияют одна на другую. Такое влияние, однако, наблюдается и на некоторых пара-соединениях, когда группы наиболее удалены. Пара- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ по правилу аддитивности должно иметь момент 5,3, между тем опыт дает 7,1. Вопрос о том, насколько простирается влияние замещающей группы на бензольное ядро, может быть выяснен из спектров поглощения в ультрафиолетовой части. Возможно, что группы расположены не в направлении от центра бензольного кольца, а образуют углы. Для обнаружения угловой валентности на помощь должны прийти рентгенограммы изучаемых соединений. Характерны значения моментов, когда обе группы связаны с ядром через кислородный атом. Такая связь независимо от положения обуславливает сильный момент. В этом отношении интересны гидрохиноны и их производные.



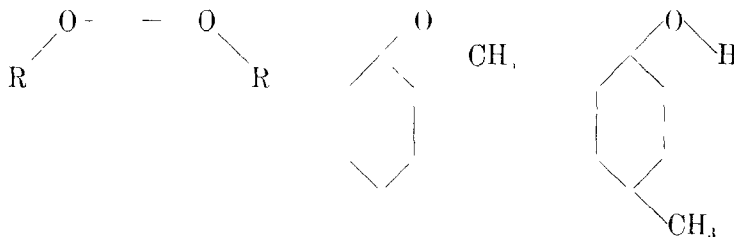
Симметричный диэтилбензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ почти неполярен ($m = \approx 0,2 \cdot 10^{-18}$). Таким образом связь через кислород даже в пара соединениях обуславливает наличие момента. Аналогично ведут себя дифенилы. Дихлор и динитродифенилы неполярны.



Между тем

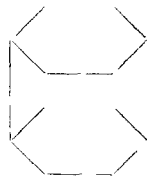


Взаимная индукция групп, которая химически отвечает побочной валентности, увеличивает асимметрию. Особенно это свойство присуще кислороду и азоту с их угловыми валентностями.



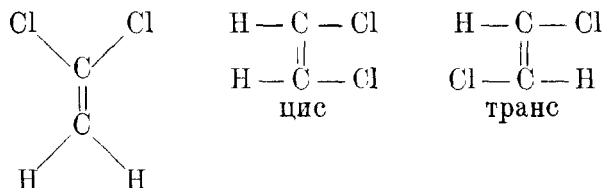
Замещенные группы иногда рассматриваются (Эстерманн), как сильно деформированные ионы, вызывающие смещение в углеводородной цепи. По такой трактовке момент приписывается молекуле в целом.

Если дифенильные производные неполярны, то это может быть аргументом в пользу плоскостного распределения бензольных ядер. С другой стороны, наличие момента связывается с пространственной конфигурацией, как видно на рисунке, где бензольные ядра лежат одно на другом.



К числу соединений, представляющих интерес с точки зрения связи между моментом и расположением полярных групп, относятся цис- и транс-изомеры этиленовых производных.

Для соединений типа $C_2H_2Cl_2$ возможны такие структуры:



Строение молекулы типа $CCl_2=CH_2$ однозначно определяется химическими методами. В случае цис- и транс-соединений химия знает два изомера, но не всегда можно указать, какой из них цис и какой транс. Обычно цис-соединению приписывают более высокую температуру кипения и больший коэффициент преломления. Однако, между этими свойствами и составом связь априори указана быть не может. Иногда одни авторы считают цис-соединением то, которое другими считается транс-молекулой. Момент в данном случае дает возможность определить конфигурацию. В транс-соединениях полярные группы должны частично или целиком компенсироваться, чего нет в цис-изомерах, поэтому первые должны иметь незначительный момент (или нуль), а вторые — заметный. Это подтверждается опытом.

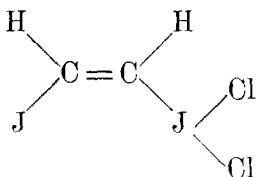
Решение вопроса о цис- и транс-изомере, на основании измерения момента, невозможно в случае наличия в замещающих группах кислорода или азота, поскольку последние искажают эффект.

Т а б л и ц а 11.

$C_2H_2Cl_2$ цис	1,9
» транс	0
$C_2H_2Br_2$ цис	1,4
» транс	0
$C_2H_2J_2$ цис	0,8
» транс	0
C_2H_2ClBr цис	1,6
» транс	0

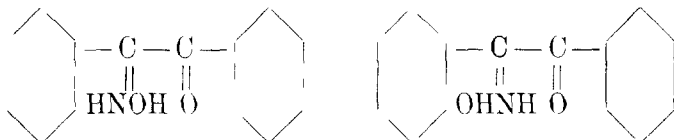
Для хлориодэтилена Эррера дает значение цис — 0,6 и транс — 13. Указанный автор объясняет это тем, что в C_2H_2ClI иод положителен по отношению к хлору, чему

косвенным доказательством является способность C_2H_2ClJ давать продукты присоединения.

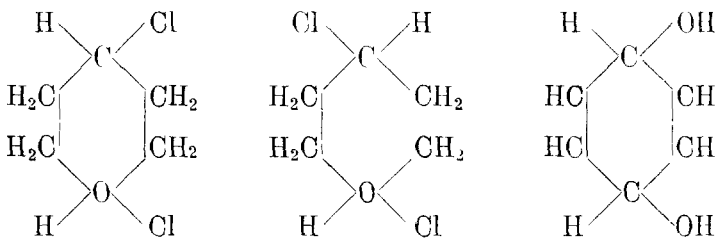


С другой стороны, в пара иодбромбензоле J и Br имеют одни знаки, ибо взаимно ослабляют друг друга, вследствие чего момент уменьшается. Возможно, что Эррера считает цис-изомером то, которое в действительности есть транс-соединение.

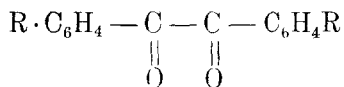
Определение моментов может служить критерием для идентификации молекул в ряде случаев, когда химическое различие неосуществимо. Сюда относятся бензилы оксимов.



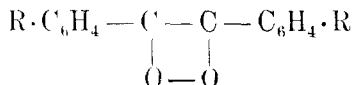
Терефталевые производные, хинолы, декалины и т. д.



Исследование дипольных моментов может облегчить задачу выяснения структурных особенностей. Замещенные бензилы дают, например, два изомера — желтый и бесцветный. Для объяснения Шэнберг считает, что желтая форма есть нормальный 1—2 дикетон



а бесцветная — перекисный изомер

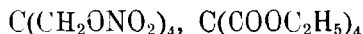


Возможно однако, что здесь речь идет о цис- и транс-изомерии при ординарной связи $\text{C} - \text{C}$. Это поддерживается тем обстоятельством, что бесцветная форма не обнаруживает перекисных свойств.

Изучение моментов, тесно связанных со степенью симметрии в структуре молекулы, не прошло мимо основного вопроса органической химии о тетраэдрическом углероде. Оказывается, что четырехзамещенные метана CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_4$, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{J})_4$ не дипольны.

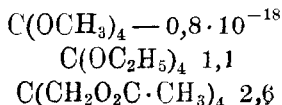
Такой результат находится в согласии с классической теорией.

Но другие тетрапроизводные как



обнаруживают наличие момента.

Приведем примеры:



Хотя приведенные числовые значения не особенно точны, ибо при вычислении этих моментов в растворах не сделано экстраполяции до бесконечного разбавления, все же не может быть сомнений в дипольном характере указанных молекул. Наличие моментов было истолковано Вейсенбергом, как подтверждение его взгляда на то, что углеродные соединения построены не по типу тетраэдра, а тетрагональной пирамиды с углеродом в вершине и замещающими группами в плоскости. Молекулярный спектр CH_4 и связанные с ним моменты инерции тоже не вяжутся с тетраэдрической структурой. Исследование рентгенограмм пентаэритритов привело Марка и Вейсенберга к заключению, что замещенные группы лежат в одной плоскости.

Кнагс сомневается в том, что рентгенограммы истолкованы правильно. Во всяком случае, как указывает Дебай, наличия момента еще недостаточно для постулирования тетрагональной структуры. Но, с другой стороны, отсутствие момента (напр. в $\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_4$) еще не является доказательством тетраэдричности. Отсутствие момента в соединениях типа SA_4 говорит лишь за центрическую симметрию молекулы. Таким образом в этом вопросе дипольные моменты недостаточны для окончательного решения. Характерно, что у пентаэритритов появление кислородных атомов, связанных с углеродом, сопровождается появлением момента.

Детальный расчет структуры можно провести лишь для не слишком сложных молекул. Если учесть поляризацию кислорода в молекуле воды, то условие линейной несимметрической модели требует, чтобы один водород отстоял от кислорода дальше, чем другой, в 1,85 раза. Но такая модель неустойчива уже при небольших колебаниях водорода. Что касается симметричной линейной модели, то она отпадает, ибо с ней связано отсутствие момента. Расчет, сделанный при допущении треугольной структуры, приводит к устойчивой конфигурации. Молекулярный спектр воды по Гунду допускает два решения. По первому — угол между двумя водородами и кислородом равен 64° , по второму — 110° . В обоих случаях расстояние между O и H, примерно, то же — $1 \cdot 10^{-8}$ см. Если, пользуясь этими данными и учитывая поляризацию кислорода, рассчитать возможные моменты, то они должны быть равны — $1,34 \cdot 10^{-18}$ или $4,32 \cdot 10^{-18}$. Опытная величина $1,84 \cdot 10^{-18}$ (Зенгер) лежит между обоими значениями, ближе к первому. Поэтому треугольная структура воды наиболее обоснована. Аналогичные рассуждения приводят к структуре аммиака в форме треугольной пирамиды с азотом в вершине и тремя водородами в основании. Согласно квантовой механике молекулы, содержащие более трех ядер, могут иметь два минимума энергии. Вероятность взаимного перехода зависит от высоты порога, разделяющего оба минимума. Отсюда не исключена возможность, в будущем, получить взаимно превращающиеся

изомеры таких молекул, которые химической структурной теорией не предусмотрены. Опыт с орто- и параводородом учит нас тому, что физические теории оплодотворяют химию и вливают в нее новое содержание.

Ассоциация

Термины ассоциация и ассоциированная жидкость уже давно получили права гражданства в физической химии. Обычно дело обстоит так, что разные отклонения (повышенный молекулярный вес, аномальная упругость пар смесей, своеобразный ход кривой вязкости и т. д. и т. д.) приписывались ассоциации. Вопрос прежде всего в физическом содержании этого понятия. Если для идеального газа кинетическая теория дает простую зависимость между p , T и V , если к кристаллической решетке применимы уравнения Борна, Грюнейзена и других, то к „идеальной“ жидкости у нас еще нет ясного подхода. Межмолекулярные Вандер Ваальсовы силы в жидкости сводятся к ди, квадрату и вообще полипольному взаимодействию. Выражения для потенциальной энергии системы диполей только тогда сравнительно просто получаются из статистического расчета, если расстояния между диполями значительно превышают

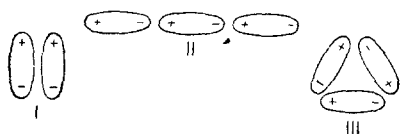


Рис. 1.

размеры диполей. В случае жидкости это условие не выполнимо. В связи с этим наши знания в этой области качественного характера. В простейшем случае

можно говорить о сочетании нескольких молекул в разных формах, как это видно на рис. 1.

В первом случае два диполя, приближаясь разноименными частями, дают квадруполь, во втором — получается цепочечная связь. Эта последняя характерна для некоторых коллоидов (золь пятиоксида ванадия), причем увеличение момента вызывает рост *ДЕК*. Сочетания молекул могут привести к уменьшению момента (даже полному аннулированию его) или, в других случаях, к увеличению диполей. И те и другие случаи должны рассматриваться как ассо-

циация. Полученные в результате сочетаний молекулы отнюдь не являются раз на всегда сформировавшимися комплексами. Здесь применима статистическая трактовка в том смысле, что микронаблюдение за жидкостью в течение долгого времени должно дать средние значения для молекулярных комплексов разной степени сложности, разной формы сочетания и устойчивости. Вопрос о характере ассоциации (увеличение или уменьшение момента) должен решаться на основе исследования поляризации растворов. Для получения несложной картины, в которой можно разобратся, растворитель должен быть неполярным. Из уравнения 20 можно найти поляризацию растворенного вещества как функцию концентрации. Прежде всего обратим внимание на то, что вычисляя P_2 , экстраполируя на случай разбавленных растворов и вычисляя момент, мы не всегда находим то же значение, как для газа. Это объясняется невозможностью элиминировать взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Ассоциация растворенных диполей с квадрупольными растворителя дает искаженное значение поляризации. Неполярные смеси $\text{CS}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$ дают нормальный аддитивный ход. Кривые поляризации растворенных веществ (ось абсцисс f_2 , ось ординат P_2) бывают трех родов.

1) P_2 постоянно, ассоциации нет; P_2 — аддитивно.

2) P_2 меняется однообразно, напр., все время падает, доходя до значения поляризации чистого растворенного вещества ($f_2 = 1$). Это означает, что с ростом концентрации молекулы все больше ассоциируются с уменьшением дипольного момента. Это наблюдается для нитробензола, уксусной кислоты, эфира, хлорбензола, хинолина, растворенных в бензоле.

3) P_2 сперва растет, достигает максимума, затем падает. Это наиболее сложный случай, связанный с наличием двойной ассоциации. Сперва преобладает соединение молекул с результирующим моментом большей величины, затем с ростом концентрации образуются комплексы с взаимной компенсацией моментов, что вызывает падение поляризации. Это наблюдается для спирта в бензоле. Та часть поляриза-

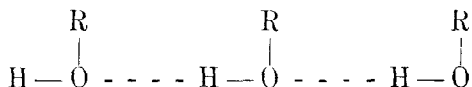
ционного эффекта, который вызывается электронным смещением, при молекулярном взаимодействии не меняется. Таким образом рефракция нечувствительна к ассоциации. Последняя влияет только на ориентационный член. В случае двух неполярных жидкостей тоже возможна ассоциация (взаимодействие квадруполь), которая по *DEK* определена быть не может.

Если обе жидкости полярны, то ход общий поляризации так сложен, что нет достаточных оснований для суждения о поведении отдельных диполей.

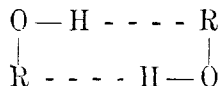
Особый случай в растворах имеет место, когда диполи растворителя поляризуются ионами. Сила поля отдельного иона равна $\frac{e}{Dr^2}$, что при $e = 4.77 \cdot 10^{-10}$, $DEK = 80$ и $r = 10^{-7}$ дает 180 000 вольт/см. В таких полях диполи ориентируются почти нацело и приближенная формула Лянжевена уже недостаточна. *DEK* перестает быть константой. Ионы ориентируют соседние диполи настолько, что последние уже не подчиняются внешнему полю. Наступает диэлектрическое насыщение, часть молекул уходит от контроля поля и *DEK* падает. Окружение иона оболочкой поляризованных и ориентированных диполей обуславливает гидратацию или сольватацию. К сожалению, данные *DEK* ионных растворов таковы, что получить критерии для ассоциативной способности по данным гидратации не удается.

Ассоциация зависит не только от величины диполя, но и от геометрического положения его в молекуле. Из одного только момента нельзя сделать вывод о характере ассоциации. Небольшие (недлинные) молекулы первых спиртов гомологического ряда сильно ассоциированы. С удлинением углеводородной цепи способность к ассоциации падает. С этим в связи находится и уменьшение растворимости в воде. В элементарной теории ассоциации принимается, что в растворе имеется смесь комплексов и ординарных молекул, равновесие между которыми подчинено закону действия масс. В простейшем случае допускается существование двойников и одиночных молекул. Образование ассоциированной молекулы сопровождается уменьшением

осмотического давления. Эти же растворы должны дать ненормальный ход поляризационной кривой. Такая трактовка не более, как первое приближение, ибо ассоциация даже в разбавленных растворах дает молекулы разной сложности. Для объяснения двоякого поведения спирта, показывающего сперва рост поляризации, допускается ассоциация по типу



В крепких растворах убыль поляризации возможно связана с другой конфигурацией



Численное выражение степени ассоциации весьма сложно. В простейшем случае, если ассоциацией считать соединение двух дипольных молекул в один бездипольный двойник, можно степень ассоциации выразить, как отношение числа молекул, находящихся в состоянии комплексном, к общему числу молекул. При такой трактовке в ориентационный член формулы 12 входит не полное число молекул, а только свободные, неассоциированные. Это дает

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha' + \frac{4}{9} \pi N_0 \frac{m^2}{kT} \quad (21)$$

Из уравнения 21 находят N_0 и дальше степень ассоциации

$$\eta = \frac{N - N_0}{N}$$

Результаты такого расчета даны в табл. 12 для эфира в бензоле.

Т а б л и ц а 12.

Концентрация
этилового эфира 100 η
в проц.

9,02	0,5
29,77	2,1
60,27	3,6
90,49	3,9
100	3,9

По формуле 21 можно сравнить η с величиной момента для чистых дипольных жидкостей. При этом с ростом момента растет и ассоциация.

Т а б л и ц а 13

Вещество	η	$m \cdot 10^{18}$
Нитробензол . . .	80,7	3,84
Хниолин	59,2	2,25
Пиридин	57,9	2,11
Хлорбензол . . .	41,0	1,55
Этиловый эфир .	3,9	1,22

Способ расчета по формуле 21 верен лишь при допущении, что в результате ассоциации из двух диполей получается квадруполь. В общем случае численной мерой может быть взято отношение среднего, массового момента к единичному, точному моменту.

Повышение температуры способствует нарушению конфигурации ассоциированных молекул. Поэтому вогнутости и выпуклости в кривых поляризации должны выпрямляться, приближаясь к нормальному аддитивному ходу. Поэтому у ассоциированных жидкостей поляризация может расти с температурой, благодаря образованию все большего количества свободных диполей, вместо того чтобы падать по Дебаю. В этом одна из ненадежностей при определении моментов в жидкостях.

Статистическая теория ассоциации находится еще в зачаточном состоянии. Сложность в том, что для расчета приходится: 1) принять наличие определенного элементарного объема, в который должны попасть молекулы, чтобы их можно было считать ассоциированными, 2) ввести энергетический фактор, считая, напр., что молекулы с энергией выше некоторого минимума не ассоциируются, а опять разлетаются, 3) сделать допущение относительно характера и вероятности ассоциации. Все это затрудняет количественную обработку теории.

Несмотря на предварительный характер наших знаний по этому вопросу, надо сказать, что изучение отклонения поляризации от аддитивного значения может служить опорной базой для построения, в будущем, теории ассоциации.

ЛИТЕРАТУРА

Общая:

1. Debye. Handb. d. Radiologie, 6, 597 (1925).
2. Debye. Polare Molekeln (1929). (Печатается русский перевод.)
3. Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge (1929).
4. Errera. Polarisation Dielectrique, Paris (1928).
5. K. Højendahl. Studies of Dipole-Moment, Kobenhavn, 1928 (диссертация).
6. Smyth. Electric Moment; Chemical Reviews, 6, 550, 1929.
7. J. Williams. The Structure of Molecules; ibid. 6, 589 (1929).
8. Blüh. Phys. Z., 27 (1926), 226.
9. Estermann. Ст. в Ergebn. d. Exakt. Naturw. 8, 258 (1929).
10. Sack. Dipolmoment und Molekularstruktur, там же, 307.

Журнальная литература с 1928 г.:

1. Errera. Phys. Z. 29, 689 (1928), Z. Phys. Ch. 138, 332 (1928), 140, 273 (1929).
2. Smyth и соавторы. J. Amer. Chem. Soc. 51, 2051, 2646, 2660, 1736 (1929); 50, 1536, 1547, 1883 (1928); 51, 2380, 3312, 3330 (1929).
3. Stewart. Phys. Rev. 32, 153 (1928), 31, 1 (1928).
4. Stranathan. Phys. Rev. 31, 653 (1928).
5. Williams. Phys. Z. 29, 174, 204, 683 (1928); J. Am. Chem. Soc., 50, 94, 2350 (1928).
6. Wolfke. Phys. Z. 29, 713 (1928).
7. Wolf und Lederle. Phys. L. 29, 948 (1928).
8. Ebert Eisenschitz und Hartel. Z. Phys. Chem. 1, 94 (1928).
9. Knaggs. Nature 121, 616 (1928).
10. Frumkin and Williams. Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 400 (1929).
11. Rolinski. Phys. Z. 29, 658 (1928).
12. Forro. Z. f. Phys. 47, 430 (1928).
13. Kautzsch. Phys. Z. 29, 105 (1928).
14. Stuart. Z. f. Phys. 47, 457 (1928), 48, 747 (1928), 51, 490 (1928); Naturwiss. 16, 27 (1928).
15. Syrkin. Z. Anorg. Ch. 174, 47 (1928); Z. Phys. Chem. 5, 156 (1929).
16. Wolf. Z. Phys. Ch. 2, 39 (1929), 3, 128 (1929); Ph. Z. 31, 227 (1930).
17. Sircar. Indian Journ. of Phys. 3, 197 (1928).
18. Estermann. Z. f. Phys. Chem. 1, 161 (1928), 2, 287 (1929).
19. Walden u. Werner. Z. Phys. Ch. 2, 10 (1929).
20. Meisenheimer. Liebigs Ann. d. Chem. 468, 202 (1929).
21. Jung und Schleede. Z. Phys. Ch. 4, 207 (1929).
22. Kuhn. Z. Phys. Chem. 4, 14 (1929).
23. Weissenberg. Z. Phys. Chem. 139, 562 (1928).
24. Ostwald. Kolloid. Z. 45, 56 (1928).
25. Ghosh und Mahanti. Phys. Z. 30, 531 (1929).
26. Højendahl. Phys. Z. 39, 391 (1929).
27. Eucken und Meyer. Phys. Z. 30, 397 (1929).
28. Stuart. Phys. Z. 31, 80 (1930).
29. Guthbertson and Maas. J. Am. Chem. Soc. 52, 483 (1930).
30. Hassel und Naeshagen. Z. Phys. Ch. 6, 441 (1930).