

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ФТОРИСТОГО ЦЕЗИЯ

Фтористый цезий представляет особый интерес в теоретическом отношении, так как является единственным бинарным соединением, в котором энергия ионизации металла (89 ккал/г-атом) меньше сродства к электрону металлоида (95 ккал/г-атом). В связи с этим индивидуальная молекула CsF должна быть очень близка к чисто ионному типу⁽¹⁾.

Основные параметры индивидуальной молекулы CsF были недавно определены при помощи усовершенствованного метода молекулярного пучка⁽²⁾. Оказалось, что ядерное расстояние в ней $d_{\text{CsF}} = 2,60 \pm 0,16 \text{ \AA}$ и дипольный момент $\mu_{\text{CsF}} = 7,3 \pm 0,5 D$.

Если исходить из представления об ионной структуре CsF, то при экспериментально определенном ядерном расстоянии дипольный момент должен был бы быть $\mu_{\text{CsF}} = 12,5 \pm 0,8 D$, что совершенно расходится с данными опыта. Меньшее расхождение получается при расчете молекулы Cs: $\overset{+}{\underset{-}{\text{F}}}$ по значениям электросродства⁽³⁾, что дает $E_{\text{Cs}} = 89$, $E_{\text{F}} = 721$, $p_{\text{CsF}} = 0,78$ и $\mu_{\text{CsF}} = 9,7 \pm 0,6 D$. Однако и это последнее расхождение выходит далеко за пределы возможных ошибок опыта. Таким образом получается как будто неразрешимое противоречие между теоретическими представлениями и экспериментальными данными.

Противоречие это может быть снято, если учесть характерность для фтора донорной функции. При таком подходе индивидуальную молекулу фтористого цезия следует представлять себе построенной по типу Cs $\leftarrow\overset{+}{\underset{-}{\text{F}}}$ с одной простой и одной донорно-акцепторной (семиполярной) связью.

Как было показано ранее⁽³⁾, выражение полярности связи для подобных случаев должно иметь вид

$$p_{AD} = \rho \frac{E_D - E_A}{E_D + E_A} - \alpha,$$

где $\alpha = 1,07$ или $1,11$. Исходя из значений электросродства акцептора ($E_{\text{Cs}} = 89$) и донора ($E_{\text{F}} = 1020$), расчет по первому варианту ($\alpha = 1,07$) дает $p_{\text{CsF}} = 0,61$ и $\mu_{\text{CsF}} = 7,6 \pm 0,5 D$, а по второму ($\alpha = 1,11$) $p_{\text{CsF}} = 0,57$ и $\mu_{\text{CsF}} = 7,1 \pm 0,5 D$.

Оба результата практически совпадают с экспериментально определенным значением μ . Тем самым одновременно подтверждается и правильность предлагаемой электронной структуры молекулы CsF и применимость уравнения электросродства⁽³⁾. Однако выбор между

обоими значениями α на основании рассмотренных данных сделан быть не может.

Выводы

Предложена трактовка электронного строения индивидуальной молекулы фтористого цезия по типу $\text{Cs} \leftarrow \ddot{\text{F}}$ с одной простой и одной семиполярной связью между атомами. Показано, что расчет ее полярности на основании значений электросродства элементов приводит к результатам, практически совпадающим с данными опыта.

Поступило
18 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул М., 1946, стр. 128; L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2 ed., N. Y., 1945, p. 44—45. ² H. K. Hughes, Phys. Rev., 70, 570 (1946). ³ Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, 1797, 983 (1946).