

Н. Г. Рамбиди

## СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С СИЛЬНО ПОЛЯРНЫМИ СВЯЗЯМИ

Послевоенное развитие химии парообразных неорганических соединений раскрыло многообразие молекулярных форм, существующих в высокотемпературном паре, многие из которых оказались непонятными и странными с позиций общепринятой теории строения молекул. Эта странность проявлялась в основном в трех связанных друг с другом аспектах: а) необычной стехиометрии — например, в паре над системой фторид щелочного металла — фторид алюминия существуют молекулы  $\text{Me}_2\text{AlF}_5$  [1]; б) необычной, с точки зрения традиционной теории строения, валентности — например, валентность щелочного металла в ассоциированных молекулах галогенидов щелочных элементов; в) необычных значений молекулярных постоянных или же необычном изменении их в сходственных рядах соединений — например, линейная структура молекулы окиси лития [2, 3] или же появление, начиная с дифторида стронция, заметного дипольного момента в ряду дифторидов щелочноземельных элементов [4, 5].

В особенности все это относится к большой группе соединений, включающих в себя элементы основных подгрупп первых двух-трех групп периодической системы — галогенидов, окислов, гидроокисей, смешанных галогенидов, солей кислородных кислот, которым в основном будет посвящено настоящее сообщение.

Для того чтобы несколько подробнее проиллюстрировать необычный характер этих молекул, рассмотрим структурные особенности соединений щелочных элементов.

Геометрические параметры мономерных и димерных молекул галогенидов щелочных элементов были определены в пятидесятых годах методами микроволновой спектроскопии [6] и газовой электронографии [7]. При этом оказалось, что длины свя-

Табл. 1. Структурные параметры некоторых кислородных солей цезия

| Молекула                  | Структура                                                                                                                                                                             | $r(\text{Cs} - \text{O})$ | $\angle \text{O} \text{Э} \text{O}$ |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| $\text{CsOH}$             | $\text{Cs} - \text{O} - \text{H}$                                                                                                                                                     | 2,391                     | -                                   |
| $\text{CsBO}_2$           | $\text{Cs} - \text{O} - \text{B} - \text{O}$                                                                                                                                          | 2,60                      | $180^\circ$                         |
| $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  | $\text{Cs} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  | $2,60 \pm 0.03$           | $109^\circ$                         |
| $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ | $\text{Cs} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ | $2,80 \pm 0.03$           | $105 \pm 4^\circ$                   |
| $\text{Cs}_2\text{WO}_4$  | $\text{Cs} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  | $2,78 \pm 0.03$           | $104 \pm 4^\circ$                   |
| $\text{CsNO}_2$ [11]      | $\text{Cs} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{N}$                                                                                  | 2,81                      | $113^\circ$                         |

Табл. 2. Молекулярные постоянные гидроокисей и фторидов щелочных элементов [17]

| Постоянная                                                             | $\text{CsOH}$ | $\text{CsF}$ | $\text{RbOH}$ | $\text{RbF}$ |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| $r(\text{Me} - \text{X}), \text{\AA}$                                  | 2,391         | 2,345        | 2,301         | 2,270        |
| $r(\text{O} - \text{H}), \text{\AA}$                                   | 0,960         | -            | 0,957         | -            |
| $\mu, \text{D}$                                                        | 7,1           | 7,88         | -             | 8,55         |
| $eQq, \text{M}_{\text{ггц}}$                                           | -             | 1,237        | -67,9         | -70,3        |
| $K(\text{Me} - \text{X}), \frac{\text{M}\partial\text{H}}{\text{\AA}}$ | 1,00          | 1,14         | 1,05          | 1,19         |
| $K(\partial \text{эф}), \text{M}\partial\text{H} \times \text{\AA}$    | 0,046         | -            | 0,047         | -            |

зей металл-галоген в циклических димерных молекулах в среднем на 0,2 больше, чем в мономерных.

Выполненные позже электронографическое исследование окиси лития [8] и микроволновые исследования гидроокисей калия, рубидия и цезия [9, 10] привели к выводу, что межъядер-

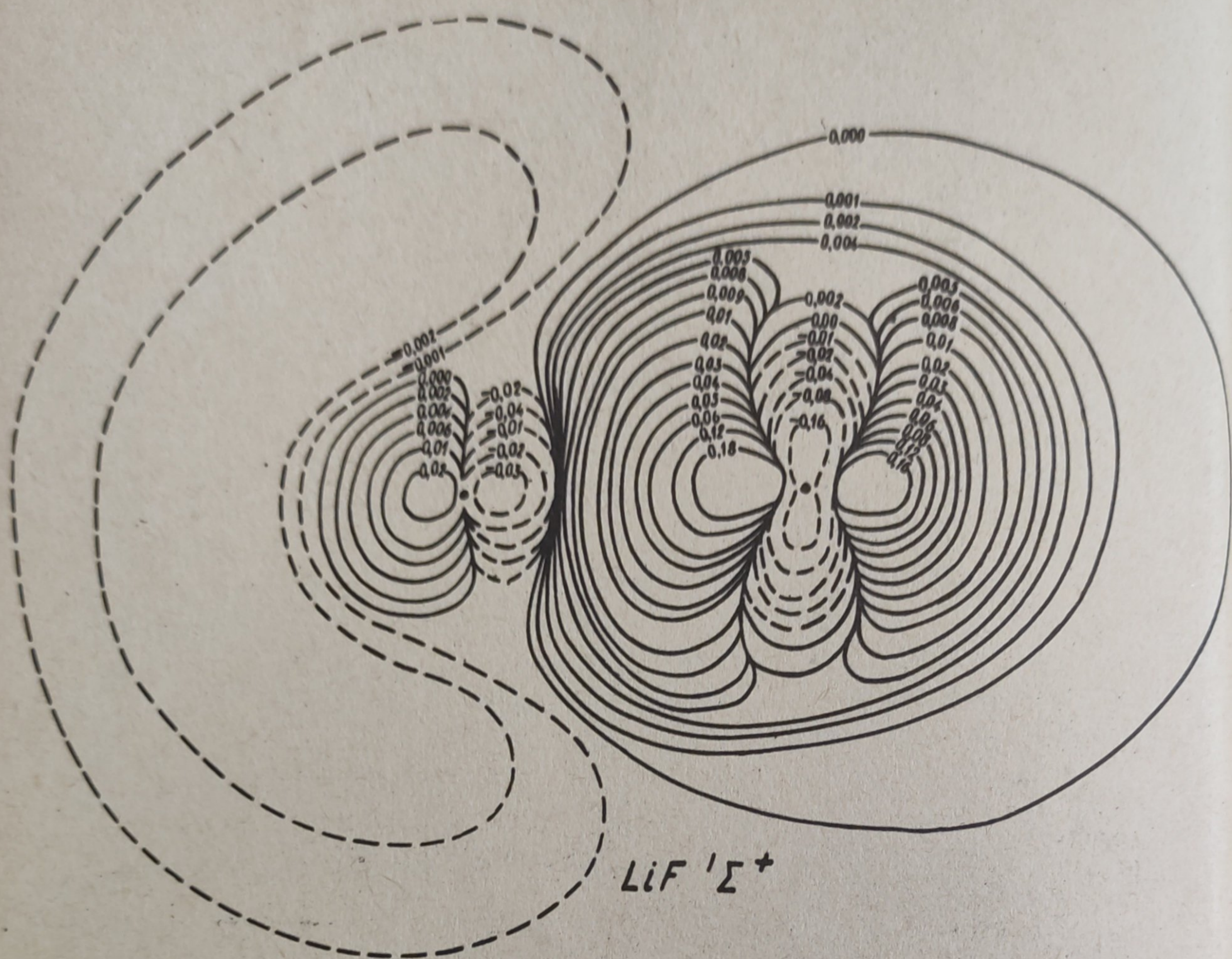
рные расстояния металл – кислород в этих молекулах, как и следовало ожидать, близки к расстояниям металл – фтор мономерных молекул галогенидов щелочных элементов (см. табл. 2). Тем не менее ситуация резко осложнилась в результате изучения строения молекул солей кислородных кислот (табл. 1).

Исследование сульфатов цезия и калия различными методами [13, 14] показало, что атом металла присоединен по ребрам практически не искаженного кислотного остатка (симметрии  $T_d$ ), образуя два четырехчленных цикла  $Me\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix}S$ , лежащих во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом длины связей металл – кислород превышали на  $\sim 0,2\text{\AA}$  (как и в случае перехода от мономерной к димерной молекуле галогенида щелочного элемента) соответствующие расстояния в молекулах гидроокисей. Последующее изучение молибдата и вольфрамата цезия [15] привело к аналогичной структуре молекулы, но со значительно увеличенным расстоянием металл — кислород ( $0,4\text{\AA}$ ) по сравнению с гидроокисью цезия. Близкие к этому значению расстояния металл – кислород были получены и при электронографическом исследовании нитрита цезия [11]. В то же время структурное определение молекул метаборатов щелочных элементов [16] показало, что в этом случае тип геометрической конфигурации аналогичен конфигурации молекул гидроокисей (атом металла связан формально с одним атомом кислорода группировки  $BO_2$ ), а величины межъядерных расстояний металл – кислород в соответствующих метаборатах и гидроокисях различаются на  $0,10 - 0,20\text{\AA}$ .

Таким образом, к настоящему времени в молекулах солей кислородных кислот обнаружен широкий спектр величин межъядерных расстояний щелочной металл – кислород – явление, не имеющее аналогов в современной структурной химии.

Естественно, что особенности рассматриваемых соединений возбуждали до настоящего времени интерес к характеру связи атомов в их молекулах. Но, несмотря на большое количество посвященных этой проблеме работ, она остается до сих пор достаточно далекой от полного понимания. Ниже будет сделана попытка показать, что предположение об ионном характере связи в рассматриваемых молекулах позволяет хотя бы качественно, в основных чертах, описать их специфику.

При этом хотелось бы отметить, что ионный характер связи не вызывает ни у кого сомнения, когда речь идет о галогенидах щелочных элементов. Однако констатация ионности связи,



например щелочного металла с кислотным остатком  $\text{SO}_4$ , сопровождается нередко целым рядом оговорок, в существенной степени вуалирующих суть дела.

Определим, что будет подразумеваться под понятием ионная связь. Как известно, в литературе существует большое число определений ковалентности, ионности, степени ковалентного и ионного характера. Из них наиболее привлекательным кажется подход Бейдера и Кейда с сотр. [17,18], основанный на анализе непосредственно электронной плотности, рассчитанной в достаточно высоком квантово - механическом приближении. Согласно [17,18], двухатомные молекулы классифицируются как "ковалентные", если перераспределение электронной плотности при образовании молекулы приводит к ее концентрации в пространстве между ядрами, компенсируя силы их отталкивания (рис.1). В случае "ионной" молекулы, как показывают разностные проекции для  $\text{LiF}$  и  $\text{LiH}$ , электронная плотность концентрируется в области одного из ядер, образуя систему ионов, связанных в основном силами электростатического взаимо-

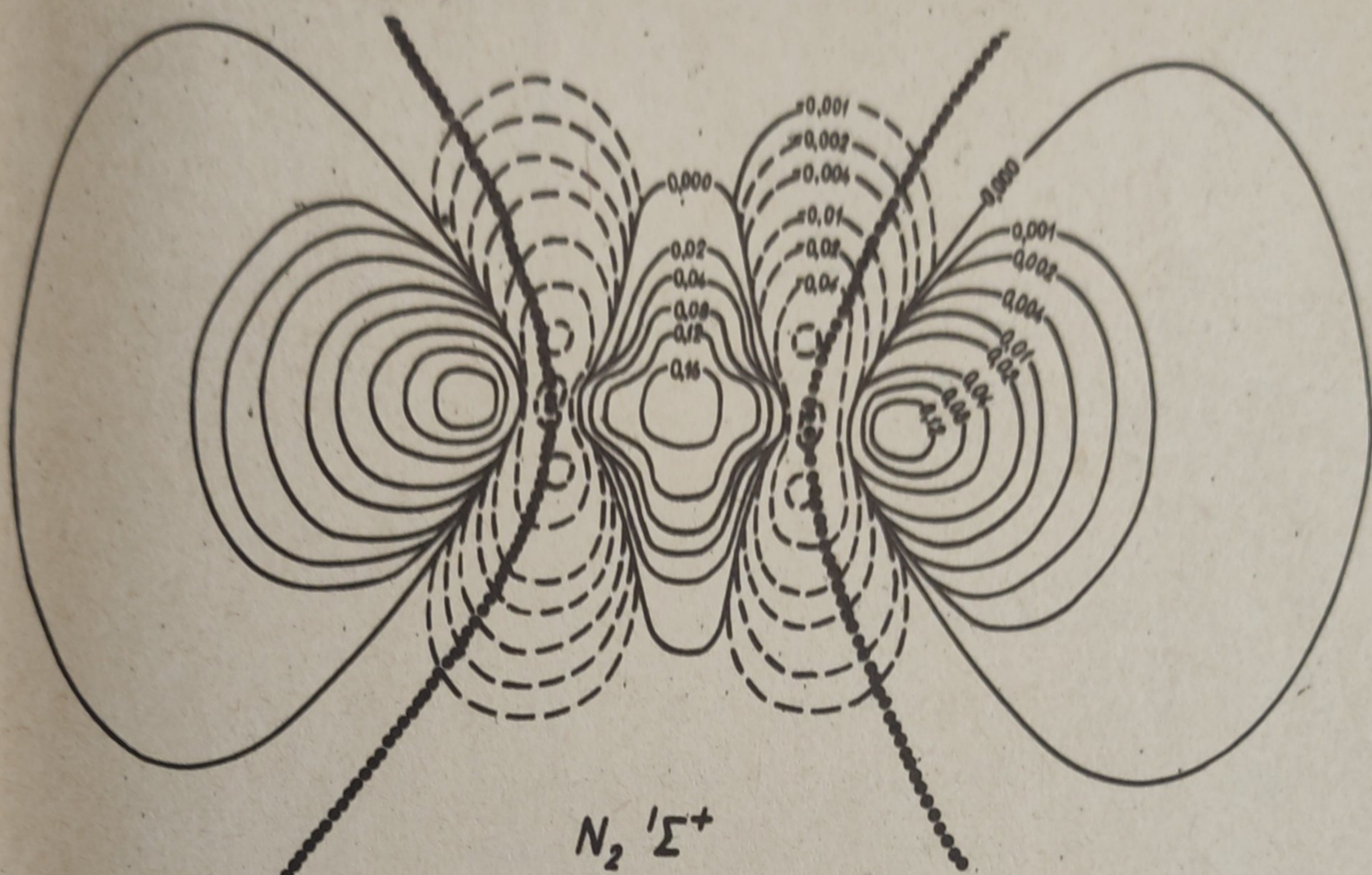


Рис. 1. Разностные проекции электронной плотности (молекулярная плотность минус электронная плотность соответствующих невзаимодействующих атомов) для фторида лития и азота по [17].

действия. Следуя [17,18], не будем вводить понятия степени ионности связи, а попытаемся определить на основании расчетных соображений и анализа известных экспериментальных данных тот круг молекул, которые по классификации [17,18] можно отнести к ионным.

По-видимому, хорошей отправной точкой в этом поиске являются фторид, гидрид, окись и гидроокись лития. Квантово-механические расчеты, выполненные разными авторами [17-20], показали, что для молекул  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiOH}$  наблюдается значительное перераспределение электронной плотности с образованием ионных фрагментов. Исходя из уменьшения потенциалов ионизации в ряду литий - цезий, естественно отнести к ионным молекулам и аналогичные соединения остальных щелочных элементов. Сходство характера связи в галогенидах и гидроокисях щелочных элементов может быть проиллюстрировано табл. 2, согласно которой близость молекулярных постоянных фторидов и гидроокисей рубидия и цезия свидетельствует в пользу отнесения гидроокисей щелочных элементов к классу ионных молекул.

Дальнейшее расширение этого класса и включение в него молекул комплексных галогенидов и солей кислородсодержащих кислот, по-видимому, может быть произведено на основании анализа данных по геометрической конфигурации колебательным спектрам и среднеквадратичным амплитудам колебаний ядер в этих молекулах.

Как известно, общепринятая теория валентности, развитая в основном на базе типичных ковалентно-построенных соединений исходит из представления о взаимодействии валентно связанных (изображаются валентным штрихом) и не связанных ато-

Табл. 3. Сравнение межъядерных расстояний в некоторых простых молекулах с суммами ковалентных и ионных радиусов

| Молекула                 | Структура                                                                                         | Расстояние                                                                          | $r_{ij}, \text{\AA}$ | $\sum_{\text{А}} r_{\text{ков}},$ | $\sum_{\text{А}} r_{\text{ион}},$ |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{NO}_2$            | $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$                    | $\text{N}-\text{O}$<br>$\text{O} \dots \text{O}$                                    | 1,197<br>2,207       | 1,49<br>1,48                      |                                   |
| $\text{PI}_3$            | $\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{I} \\ - \text{I} \\ \diagdown \text{I} \end{array}$      | $\text{P}-\text{I}$<br>$\text{I} \dots \text{I}$                                    | 2,43<br>3,78         | 2,46<br>2,70                      |                                   |
| $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ | $> \text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} > \text{Al} <$ | $\text{Al}-\text{Cl}$<br>$\text{Al} \dots \text{Al}$<br>$\text{Cl} \dots \text{Cl}$ | 2,24<br>3,25<br>3,08 | 2,26<br>2,52<br>2,00              |                                   |
| $\text{NaAlF}_4$         | $\text{Na} < \begin{array}{c} \text{F} \\ \text{F} \end{array} > \text{Al} <$                     | $\text{Na}-\text{F}$<br>$\text{Na} \dots \text{Al}$<br>$\text{F} \dots \text{F}$    | 2,11<br>2,57<br>2,76 | 2,26<br>2,80<br>1,44              | 2,31<br>2,24<br>2,66              |
| $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ | $\text{Li} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} > \text{Li}$                     | $\text{Li}-\text{Cl}$<br>$\text{Li} \dots \text{Li}$<br>$\text{Cl} \dots \text{Cl}$ | 2,23<br>2,62<br>3,61 | 2,34<br>2,68<br>2,00              | 2,49<br>1,36<br>3,62              |
| $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ | $\text{Cs} < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} > \text{S} <$                      | $\text{Cs}-\text{O}$<br>$\text{Cs} \dots \text{S}$<br>$\text{O} \dots \text{O}$     | 2,60<br>3,16<br>2,42 | 3,03<br>3,33<br>1,48              | 3,02<br>2,40<br>2,72              |

мов. В большинстве случаев этому разделению отвечают и характерные значения молекулярных постоянных. Расстояния между валентно не связанными атомами, как правило, значительно превышают сумму ковалентных радиусов. Силовые постоянные валентно связанных атомов существенно больше, чем не связанных, а среднеквадратичные амплитуды колебаний ядер соответственно меньше.

В табл. 3 экспериментальные значения расстояний между "не связанными" атомами сравниваются с суммами ковалентных радиусов. Нетрудно видеть, что в димерных молекулах галогенидов щелочных элементов, в молекулах солей типа  $Me_2EO_4$ , а также в комплексных галогенидах типа  $MeAlX_4$  эти расстояния оказываются даже меньше, чем сумма ковалентных радиусов. С точки зрения общепринятых представлений это должно свидетельствовать об образовании нормальной ковалентной связи, что противоречит всем свойствам рассматриваемых молекул. В то же время, если при сравнении использовать не ковалентные, а ионные радиусы металлов, это противоречие снимается. Таким образом, анализ особенностей геометрической конфигурации приводит к выводу о сходстве характера связи атома металла в молекулах комплексных галогенидов и солей и в димерных молекулах галогенидов щелочных элементов.

Аналогичную информацию могут дать величины среднеквадратичных амплитуд колебаний ядер (табл. 4).

Оказывается, что в ионно построенных молекулах типа  $Li_2F_2$  амплитуды формально связанных атомов  $Li - F$  и не связанных  $Li \cdots Li$  и  $F \cdots F$  практически одинаковы. То же самое наблюдается и для соответствующих амплитуд циклов  $Li < \begin{smallmatrix} F \\ F \end{smallmatrix} > Al$  и  $Cs < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} > W$  в  $LiAlF_4$  и  $Cs_2WO_4$ .

Отметим, что близость всех среднеквадратичных амплитуд, например в молекуле  $Li_2F_2$ , отражает, по-видимому, основную особенность ионных молекул - невозможность выделить пары валентно связанных и валентно не связанных атомов. Поэтому конфигурация ядер молекулы, построенной из нескольких ионных фрагментов, которые связаны друг с другом действующими силами типа кулоновских, должна определяться зарядами всех фрагментов (и их распределением по атомам ковалентно построенных групп типа  $SO_4^{2-}$ ,  $AlF_4$  и т.д.) и протяженностью их электронных оболочек, т.е. потенциалами отталкивания.

Табл. 4. Среднеквадратичные амплитуды колебаний некоторых молекул с ионным характером связи.

| Молекула          | Структура                                                                                                     | Расстояние | $\bar{r}_{ij}^2$ | $T^\circ K$ |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-------------|
| $Li_2F_2$<br>[21] | $Li < \begin{smallmatrix} F \\ F \end{smallmatrix} > Li$                                                      | Li - F     | 0,131            | 1000        |
|                   |                                                                                                               | Li ... Li  | 0,154            |             |
|                   |                                                                                                               | F ... F    | 0,146            |             |
| $LiAlF_4$<br>[22] | $Li < \begin{smallmatrix} F \\ F \end{smallmatrix} > Al < \begin{smallmatrix} F' \\ F' \end{smallmatrix} >$   | Al - F'    | 0,059            | 1000        |
|                   |                                                                                                               | Al - F     | 0,065            |             |
|                   |                                                                                                               | Li - F     | 0,147            |             |
|                   |                                                                                                               | Li ... Al  | 0,136            |             |
|                   |                                                                                                               | F ... F    | 0,121            |             |
|                   |                                                                                                               | F' ... F'  | 0,223            |             |
|                   |                                                                                                               | F ... F'   | 0,169            |             |
|                   |                                                                                                               | Li ... F'  | 0,254            |             |
| $Cs_2WO_4$        | $Cs < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} > W < \begin{smallmatrix} O' \\ O' \end{smallmatrix} > Cs$ | W — O      | 0,05             | 1200        |
|                   |                                                                                                               | Cs — O     | 0,22             |             |
|                   |                                                                                                               | Cs ... W   | 0,18             |             |
|                   |                                                                                                               | O ... O'   | 0,10             |             |
|                   |                                                                                                               | O ... O'   | 0,14             |             |
|                   |                                                                                                               | Cs ... O'  | 0,35             |             |
|                   |                                                                                                               | Cs ... Cs' | 0,45             |             |

Ионный характер связи подразумевает и относительную неизменность анионов в рядах, например, солей щелочных металлов. Действительно, неизменность в первом приближении анионов типа  $\text{ЭO}_4^{2-}$  отражается в том, что их структурные параметры в молекулах ( в газовой фазе ) и в кристаллах близки друг другу (табл. 5). Точно также спектры перренатов щелочных элементов [23] и фторалюмината лития и натрия [24] совпадают со спектрами соответствующих ионов в растворах. Сходны колебательные спектры группировки  $\text{BO}_2$  для всех метаборатов щелочных элементов [25,26].

Табл. 5. Межъядерные расстояния группировок  $\text{XO}_4$  в молекулах и кристаллах

| Группировка    | Межъядерное расстояние | В кристалле | В молекуле |
|----------------|------------------------|-------------|------------|
| $\text{SO}_4$  | S - O                  | 1,44-1,54   | 1,47-1,50  |
| $\text{MoO}_4$ | Mo - O                 | 1,83        | 1,78-1,81  |
| $\text{WO}_4$  | W - O                  | 1,75-1,81   | 1,82       |
| $\text{ReO}_4$ | Re - O                 | 1,83        | 1,72-1,75  |

Однако следует отметить, что характеристики свободных ионов и ионов в молекулах оказываются близкими только в случае наименее чувствительных к изменениям распределения электронной плотности молекулярных постоянных. (Так, в молекулах кислородных солей оказывается относительно неизменной структура достаточно жесткого ковалентно построенного аниона, но, естественно, не взаимное расположение ионных фрагментов молекулы). Поэтому кажется интересным составить представление о реальном искажении ионов в молекуле, а также о том, как и в каких молекулярных свойствах оно проявляется.

Согласно квантово-механическому расчету молекулы фторида и гидрида лития [17,18], электронные оболочки ионов в молекуле (в особенности отрицательных) заметно искажены по сравнению со сферически симметричными оболочками свободных ионов (рис. 1). Это естественно не является неожиданностью, поскольку первые попытки учесть искажение ионов в молекулах галогенидов щелочных элементов были сделаны еще в 1951 г. Риттнером [27], разработавшим так называемую электростатическую модель с поляризующимися ионами. Тем не менее анализ распределения электронной плотности авторами [17,18] показывает, насколько неточной и приближенной оказывается в действительности классическая модель Риттнера.

Среди экспериментальных фактов, по которым можно судить об искажении ионов в многоатомных молекулах, следует остановиться на спектрах метаборатов и нитратов щелочных элементов и матрицах инертных газов.

Табл. 6. Силовые постоянные метаборатов щелочных элементов [26]

| Силовая постоянная                          | $\text{LiBO}_2$ | $\text{NaBO}_2$ | $\text{KBO}_2$ | $\text{RBO}_2$ | $\text{CsBO}_2$ |
|---------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $(k(\text{B}=\text{O}))$                    | 14,68           | 13,60           | 13,31          | 13,64          | 12,39           |
| $(k(\text{B}-\text{O}))$                    | 7,67            | 7,86            | 7,86           | 7,68           | 8,24            |
| $k(\text{B}=\text{O})/k(\text{B}-\text{O})$ | 1,91            | 1,74            | 1,71           | 1,77           | 1,50            |
| $k(\text{Me}-\text{O})$                     | 0,65            | 0,83            | 0,51           | 0,43           | 0,38            |
| $k(\text{Me}-\text{O}-\text{B})$            | 0,044           | 0,095           | 0,079          | 0,061          | 0,048           |

Табл. 7. Частоты колебаний группировки  $\text{NO}_3$  в нитратах щелочных элементов, таллия и меди (28)

| Молекула или ион           | Частоты колебаний |         |            |            | $\Delta\nu$<br>3a - 3b |
|----------------------------|-------------------|---------|------------|------------|------------------------|
|                            | $\nu_1$           | $\nu_2$ | $\nu_{3a}$ | $\nu_{3b}$ |                        |
| $\text{NO}_3^-$            | 1055              | 841     | 1383       |            |                        |
| $\text{RbNO}_3$            | 1033              | 830     | 1293       | 1456       | 163                    |
| $\text{KNO}_3$             | 1031              | 830     | 1291       | 1462       | 171                    |
| $\text{NaNO}_3$            | 1023              | 825     | 1283       | 1484       | 201                    |
| $\text{LiNO}_3$            | 1017              | 823     | 1275       | 1515       | 240                    |
| $\text{TlNO}_3$            | 1020              | -       | 1252       | 1495       | 243                    |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | 976               | 785     | 1205       | 1615       | 410                    |
| $(\text{RbNO}_3)_2$        | 1040              | 835     | 1331       | 1415       | 84                     |
| $(\text{KNO}_3)_2$         | 1047              | 835     | 1337       | 1420       | 83                     |
| $(\text{NaNO}_3)_2$        | 1035              | 835     | 1336       | 1440       | 104                    |

Выше уже отмечалось, что структурное определение молекул солей щелочных металлов кислородсодержащих кислот приводит к выводу о том, что искажение геометрической конфигурации анионов не выходит далеко за пределы погрешности эксперимента. Тем не менее отношение силовых постоянных бор—кислород в метаборатах щелочных элементов [26] оказывается промежуточным между значениями, характерными для отношения постоянных "двойная связь — одинарная связь" и отношения постоянных выравненных связей (табл.6). В нитратах щелочных элементов [28] наблюдается сдвиг невырожденных частот и расщепление вырожденной частоты по сравнению со значениями для свободного иона (табл.7). Характерно, что и в том и в другом случае величины эффектов, обусловленных искажением ионов, закономерно уменьшаются при переходе от соединений лития к соединением цезия.

Таким образом, совокупность экспериментальных результатов, полученных в результате электронографического структурного определения и изучения спектров в матрицах инертных газов, не противоречит основному выводу, достигнутому в результате квантово-механического расчета гидрида и фторида лития — выводу о значительном перераспределении электронной плотности с образованием системы ионов, заметно деформированных в результате взаимодействия.

Сведения о ионном характере связи в молекуле были получены также при квантово-механических расчетах  $\text{LiNO}$  [29],  $\text{NaNO}$  [30],  $\text{LiAlCl}_4$  [31],  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [32].

В том случае, если предположения об ионном характере связи отражают реальное распределение электронной плотности в рассматриваемых молекулах, представляется заманчивым оценить отдельные молекулярные характеристики, используя технику типа электростатической модели, применявшуюся еще Борном [33] и Гейзенбергом [34] для аналогичных целей. Естественно, подобная модель не может правильно отразить свойства, зависящие от деталей распределения электронной плотности — дипольный момент, константы квадрупольного взаимодействия и т.д. Более того, невозможность корректно учесть деформацию ионов и отталкивание их электронных оболочек, видимо, не позволяет оценить с точностью более высокой, чем 10—20% [35] даже энергии образования молекул из ионов. Но все же можно ожидать, что тенденции изменения энергии образования и общий характер функции потенциальной энергии (а следовательно, и геометрическая конфигурация ядер)

будут описываться электростатическими модельными представлениями в общем правильно. В сущности это является и дополнительной проверкой правильности развиваемых представлений.

Расчет равновесной конфигурации и энергий образования ряда молекул солей щелочных элементов кислородных кислот производился минимизацией выражения для энергии ионной молекулы в виде, предложенном Полингом [36]:

$$E = - \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j} e^2 \beta_{ij} \pm B_{ij} \frac{(r_i + r_j)^{n_{ij} - 1}}{r_{ij}^{n_{ij}}}$$

При этом предполагалось, что заряд иона щелочного металла равен +1, а для расчета постоянных отталкивания были использованы константы  $r$  и  $n_{ij}$  молекул галогенидов щелочных элементов, оцененные Майлном и Кубичиотти [37] (соответствующие константы ионов фтора и кислорода принимались равными). Геометрическая конфигурация аниона предполагалась жесткой, формальные заряды на атомах аниона варьировались в пределах, покрывающих разброс их оценок различными методами.

Результаты электростатических расчетов приведены в табл. 8-10.

Для метабората цезия расчеты приводят в зависимости от распределения зарядов на атомах аниона  $\text{BO}_2^-$  к двум группам значений расстояния цезий-кислород - 2.87 - 2.92 Å и 2.46 - 2.48 Å, отвечающим треугольной и линейной моделям соответственно (табл. 8).

Табл. 8. Вычисленные параметры молекулы метабората цезия

| $Z(\text{O})$ | $Z(\text{B})$ | $r(\text{Cs} - \text{O}), \text{\AA}$ | $\angle \text{CsOB}$ |
|---------------|---------------|---------------------------------------|----------------------|
| -0,75         | +0,50         | 2,87                                  | 64                   |
| -0,80         | +0,60         | 2,89                                  | 64                   |
| -0,85         | +0,70         | 2,92                                  | 64                   |
| -0,90         | +0,80         | 2,48                                  | 180                  |
| -0,95         | +0,90         | 2,47                                  | 180                  |
| -1,00         | +1,00         | 2,46                                  | 180                  |

Поскольку квантово-механическая оценка заряда на атоме кислорода в молекуле  $\text{BO}$  близка к  $Z(\text{O}) \approx -1$  [38], предпочтительнее, по-видимому, для молекулы  $\text{CsBO}_2$  выбрать длину связи  $r(\text{Cs}-\text{O}) = 2.46 - 2.48 \text{ \AA}$ .

Результаты оценки наиболее стабильной геометрической конфигурации молекул  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  симметрии  $D_{2d}$  (бициклическая модель) представлены в табл. 9.

Оценки заряда на атоме кислорода в анионе  $\text{SO}_4^{-2}$  различными методами приводят к величинам  $Z(\text{O}) \approx -0.5 \div -0.7$ . Этому распределению зарядов отвечают, согласно табл. 9, величины межъядерных расстояний  $r(\text{Cs}-\text{O}) = 2.62 - 2.64 \text{ \AA}$ . В то же время в анионе  $\text{MoO}_4^{-2}$  заряд на атоме кислорода должен быть больше, чем в  $\text{SO}_4^{-2}$ . (Недавно В.И. Нефедовым в ИОНХе были изучены рентгеновские спектры сульфата цезия и было показано, что в этих молекулах различен сдвиг линии  $\text{O}_{1s}$ ).

Табл. 9. Вычисленные параметры молекул сульфата и молибдата цезия (бициклическая модель симметрии  $D_{2d}$ )

| $Z(\text{O})$ | $Z(\text{Э})$ | $r(\text{Cs}-\text{O})$<br>$\text{Cs}_2\text{SO}_4$ | $r(\text{Cs}-\text{O})$<br>$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ | $\Delta r$<br>$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ |
|---------------|---------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| -0,50         | 0,00          | 2,62                                                | 2,64                                                 | +0,02                                                            |
| -0,75         | +1,00         | 2,64                                                | 2,69                                                 | +0,05                                                            |
| -1,00         | +2,00         | 2,66                                                | 2,73                                                 | +0,07                                                            |
| -1,25         | +3,00         | 2,69                                                | 2,77                                                 | +0,08                                                            |

Поэтому в случае молибдата цезия более вероятны величины  $r(\text{Cs}-\text{O}) \approx 2.73 - 2.77 \text{ \AA}$ .

Оценка межъядерных расстояний цезий - кислород для различных моделей нитрата цезия приводит к величинам большим, чем  $2.80 \text{ \AA}$  (табл. 10).

Табл. 10. Вычисленные параметры плоской ( $C_{2v}$ ) и пирамидальной ( $C_{3v}$ ) моделей молекулы  $CsNO_3$

| Z(O)  | Z(N)  | $r(Cs-O)$    | $r(Cs-O)$    | E         | E        | E               |
|-------|-------|--------------|--------------|-----------|----------|-----------------|
|       |       | $C_{2v}$     | $C_{3v}$     | $C_{2v}$  | $C_{3v}$ | $C_{2v} C_{3v}$ |
|       |       | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$ | ккал/моль |          |                 |
| -0,33 | 0,00  | 2,83         | 2,94         | -86,5     | -93,5    | +7,0            |
| -0,50 | +0,50 | 2,83         | 3,04         | -87,7     | -89,3    | +1,6            |
| -0,75 | +1,25 | 2,83         | 3,18         | -88,0     | -82,3    | -5,7            |
| -1,00 | +2,00 | 2,84         | 3,33         | -88,4     | -76,3    | -12,1           |

Таким образом, электростатические оценки, даже при достаточно произвольном выборе постоянных отталкивания, в общем правильно передают большие различия и характер изменения межъядерных расстояний в группе солей кислородных кислот.

Существенной особенностью электростатической функции потенциальной энергии является то, что разные по отношению к аниону положения ионов щелочного металла оказываются энергетически близкими.

Для нитратов щелочных элементов, например, близки по энергии конфигурация симметрии  $C_{2v}$  (положение иона цезия в плоскости группы  $NO_3$  на ее ребре) и симметрии  $C_{3v}$  (структура тригональной пирамиды) (табл. 10). Это говорит, по-видимому, о том что концепция равновесной геометрической конфигурации оказывается плохо применимой к подобным молекулам и для описания их структуры необходимо создать новый аппарат.

С аналогичной ситуацией приходится сталкиваться в случае молекул типа сульфата цезия и  $NaAlF_4$ .

Предположение о ионном характере связи в рассматриваемых молекулах позволяет понять принципы строения и более сложных, чем  $CsNO_3$  и  $Cs_2SO_4$  молекул. Для димерных молекул нитрата цезия, например, представляются вероятными две модели, в которых в ближайшем окружении ионов цезия находятся по два и по одному атому кислорода анионов  $NO_3^-$  (рис. 2). По-видимому, вторая из них (с образованием четырехчленного цикла  $-O < \begin{smallmatrix} Me \\ Me \end{smallmatrix} > O-$ ) должна отвечать меньшему,

490631

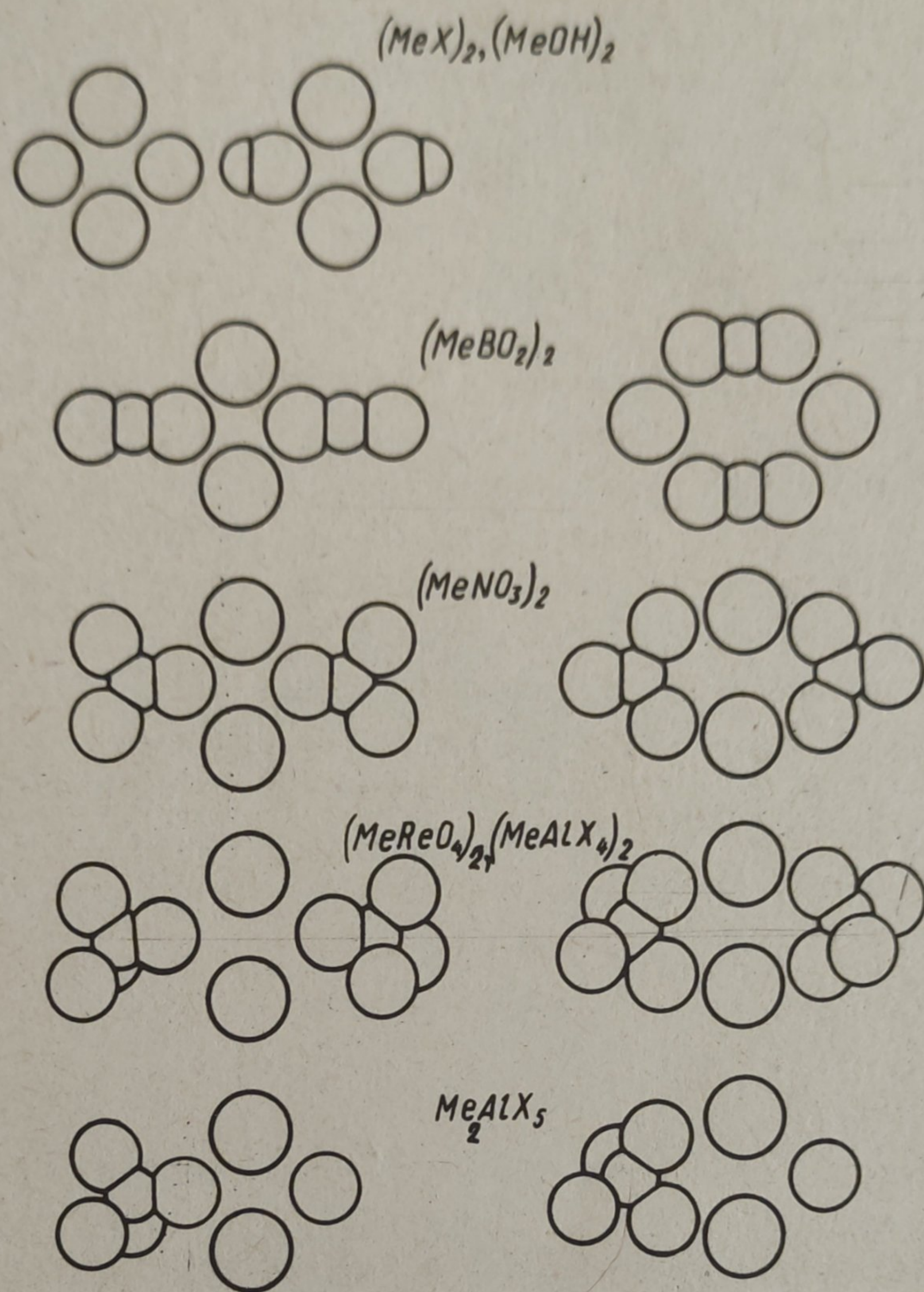


Рис. 2. Возможные изомерные формы некоторых сложных ионных молекул.

чем в мономерной молекуле, искажению аниона, что должно приводить к меньшему (чем в мономере) расщеплению частоты вырожденного колебания группы  $NO_3^-$ , наблюдающемуся в эксперименте (табл. 7). Тем не менее разница в энергиях этих двух изомеров, как показывает оценка, невелика и поэтому оба они могут, вероятно, существовать в газовой фазе.

На рис. 2 показаны возможные структуры некоторых молекул, для которых характерен ионный характер связи.

Приведенные выше примеры являются лишь небольшой частью доступного в настоящее время экспериментального материала. Более детальный анализ всей совокупности данных (включающей хотя бы частично аналогичные соединения ос-

новых подгрупп II и III групп периодической системы) подтверждает, что для ионных молекул характерны три основные особенности, рассмотренные выше:

1. Для их описания непригодна концепция направленной валентности и возможны существенные различия величин однотипных структурных параметров в рядах казалось бы сходных молекул.

2. Для этих соединений могут быть характерными близкие значения энергий образования нескольких изомеров, что может привести к одновременному существованию их в паре.

3. Ионный характер связи нередко является причиной значительной нежесткости молекулярного состава, которая в большой степени затрудняет описание структуры в терминах равновесной геометрической конфигурации.

Структурные параметры молекул  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CsBO}_2$ , использованные в настоящей работе, были получены В.В. Угаровым, С.И. Комаровым и Ю.С. Ежовым в лаборатории исследования молекулярных структур Института высоких температур АН СССР.

#### Л и т е р а т у р а

1. Е.Н. Колосов. Канд. дис., химический факультет МГУ, М., 1972.
2. A. Büchler, J.L. Stauffer, W. Klemperer, L. Wharton. J. Chem. Phys., 39, 2299 (1963).
3. D. White, K.S. Seshadri, D.F. Dever, D.E. Mann, M.J. Linovsky. J. Chem. Phys., 39, 2463 (1963).
4. L. Wharton, R.A. Berg, W. Klemperer. J. Chem. Phys., 39, 2023 (1963).
5. A. Büchler, J.L. Stauffer, W. Klemperer. J. Am. Chem. Soc., 86, 4544 (1964).
6. A. Honig, M. Mandel, M.L. Slichter, C.H. Townes. Phys. Rev., 96, 629 (1954).
7. P.A. Akisichin, N.G. Rambidi. Z. physik. chem., 213, 111 (1960).
8. С.М. Толмачев, Е.З. Засорин, Н.Г. Рамбиди. Ж. структ. химии, 10, 541 (1969).
9. D.R. Lide, R.L. Kuczkowski. J. Chem. Phys., 46, 4768 (1967).
10. D.R. Lide, C. Matsumura. J. Chem. Phys., 50, 3080 (1969).
11. Е.З. Засорин. Симпозиум по газовой электронографии и спектроскопии малых молекул. Можинка, 1973.
12. F.J. Lovas, D.R. Lide. Adv. High Temp. Chem., 3, 177 (1971).
13. В.П. Спиридонов, Б.И. Лытошкин. Вестник МГУ, № 5, 509 (1970).
14. A. Büchler, J.L. Stauffer, W. Klemperer. J. Chem. Phys., 46,

605 (1967). 15. В.В. Угаров, Ю.С. Ежов, Н.Г. Рамбиди. Ж. структ. химии, 14, 359 (1973). 16. Ю.С. Ежов, С.М. Толмачев, Н.Г. Рамбиди. Ж. структ. химии, 13, 972 (1972). 17. R. F. W. Bader, W.H. Henneker, P.E. Cade. J. Chem. Phys., 46, 3381 (1967). 18. R.F.W. Bader, I. Keaveny, P.E. Cade. J. Chem. Phys., 47, 3381 (1967). 19. R.J. Buenker, S. Peyerimhoff. J. Chem. Phys., 45, 3682 (1966). 20. J. Peslak, J. Molec. Struct., 12, 235 (1972). 21. A. Snelson, B.N. Cyvin, S.I. Cyvin, Molecular Structure and Vibrations, ed. by S.I. Cyvin, Elsevir Publ. Comp., 1972. 22. S. J. Cyvin, B.N. Cyvin, A. Snelson. J. Phys. Chem., 75, 2609 (1971). 23. M. Spolity, F.E. Stafford. Chim. Acta, 2, 301 (1968). 24. L.D. McCorry, R.C. Paule, J.L. Margrave, J. Phys. Chem., 67, 1086 (1963). 25. A. Büchler, E.P. Marram. J. Chem. Phys., 39, 292 (1963). 26. K.S. Seshadri, L.A. Nimmon, D. White. J. Molec. Spectr., 30, 128 (1969). 27. E. S. Rittner. J. Chem. Phys., 19, 1030 (1951). 28. D. Smith, D.W. James, J.P. Devlin. J. Chem. Phys., 54, 4437 (1971). 29. J. Peslak, D.S. Klett, C.W. David. J. Am. Chem. Soc., 93, 5001 (1971). 30. J. Peslak, D.S. Klett, C.W. David. J. Chem. Phys., 55, 1993 (1971). 31. P. Drossbach, H. Hoff. Z. Naturforsch., 26a, 1397 (1971). 32. E. Clementi. J. Chem. Phys., 47, 2323 (1967). 33. M. Born, W. Heisenberg. Z. Phys., 23, 388 (1924). 34. W. Heisenberg, Z. Phys., 26, 196 (1924). 35. W.H. Adams. Chem. Phys. Zett., 12, 295 (1971). 36. L. Pauling. Proc. Natl. Acad. Sci. (India), 25, Sec. A., Pl. (1956). 37. T.A. Milne, D. Cubicciotti. J. Chem. Phys., 29, 846 (1958). 38. R.F.W. Bader, P.M. Beddal, P.E. Cade. J. Am. Chem. Soc., 93, 3095 (1971).