

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.27

В. П. Спиридонов, Е. З. Засорин, И. М. Жарский
и Г. И. НовиковЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ОКСИТЕТРАХЛОРИДА ВОЛЬФРАМА

Галогениды элементов разных групп периодической системы к настоящему времени изучены достаточно подробно. Однако в литературе имеются лишь отрывочные структурные данные для оксигалогенидов. Так, из оксигалогенидов элементов VI группы до настоящего времени в газовой фазе изучены только оксидбромид, оксихлорид и оксифторид серы [1–6], оксифторид селена [7] (микроволновым методом), оксихлориды хрома [1] и молибдена [1]. При этом большая часть данных, приведенных в сводке [1], устарела. Однако установление закономерностей строения молекул этого класса соединений представляет значительный интерес для теоретической и прикладной неорганической химии.

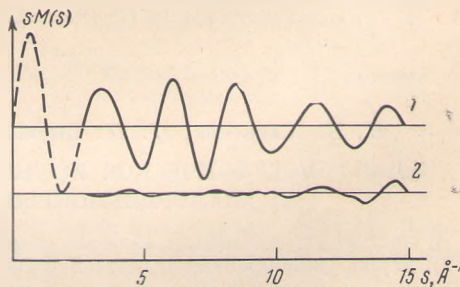
Результаты термодинамического изучения процессов парообразования и диспропорционирования в парах $WOCl_4$ подробно изложены в [8, 9]. Согласно этим данным, твердый $WOCl_4$ плавится при 205° , кипит при 231° , а парообразный частично диспропорционирует по схеме



причем в интервале температур $250\text{--}350^\circ$ содержание в паре продуктов диспропорционирования возрастает от 4 до 13%. Это незначительное диспропорционирование окситетрахлорида вольфрама не могло существенно повлиять на результаты структурного исследования, поскольку электронографический эксперимент производился при температуре около 200° .

Электронограммы исследуемого вещества получены при ускоряющих напряжениях 60 и 80 кВ и двух расстояниях сопло ампулы — фотопластинка: 365 и 470 мм. Все необходимые расчеты выполнены на ЭВМ БЭСМ-4 и «Сетунь».

Предварительный поиск структуры производился путем анализа кривой радиального распределения методом наименьших квадратов (в варианте поочередного уточнения параметров). При этом был получен следующий результат: атом W располагается в центре тетрагональной пирамиды, основание которой образовано четырьмя атомами Cl, а атом O лежит на оси четвертого порядка. Уточнение найденной структуры производилось методом наименьших квадратов (в варианте поочередного уточнения параметров) в применении к кривой интенсивности $sM(s)$ с приближенным учетом квазикинематического приближения. Получены следующие значения геометрических параметров: $r(W=O) = 1,73 \pm 0,01$, $r(W-Cl) = 2,37 \pm 0,01$ Å, $\angle ClWCl = 86 \pm 1^\circ$, $\angle OWCl = 104 \pm 1^\circ$. Теоретическая кривая интенсивности для этой модели сопоставлена с экспериментальной на рисунке.



Экспериментальная функция интенсивности рассеяния электронов (1) и разность между наилучшей теоретической и экспериментальной кривыми (2)

Найденная нами конфигурация молекулы $WOCl_4$ отлична от конфигурации молекулы SOF_4 , представляющей собой в соответствии с [4–6] искаженную тригональную бипирамиду, одна из экваториальных вершин которой занята атомом O. Такое понижение симметрии молекулы, центральный атом которой принадлежит главной подгруппе VI группы, можно сопоставить с различием структур $MoCl_4$, $MoBr_4$ [10], с одной стороны, и SF_4 [11], SeF_4 [12] и $TeCl_4$ [1] — с другой: для соединений переходных элементов установлена структура правильного тетраэдра, а для остальных — искаженного. Таким образом, в VI группе периодической системы можно отметить стремление переходных элементов образовывать конфигурации более высокой симметрии в сравнении с элементами главной подгруппы. Интересно

отметить в этой связи, что найденная нами структура молекулы $WOCl_4$ полностью аналогична структуре молекулы $XeOF_4$, установленной микроволновым методом [13].

Другое обстоятельство, на которое следует обратить внимание,— увеличение межъядерного расстояния $W—Cl$ в $WOCl_4$ по сравнению с WCl_6 ($2,26 \pm 0,02$ Å [1]), что можно объяснить, по-видимому, влиянием атома кислорода. Сходное изменение расстояния $S—Cl$ отмечено и для пары молекул SCl_2 ($2,006 \pm 0,004$ Å [14]) и $SOCl_2$ ($2,076 \pm 0,006$ Å [3]). Однако в молекуле с двумя атомами кислорода, SO_2Cl_2 , подобный эффект не наблюдается: $r(S—Cl) = 2,011 \pm 0,005$ Å [3].

Авторы выражают глубокую благодарность Л. И. Ермолаевой за большую помощь в расшифровке электронограмм молекулы $WOCl_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Ed. by L. E. Sutton. London, 1958.
2. Tables of Interatomic distances and configuration in molecules and ions, Suppl. 1956—1959. Ed. by L. E. Sutton. London, 1965.
3. I. Hargittai. Acta chim. Acad. scient. hung., 60(3), 231 (1969).
4. K. Kimura, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 39, 3172 (1963).
5. J. L. Heucher, D. W. J. Cruickshank, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 48, 518 (1968).
6. G. Gundersen, K. Hedberg. J. Chem. Phys., 51, 2500 (1969).
7. I. C. Bowater, R. D. Brown, P. R. Burden. J. Molec. Spectr., 28, 461 (1968).
8. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. Н. Баев. Ж. неорганической химии, 3, 2630 (1958).
9. А. В. Суворов, Г. И. Новиков, Р. Б. Добротин, А. В. Тарасов. Сб. «Химия редких элементов». Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 26.
10. В. П. Спиридонов, Г. В. Романов. Вестн. МГУ. Сер. химия, 3, 10 (1968).
11. W. Tolles, W. Winn. J. Chem. Phys., 36, 1119 (1962).
12. I. C. Bowater, R. D. Brown, F. R. Burden. J. Molec. Spectr., 28, 454 (1968).
13. J. F. Martins, E. B. Wilson, jr. J. Molec. Spectr., 26, 410 (1968).
14. Y. Morino, Y. Murata, T. Ito, J. Nakamura. J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-11, 37 (1962).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Статья поступила
5 февраля 1971 г.

УДК 539.27

Н. В. Алексеев, П. П. Барздейн и В. М. Шостаковский

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 1,1-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования строения молекулы 1,1-дихлорциклопропана в газовой фазе. Использованный препарат вещества был синтезирован по методу [1] и имел следующие константы: $t_{кип} \sim 75^\circ$, $n_D^{20} = 1,4398$.

Электронограммы паров получены на электронографе ЭГ-100А при ускоряющих напряжениях от 40 до 100 кВ и расстояниях сопло испарителя — фотолампа 400 и 200 мм с использованием s^3 -сектора. На основании микрофотометрических измерений, проведенных при помощи аппаратуры, описанной в [2], была получена кривая молекулярной составляющей интенсивности рассеяния в интервале от 2,0 до 24 Å⁻¹ (рис. 1). Недостающий участок кривой $sM(s)_{эксц}$ в области малых углов рассеяния был получен Фурье-преобразованием структурной части экспериментальной кривой радиального распределения. По мере уточнения структуры исследуемой молекулы в этот участок кривой молекулярной составляющей интенсивности рассеяния вносили необходимые изменения.

На экспериментальной кривой радиального распределения (рис. 2) имеются пики при 1,08, 1,75 (с оттенением при 1,5), 2,24, 2,85 и 3,73 Å. Первый пик экспериментальной кривой радиального распределения, очевидно, соответствует валентному межъядерному расстоянию С—Н. Второй возникает в результате наложения близко расположенных пиков, соответствующих межъядерным валентным расстояниям С—С и С—Cl (рис. 3). Остальные пики соответствуют расстояниям между ядрами атомов,