

УДК 539.193:546.786'13'21

И. М. ЖАРСКИЙ, Г. И. НОВИКОВ, Е. З. ЗАСОРИН,
В. П. СПИРИДОНОВ

УТОЧНЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОКСИТЕТРАХЛОРИДА ВОЛЬФРАМА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

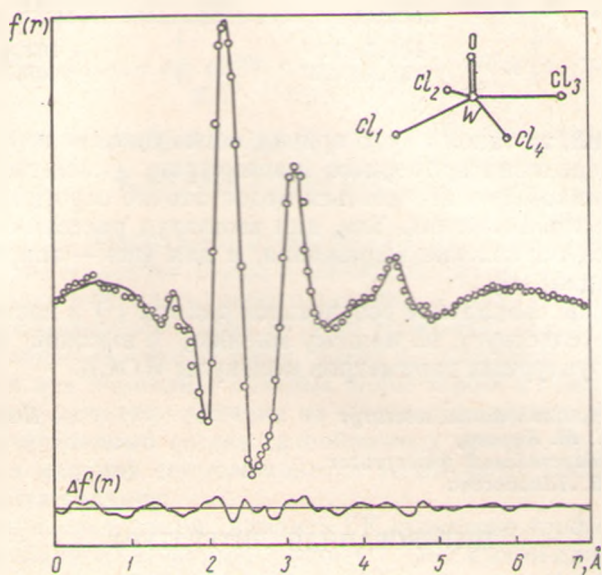
(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

Первое электронографическое исследование строения молекулы $WOCl_4$ в газовой фазе было выполнено нами в 1970 г. (1). При этом были определены величины межъядерных расстояний $r(W=O)$ и $r(W-Cl)$ — 1,73 Å и 1,37 Å соответственно. Было установлено, что симметрия конфигурации молекулы принадлежит к типу C_{4v} — квадратная пирамида с атомами хлора в основании и кислорода в вершине (рисунок), что согласуется с предполагаемой на основании колебательных спектров конфигурацией молекулы $WOCl_4$ (2). Почти одновременно с работой (1) Ииджима и Шибата (3) опубликовали предварительные результаты независимого электронографического исследования молекулы $WOCl_4$, которое подробнее изложено в работе (4). При этом авторами (1, 3) было получено удовлетворительное согласование величин валентных углов в молекуле $WOCl_4$, но межъядерные расстояния $r(W=O)$ и $r(W-Cl)$, по данным (1) и (3), оказались существенно различными. С целью выяснения возможных причин такого рассогласования и уточнения структуры молекулы $WOCl_4$ нами предпринято повторное электронографическое исследование этой молекулы с использованием более совершенных методик синтеза препарата, а также получения и обработки электронограмм.

Препарат окситетрахлорида вольфрама синтезирован по методике (5), специально разработанной для получения оксигалогенидов вольфрама. Электронограммы получены при ускоряющем напряжении 40 кВ, расстояниях сопло ампулы — плоскость фотопластинки $L_1 \sim 404$ мм и $L_2 \sim 182$ мм и температурах вблизи сопла ампулы испарителя 95—100 °С. Нестабильность длины волны электронов в ходе эксперимента ($\sim 0,1\%$) контролировалась по электронограммам кристаллической ZnO . Каждая из 14 электронограмм фотометрировалась по нескольким радиусам и диаметрам. Наилучшие записи (8 и 6 для L_1 и L_2 соответственно) были выбраны для первичной обработки, в результате которой получено два отрезка молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM^I(s)$ и $sM^{II}(s)$ на интервалах $s=2,0-16,0$ Å⁻¹ и $s=4,6-33,2$ Å⁻¹ для L_1 и L_2 соответственно. При этом линия фона $I_\phi(s)$ на усредненной полной кривой интенсивности $I_n(s)$ определялась графически и использовалось соотношение: $sM(s) = s[I_n(s) - I_\phi(s)]/I_\phi(s)$.

Структурные параметры молекулы $WOCl_4$ определены методом наименьших квадратов (МНК) по методике (6), реализованной на ЭВМ БЭСМ-4 Вычислительного центра МГУ. При расчете теоретической функции $sM(s)$ использовались модули и фазы атомных амплитуд рассеяния из таблиц Кокса и Бонэма (7).

На предварительной стадии структурного анализа минимизация производилась для каждой из кривых $sM^I(s)$ и $sM^{II}(s)$ в отдельности, которые были объединены в общую кривую на отрезке $s=2,0-33,2 \text{ \AA}^{-1}$ лишь после того, как было установлено, что величины структурных параметров, полученные на каждом отрезке $sM(s)$, совпадают в пределах $0,01 \text{ \AA}$. В соответствии с моделью молекулы WOCl_4 (рисунок) в качестве независимых параметров были выбраны межъядерные расстояния $r(\text{W}=\text{O})$ и $r(\text{W}-\text{Cl})$. Для ослабления влияния корреляции между параметрами сначала уточнялись величины межъядерных расстояний и лишь затем сред-



Теоретическая (сплошная линия), экспериментальная (нанесена точками) и разностная кривые $f(r/s_{\min}, s_{\max})$ для молекулы WOCl_4 ($\alpha=0,002$)

неквадратичных амплитуд колебаний. В ходе структурного анализа были внесены некоторые изменения в первоначальную линию фона, которые не привели к заметным сдвигам в величинах основных структурных параметров, а лишь существенно уменьшили величину $Q_{\text{норм}}$ — корня квадратного из нормированной суммы квадратов отклонений экспериментальной и теоретической кривых $sM(s)$ (от $0,320$ до $0,134$). Полученные значения молекулярных параметров сопоставлены с данными (4) в таблице. Полная ошибка определения межъядерных расстояний рассчитана по методике (8) с учетом величины систематической ошибки, оцениваемой нами как $0,2\%$. Ошибка в величинах амплитуд колебаний принята равной 2σ (σ — стандартное отклонение, полученное по МНК). Согласование экспериментальных данных с теоретическими иллюстрируется на примере функций $f(r/s_{\min}, s_{\max})$ (рисунок).

Таким образом, в результате повторного исследования существенно уточнены величины межъядерных расстояний $r(\text{W}=\text{O})$ и $r(\text{W}-\text{Cl})$, полученные ранее (1), а также определены все среднеквадратичные амплитуды колебаний, хорошо согласующиеся с данными работы (4). Некоторое расхождение в величинах $l(\text{W}=\text{O})$ и $l(\text{W}-\text{Cl})$, полученных в настоящей работе и авторами (4), хотя оно и не является значимым, если учесть указываемые в таблице погрешности измерений, тем не менее может быть обусловлено различиями в факторах атомного рассеяния, использованных в работе (4) и содержащихся в таблицах (7). Такое рассогласование уже нередко отмечалось разными авторами (см., например, (9)). Что касается расхождения результатов нашего предыдущего (1) и настояще-

Структурные параметры молекулы $WOCl_4$ (в Å) (тип симметрии C_{4v})

Тип параметра	Настоящая работа		Ииджима, Шибата (4)	
	r_g	l_g	r_g	l_g
W = O	$1,680 \pm 0,011$	$0,041 \pm 0,008$	$1,686 \pm 0,011$	$0,045 \pm 0,011$
W — Cl	$2,278 \pm 0,005$	$0,047 \pm 0,003$	$2,281 \pm 0,003$	$0,052 \pm 0,004$
O . . . Cl	$3,092 \pm 0,023$	$0,102 \pm 0,034$	$3,120 \pm 0,026$	$0,095 \pm 0,038$
Cl ₁ . . . Cl ₂	$3,160 \pm 0,024$	$0,122 \pm 0,017$	$3,151 \pm 0,015$	$0,122 \pm 0,028$
Cl ₁ . . . Cl ₃	$4,465 \pm 0,034$	$0,119 \pm 0,029$	$4,452 \pm 0,021$	$0,118 \pm 0,020$
$\rightarrow OWCl$	$101,7 \pm 1,6^\circ$		$102,4 \pm 1,3^\circ$	
$\rightarrow ClWC1$	$87,8 \pm 0,5^\circ$		$87,3 \pm 0,5^\circ$	

го исследований, то одной из его причин могла быть не выявленная нами ошибка в определении приборных параметров (масштабная ошибка). Другим источником может являться недостаточно строгий учет квазикристаллического приближения. Так, для амплитуд рассеяния в работе (1) использовались борновские выражения, а для фаз — аппроксимация по Бонэму—Юкаджи (10).

Практическое совпадение результатов работы (4) и настоящего исследования свидетельствует, по нашему мнению, о высокой достоверности найденных структурных параметров молекулы $WOCl_4$.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова,

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило 22.1 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Спиридонов, Е. З. Засорин, И. М. Жарский, Г. И. Новиков, Ж. структур. химии, 13, 511, 1972. ² I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds, G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (London), A, 1210, 1970. ³ K. Iijima, S. Shibata, Chemistry Letters, 1033, 1972. ⁴ K. Iijima, S. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1393, 1974. ⁵ P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, R. A. Walton, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 329, 1970. ⁶ M. Iwasaki, F. N. Fritsch, K. Hedberg, Acta Cryst., 17, 533, 1964. ⁷ H. L. Cox, Jr., R. A. Bonham, J. Chem. Phys., 47, 2599, 1967. ⁸ Y. Morino, T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1661, 1962. ⁹ B. Beagley, K. T. McAloon, Chem. Phys. Letters, 10, 78, 1971. ¹⁰ R. A. Bonham T. Ukaji, J. Chem. Phys., 36, 72, 1962.