Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ТАТЕВСКИЙ

ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ В МОЛЕКУЛАХ, ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЯХ АТОМОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 X 1954)

Рассмотрим экспериментальные данные по валентным углам в молекулах общей формулы AX_n, где A — центральный n-валентный атом, а X — одинаковые или различные одновалентные атомы или атомные группы, а также молекулы общей формулы $AX_mY_lZ_k$ $(m + 2l + 3k = n)$, где A — центральный n-валентный атом, а X, Y, Z — одинаковые или различные атомы или атомные группы, связанные с центральным атомом A одинарной (X), двойной (Y) или тройной (Z) связями.

На основании имеющихся экспериментальных данных можно установить закономерности для валентных углов с вершиной на атоме A в таких молекулах. Эти закономерности выясняются, если сопоставлять между собой молекулы указанных общих формул, группируя их по тем группам периодического закона Д. И. Менделеева, к которым относятся соответствующие центральные атомы A.

Все молекулы, образованные атомами A элементов определенной группы периодического закона, разобьем еще на классы, соответственно валентности центрального атома A. Например, атомы элементов пятой группы (N, P, As Sb и т. д.) в большинстве молекул имеют валентность 3 или 5. Соответственно этому все молекулы с центральным атомом элемента V группы разобьем на два класса: класс *а*, в котором валентность этих атомов равна, 3 и класс *б*, в котором валентность указанных атомов равна 5.

В класс *а* войдут, например, молекулы формулы AX_3: NH_3, NH_2CH_3, $NH(CH_3)_2$, PH_3, PCl_3, PF_2Cl и т. д., а также молекулы формулы AXY: NOCl, NOBr и т. д.

В класс *б* — молекулы формулы AX_5: PF_5, PCl_5, PBr_5 и т. д., а также молекулы формулы AX_3Y: POF_3, PSF_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, POF_2Cl и т. д.

Далее каждый из классов разобьем еще на виды по тому признаку, чтобы молекулы одного вида имели одну и ту же последовательность и кратность химических связей центрального атома A с его заместителями и отличались между собой только химической индивидуальностью центрального атома (в пределах данной группы периодического закона) или химической индивидуальностью заместителей X, Y, Z.

В приведенных примерах для каждого из двух классов *а* и *б* будем иметь два вида молекул. Например, для класса *а* к первому виду относятся молекулы формулы AX_3, ко второму виду — формулы AXY. Для второго класса *б* к первому виду относятся молекулы формулы AX_5, ко второму виду — формулы AX_3Y.

Указанная классификация для некоторых простейших молекул приведена в табл. 1. В верхней строке каждого столбца обозначена группа периодического закона, к которой принадлежит центральный атом A (группа), во второй строке обозначена его валентность (класс), в третьей строке приведена общая формула химического строения (вид) соответ-

ствующих молекул. В таблице приведены также данные, относящиеся к валентным углам в указанных молекулах, и средние значения валентных углов для молекул каждого вида, определенные по экспериментальным данным, охватывающим большинство исследованных молекул данного вида.

Указанная выше классификация и анализ данных по валентным углам молекул каждого вида позволяют сформулировать следующие выводы.

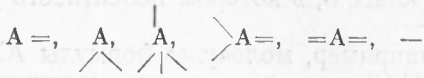
1. Геометрическая конфигурация атомов, непосредственно связанных с данным атомом, в основном не меняется, качественно сохраняется при замене данного центрального атома A атомом другого элемента той же группы (или подгруппы) периодического закона при сохранении его валентности, последовательности и кратности образуемых им химических связей.

2. Геометрическая конфигурация качественно сохраняется также при замене одного или нескольких атомов, непосредственно связанных с данным центральным атомом, другими при условии, что центральный атом сохраняет свою валентность, последовательность и кратность осуществляемых им химических связей.

Отсюда в свою очередь следуют два вывода:

а) Геометрическая конфигурация зависит в основном от состояния (валентности, последовательности и кратности химических связей) центрального атома, т. е. от его валентного состояния, иными словами, от характера движения его валентных электронов, осуществляющих химические связи с другими атомами. Каждое валентное состояние центрального атома, характеризующееся определенной валентностью, последовательностью и кратностью его химических связей с другими атомами, дает характерную геометрическую конфигурацию молекулы.

б) Атомы элементов одной и той же группы (или подгруппы) периодического закона могут иметь в молекулах строго определенные валентные состояния, характерные для элементов данной группы. Для каждого элемента могут осуществляться все или только некоторые из валентных состояний, характерных для атомов элементов данной группы периодического закона. Например, для атомов элементов четвертой группы возможны следующие валентные состояния:



для атомов элементов пятой группы — валентные состояния

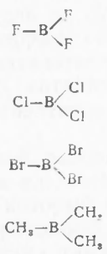
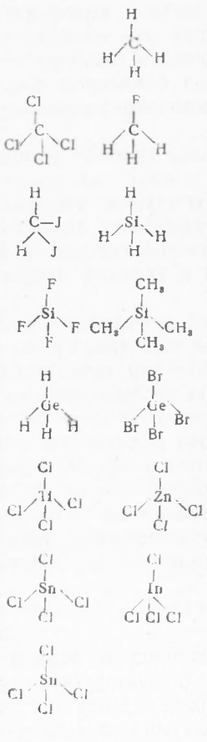
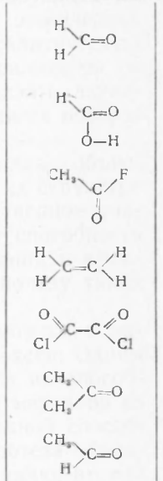
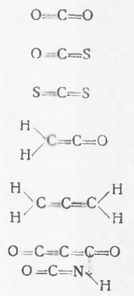


и т. д.

Очевидно, что валентные состояния центрального атома в молекуле, поскольку они отличаются характером движения валентных электронов, должны, вообще говоря, сопровождаться не только различиями в валентных углах, но и различиями в ряде физико-химических свойств соответствующих химических связей, в частности, различиями в межатомных расстояниях, энергиях и рефракциях и т. д. для соответствующих химических связей.

Поступило
10 IX 1954

Таблица 1

ч. лов	II 2 $X-\overset{\alpha}{A}-X$ $\alpha=180°$	III 3 $\alpha=120°$	IV 4 $\alpha\approx 190°$	IV 4 $\alpha\approx 120°$	IV 4 $Y=A=Y$ $\alpha=180°$	IV 4 $X-A\equiv Z$ $\alpha=180°$	V 3 $\alpha\approx 105°$	V 3 $\alpha\approx 120°$	V 5 $\alpha=120°,\ \beta=90°$	V 5 $\alpha\approx 105°$	VI 2 $\alpha\approx 105°$	VI 4 $\alpha\approx 105°,\ \beta\approx 105°$	VI 4 $\alpha\approx 120°$	VI 6 $\alpha\approx 105,\ \beta\approx 107°,\ \gamma\approx 115°$	VI 6 $\alpha=120°$	VI 6 $\alpha=90°$
ы	Cl—Zn—Cl Br—Zn—Br J—Zn—J Cl—Cd—Cl Br—Cd—Br J—Cd—J Cl—Hg—Cl Br—Hg—Br J—Hg—J				O=C=O O=C=S S=C=S 	H—C≡N Cl—C≡N Br—C≡N H—C≡C—H Cl—C≡C—Cl CH—C≡C—H	