

Ба 1391208р

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. И. ЛЕНИНА

На правах рукописи

ЖАРСКИЙ ИВАН МИХАЙЛОВИЧ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
МОЛЕКУЛ ОКСИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Специальность 02.00.04. - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МИНСК 1975

Ба 139/208р.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И.ЛЕНИНА

На правах рукописи

Харский Иван Михайлович

ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
МОЛЕКУЛ ОКИСЛОВ И ОКСИХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1975

Бел. 2005
Ба 139/20

Университет
БССР
И.И.ЛЕНИНА

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Белорусского технологического института им. С.М. Кирова

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор Г.И. НОВИКОВ
кандидат химических наук Е.З. ЗАСОРИН
доктор химических наук, профессор В.П. СПИРИДОНОВ

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Н.Г. РАМБИДИ (Всесоюзный
научно-исследовательский институт метрологической службы
Госстандарта СССР),

доктор химических наук, профессор А.А. ВЕЧЕР (Белорусский
ордена Трудового Красного Знамени Государственный универ-
ситет им. В.И. Ленина)

Ведущее высшее учебное заведение: Ивановский химико-техноло-
гический институт

Автореферат разослан " " _____ 1975 г.
Защита диссертации состоится " " _____ 1975 г.
в 14 часов на заседании Совета по присуждению ученых степе-
ней по химическим наукам Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени Государственного Университета им. В.И. Лени-
на (химический корпус, ком. 201).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке универ-
ситета.

Отзывы на автореферат в 2^х экземплярах просим направ-
лять в адрес Совета (220080, г. Минск, Университетский горо-
док, Белгосуниверситет).

Ученый секретарь Совета,
доцент

/В.Ф. БЕЛЯЕВ/

5 9. 2009

В В Е Д Е Н И Е

Развитие важнейших разделов современной химии и химической технологии, в особенности, связанных с высокотемпературными процессами, таких, как атомная энергетика, плазмохимия, металлургия редких и рассеянных элементов, радиоэлектроника и т.д., практически невозможно без надежной информации о структуре молекул, т.е. межъядерных расстояниях, валентных углах, а также частотах колебаний. Эти данные используются при нахождении средних энергий химических связей, для изучения кинетики и механизма элементарных реакций, а также при расчетах термодинамических функций газов и констант равновесия практически важных газовых реакций методами статистической термодинамики. Они необходимы для выявления специфических закономерностей и особенностей в строении неорганических соединений, для построения и развития общей теории строения молекул органических и неорганических соединений. На основе знания молекулярных постоянных базируются квантовомеханические методы расчета молекул. Структурные параметры являются также важнейшими физико-химическими константами вещества, которые дают возможность глубокого осмысления и сопоставления свойств соединений в рамках Периодического закона Д.И. Менделеева.

До недавнего времени объектами структурных исследований неорганических соединений в газовой фазе были в основном галогениды элементов разных групп Периодической системы. Окислы, оксигалогениды, а также соли кислородсодержащих кислот изучены в гораздо меньшей степени. Сказанное в полной мере относится к оксидам и оксигалогенидам элементов подгрупп селена и хрома, которые нашли важное практическое применение в некоторых областях, связанных с развитием новой техники. Однако для многих из них структурные данные либо отсутствуют, либо были получены на заре развития экспериментальных методов и не могут рассматриваться как достаточно достоверные. Одной из основных причин слабой изученности этих соединений являются значительные экспериментальные трудности, обусловленные как спецификой объектов (многообразием молекулярных форм в газовой фазе, высокой химической активностью оксигалогенидов, высокими температурами испарения окислов), так и трудоемкостью современных методов исследования структуры молекул в парообразном состоянии.

В связи с этим, задачей настоящей работы являлось исследование строения молекул двуокисей селена и теллура, диоксидхлоридов хрома и молибдена, оксидхлорида селена и окситетрахлорида вольфрама, а также выявление закономерностей в геометрических конфигурациях, валентных углах и межъядерных расстояниях соединений этого класса. Для успешного решения поставленной задачи необходимо было прежде всего провести модернизацию имеющихся в нашем распоряжении электронографа ЭГ-100А и микрофотометра МФ-4, поскольку серийные приборы не в полной мере удовлетворяют требованиям современного электронографического эксперимента.

1. Термодинамические свойства и строение некоторых оксидов и оксигалогенидов элементов подгрупп хрома и селена

Надежному определению структуры молекул в газовой фазе способствует наличие сведений по составу пара исследуемого вещества в условиях эксперимента. Поэтому для корректной постановки электронографического эксперимента (выбор методики нагрева ампулы с исследуемым веществом, диапазона рабочих температур, конструкции ампулы и т.д.) необходимо знать зависимость давления паров исследуемого вещества от температуры, состав пара и границы термической устойчивости исследуемого соединения. При обработке результатов электронографического исследования весьма полезно иметь сведения, полученные из спектральных данных о типе симметрии изучаемой молекулы и ее основных колебательных частотах. С этих позиций в первой главе проанализированы литературные данные по диоксидгалогенидам и окситетрагалогенидам хрома, молибдена, вольфрама, а также оксигалогенидам и оксидам селена и теллура.

На основании результатов, полученных методами потока, мембранной гевизиметрии и масс-спектрометрии, можно прийти к выводу, что все известные окситетрагалогениды и диоксидгалогениды Cr, Mo и W (за исключением CrO_2Br_2 и WO_2J_2) термически достаточно устойчивы и переходят в пар в виде мономерных молекул, хотя в некоторых случаях пар содержит незначительные количества полимерных форм, а также продукты разложения и диспропорциониро-

вания. Общим для этих соединений является их сильная гигроскопичность и неустойчивость на свету.

Оксигалогениды селена в парах также мономерны и по крайней мере термически устойчивы в области давлений, используемых в газовой электронографии. Из окислов селена и теллура наиболее устойчивы двуокиси этих элементов, хотя в паре над TeO_2 содержится значительное количество молекул TeO .

Аналогичные результаты получены для рассматриваемых соединений и при исследовании ИК и КР спектров поглощения. При этом на основании числа полос в спектре сделано заключение о том, что конфигурация молекул типа MO_2X_2 ($M = Cr, Mo, W$) представляет собой искаженный тетраэдр симметрии C_{2v} , а конфигурация молекул типа MOX_4 - квадратную пирамиду симметрии C_{4v} с атомами галогена в основании и атомом кислорода в вершине. Однако заключение о типе симметрии на основании числа полос наблюдаемых в спектре не всегда надежно, так как часть полос в спектре может не наблюдаться.

Многие экспериментальные данные о строении газообразных окислов и оксигалогенидов Se, Te, Cr, Mo и W нуждаются в уточнении, так как величины междядерных расстояний определены с большой погрешностью, а среднеквадратичные амплитуды не определены вообще. Наиболее достоверные данные получены методом микроволновой спектроскопии для молекул SeO_2 и $SeOF_2$, а также методом газовой электронографии для молекул $CrO_2F_2, MoOCl_4$ и $WOCl_4$, результаты исследования которых были опубликованы в ходе выполнения настоящей работы.

П. Некоторые вопросы теории электронографического эксперимента

Нахождение точного теоретического аналога регистрируемой в эксперименте дифракционной картины рассеяния электронами молекулами представляет собой очень сложную задачу. Поэтому для определения его в доступном виде используется целый ряд упрощающих предположений, на базе которых в газовой электронографии разработаны кинематическое и квазикинематическое приближения теории рассеяния электронов молекулами.

Работами многих авторов показано, что наиболее достоверные данные о величинах структурных параметров молекул, исследованных электронографическим методом, могут быть получены только на основе квазикинематического приближения, особенно в тех случаях, когда в молекуле присутствуют атомы с большой разницей в зарядах, что характерно, в частности, и для большинства молекул, изученных в настоящей работе.

Структурные параметры молекулы l_a и l_b , определяемые на основе молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $SM(s)$, являются эффективными значениями, которые в некоторых случаях могут существенно отличаться от равновесных величин l_e и l_e . То же самое можно сказать о параметрах l_g и l_g , которые соответствуют величинам межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний, усредненных по всем электронным, колебательным и вращательным уровням молекул, заселенным при температуре эксперимента. Тем не менее, если отсутствует возможность пересчета экспериментальных данных к величинам l_e , предпочтительнее представлять результаты электронографического эксперимента в виде параметров l_g и описывать геометрическую конфигурацию исследуемой молекулы в терминах величин l_g (l_e - структура).

В данной главе диссертации кратко рассмотрены вопросы применения кривых радиального распределения в практике современного структурного анализа, выделения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния из полной интенсивности, а также вопрос уточнения структурных параметров молекулы.

III. Методические особенности получения и расшифровки электронограмм и точность эксперимента

Вся экспериментальная часть настоящей работы, за исключением первоначального исследования молекулы $WOCSe_4$, выполнена на модернизированном нами электронографе ЭГ-100А. Для всех изучаемых соединений применялась почти идентичная методика получения и обработки электронограмм. Так, загрузка препарата в ампулу и сборка испарителя осуществлялись в сухой камере. Съемка электронограмм производилась с применением одноленткового ку-

бического сектора с максимальным радиусом 70 мм. Для обработки выбирались электронограммы, полученные в одинаковых температурных условиях и с примерно равными плотностями почернений, укладываемыми на линейный участок характеристической кривой. Каждая из электронограмм фотометрировалась на реконструированном нами микрофотометре МФ-4 по нескольким радиусам и диаметрам с записью на ленту потенциометра КСП-4. В ходе записи применялось покачивание фотопластинки на угол $15-20^\circ$ от направления движения предметного столика. На микрофотометрических записях уточнялось положение центра электронограммы, и для дальнейшей обработки отбирались записи с приблизительно одинаковым ходом линии фона.

Расшифровка электронограммы производилась на ЭВМ БЭСМ-4 ВЦ МГУ и частично на ЭВМ М-220 в Институте математики АН БССР. На основе таблиц микрофотометрических записей с помощью комплекса программы "Экрафон" осуществлялся расчет усредненной полной интенсивности рассеяния. Для выделения молекулярной составляющей интенсивности на графике полной интенсивности проводилась линия фона по методике огибающих. При уточнении линии фона применялась методика, использующая интегральные преобразования Фурье, а также методика, использующая особенности разностной кривой между экспериментальной и теоретической функциями $sM(s)$.

Уточнение молекулярных параметров производилось на ЭВМ методом наименьших квадратов /МНК/ в применении к кривой интенсивности $sM(s)$. При этом уточнение структурных характеристик производилось как отдельно, для всех межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний, так и при их одновременном и независимом варьировании. Теоретическая кривая молекулярной составляющей интенсивности рассеяния рассчитывалась в квазикинематическом приближении, а модули и фазы атомных амплитуд рассеяния взяты из таблиц Шефера и Бонэма. Начальные приближения для межъядерных расстояний определялись из кривой радиального распределения, а для амплитуд колебаний - оценивались на основании результатов структурных исследований родственных молекул.

Для того, чтобы судить о точности полученных в электрографическом эксперименте величин межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний, а также оценить степень надежности найденной структуры, необходимо определить величины слу-

чайной (оцениваемой по МНК) и систематической ошибок. В результате детального анализа "масштабной" ошибки, а также источников ошибок, связанных с процессом рассеяния, теоретической интерпретацией, фотографической обработкой, измерением интенсивности рассеяния и обусловленных примесями в исходном препарате установлено, что систематическая ошибка определения межъядерных расстояний не превышает 0,2%.

Величина полной экспериментальной ошибки вычислялась по формуле, соответствующей 99% доверительному интервалу. В связи с тем, что наибольший вклад в полную ошибку амплитуды колебания вносит случайная ошибка, и многие факторы, влияющие на величину систематической ошибки, трудно учесть, мы сочли возможным пренебречь систематической ошибкой и принять полную ошибку в полученных нами величинах среднеквадратичных амплитуд, равной 26 мк, что соответствует 95% доверительному интервалу.

IV. Структурный анализ экспериментальных данных для двуокиси селена и теллура, оксидов хрома, молибдена и вольфрама

Препараты исследованных в настоящей работе оксихлоридов получались нами по описанным в литературе методикам и очищались многократной перегонкой в вакууме. При расшифровке электронограмм во всех случаях в соответствии с результатами термодинамических и спектроскопических исследований предполагалось, что пар состоит из мономерных молекул.

Двуокиси селена и теллура

Электронограммы SeO_2 и TeO_2 получены при ускоряющих напряжениях 40 и 60 кВ и расстоянии "сопло ампулы - плоскость фотопластинки" ~ 403,6 мм. При съемках использовались коммерческие препараты квалификации "ч" для SeO_2 и "ЧДА" для TeO_2 . Испарение двуокиси селена производилось из латунной ампулы при температуре ~ 200°C, а двуокиси теллура - из платиновой при температуре ~ 800°C. Препарат SeO_2 перед съемкой очищался от следов влаги непосредственно в электронографе нагреванием

($\sim 120^{\circ}\text{C}$) в течение нескольких часов.

При получении электрограмм TeO_2 эмульсия фотопластинок покрывалась тушью. В результате первичной обработки электрограмм для молекулы SeO_2 получено два отрезка молекулярной составляющей интенсивности рассеяния в интервале $S = 2,8 - 12,4 \text{ \AA}^{-1}$ и $S = 3,2 - 15,0 \text{ \AA}^{-1}$; а для TeO_2 в интервале $S = 2,2 - 13,0 \text{ \AA}^{-1}$ и $S = 3,0 - 14,6 \text{ \AA}^{-1}$. После уточнения молекулярных параметров для двуокиси селена получены следующие величины межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний (без учета квазикинематической поправки) при факторе расходимости $Q_{\text{норм.}} = 10,4\%$

$$r_{\alpha}(\text{Se} = \text{O}) = 1,61 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad l_{\alpha}(\text{Se} = \text{O}) = 0,075 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$r_{\alpha}(\text{O} \dots \text{O}) = 2,69 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad l_{\alpha}(\text{O} \dots \text{O}) = 0,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\ast \text{OSeO} = 113,0^{\circ} \pm 2,0^{\circ};$$

а для двуокиси теллура - $r_{\alpha}(\text{Te} = \text{O}) = 1,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $l_{\alpha}(\text{Te} = \text{O}) = 0,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Вследствие большой разницы в рассеивающей способности пар ядер $\text{Te} = \text{O}$ и $\text{O} \dots \text{O}$ и недостаточной в данном случае точности измерения интенсивности рассеяния величину валентного угла OTeO определить не удалось.

Оксидхлорид селена

Электрограммы исследуемого вещества получены при ускоряющем напряжении 60 кВ и расстояниях "сопло ампулы - плоскость фотопластинки" ~ 184 и 406 мм. Испарение SeOCl_2 осуществлялось при температуре сопла $56 \pm 2^{\circ}\text{C}$ из кварцевой ячейки, помещенной в молибденовую ампулу типа эффузионной камеры.

В результате первичной обработки электрограмм получено два отрезка функций $\bar{I}_{\text{эксп.}}(S)$ в интервале $S = 4,6 - 19,8 \text{ \AA}^{-1}$ и $S = 11,2 - 34,2 \text{ \AA}^{-1}$. На предварительной стадии структурного анализа уточнение молекулярных параметров производилось для каждого из отрезков $sM(S)$ в отдельности. После того как стало ясно, что величины межъядерных расстояний, полученные в процессе такого уточнения, в пределах $0,005 \text{ \AA}$ совпадают, было выполнено объединение обоих отрезков $sM(S)$ в общую кривую. В ходе уточнения

молекулярных параметров оказалось, что полученным для молекулы $SeOCl_2$ электронографическим данным удовлетворяют две модели симметрии C_s , отличающиеся значениями валентных углов у атома селена и представляющие собой искаженную тригональную пирамиду с атомом селена в вершине. Значения параметров для обеих моделей при минимальных значениях фактора расходимости $Q_{норм} = 8,47\%$ (I) и $8,74\%$ (II) приведены в таблице I.

Таблица I
Структурные параметры молекулы $SeOCl_2$

Тип параметра	Модель I		Модель II		Бич и Стивенсон, 1946 г.
	$r_0, \text{Å}$	$\ell_0, \text{Å}$	$r_0, \text{Å}$	$\ell_0, \text{Å}$	
(Se = O)	1,592 (6) ^{x)}	0,058 (4)	1,592 (6) ^{x)}	0,058 (4)	1,61
(Se - Cl)	2,183 (4)	0,052 (4)	2,183 (4)	0,052 (2)	1,7
(O...Cl)	2,997 (16)	0,108 (9)	3,231 (18)	0,108 (II)	-
(Cl...Cl)	3,252 (17)	0,102 (9)	2,978 (17)	0,109 (IO)	-
* OSeCl	104,0 ⁰ (4)		116,8 ⁰ (6)		114 ⁰
* ClSeCl	96,4 ⁰ (3)		86,0 ⁰ (4)		106 ⁰

^{x)} Здесь и в дальнейшем в скобках приводятся величины ошибок в единицах последней значащей цифры.

Окситетрахлорид вольфрама

Исследование молекулы $WOCl_4$ было выполнено нами дважды. Величины междядерных расстояний, полученные в первом исследовании и в опубликованной позднее работе Шибата и Инджима (1972 и 1974 гг.), оказались существенно различными. Для выяснения причин такого расхождения и уточнения строения молекулы $WOCl_4$ были предприняты повторный синтез и исследование этого соединения. Ниже описываются результаты только повторного исследования. Электронограммы $WOCl_4$ получены при ускоряющем напряжении

40 кV и расстояниях "сопло ампулы - фотопластинка" ~182 и 404 мм. Испарение препарата осуществлялось из молибденовой ампулы типа эффузионной камеры при температуре сопла $97 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

В результате первичной обработки электронограмм получено два отрезка функций $\bar{I}_{\text{экс.}}^0(S)$ в интервале $S = 1,9 - 16,1 \text{ \AA}^{-1}$ и $S = 4,6 - 33,2 \text{ \AA}^{-1}$. В ходе структурного анализа для молекулы WOCl_4 испытывалось три модели симметрии C_{2v} , C_{3v} и C_{4v} . При этом оказалось, что с экспериментальными данными наилучшее согласование показывает модель квадратной пирамиды симметрии C_{4v} с атомом вольфрама в центре, атомами хлора в основании и атомом кислорода в вершине. На предварительной стадии структурного анализа уточнение молекулярных параметров производилось для каждого из отрезков $sM(s)$ в отдельности. В целях корректного выбора системы независимых параметров молекулы WOCl_4 была рассчитана полная матрица корреляции. Путем анализа коэффициентов матрицы было установлено наличие сильной корреляции между величинами $r(O \dots Cl)$, $r(Cl_1 \dots Cl_2)$, $l(O \dots Cl)$ и $l(Cl_1 \dots Cl_2)$, что делало невозможным их совместное уточнение. В связи с этим для последующих циклов минимизации в качестве независимых геометрических параметров были выбраны параметры термов ($W = O$), ($W - Cl$) и ($Cl_1 \dots Cl_2$). Величины остальных межъядерных расстояний вычислялись на основе геометрических соотношений в рамках принятой симметрии молекулы.

Анализ результатов минимизации двух отрезков $sM(s)$ показал отсутствие заметной систематической ошибки в измеренных приборных параметрах, а также корректное проведение и исправление линии фона на каждом из отрезков $\bar{I}_{\text{экс.}}^0(S)$.

В результате минимизации объединенной экспериментальной кривой $sM(s)$ с одновременным и независимым варьированием всех параметров за исключением $r(O \dots Cl)$ и $r(Cl_2 \dots Cl_4)$, для молекулы WOCl_4 получены значения величин r_0 и l_0 , которые вместе с литературными данными приведены в таблице 2.

Таблица 2
Структурные параметры молекулы $WOCl_4$

Тип параметра	/наши данные/		7-й вариант Иджима/ 1974 г.	
	r_2 (Å)	l_2 (Å)	r_2 (Å)	l_2 (Å)
(W=O)	1,680(II)	0,041(8)	1,686(II)	0,045(II)
(W-Cl)	2,278(5)	0,047(3)	2,281(3)	0,052(4)
(O...Cl)	3,092(23)	0,102(34)	3,120(26)	0,095(38)
(Cl ₁ -Cl ₂)	3,160(24)	0,122(17)	3,151(15)	0,118(20)
(Cl ₂ -Cl ₃)	4,465(34)	0,119(29)	4,452(21)	0,122(28)
*OWCl	101,7 ⁰ ±1,6 ⁰		102,4 ⁰ ±1,3 ⁰	
*ClWCl	87,8 ⁰ ±0,5 ⁰		87,3 ⁰ ±0,5 ⁰	

Диоксидхлорид молибдена

Электронogramмы исследуемого вещества получены при ускоряющем напряжении 40кв и расстояниях "сопло испарителя - фотопластинка" ~ 183 и 410 мм. Испарение MoO_2Cl_2 производилось из никелевой ампулы типа эффузионной камеры при температуре сопла 80±5°С.

В результате первичной обработки микрофотометрических таблиц было получено два отрезка усредненной полной интенсивности рассеяния в интервале $s = 2,3-13,6 \text{ Å}^{-1}$ и $s = 7,2-31,2 \text{ Å}^{-1}$. Объединение обоих отрезков в общую кривую $sM(s)$ в интервале углов рассеяния $s = 2,6-31,2 \text{ Å}^{-1}$ производилось лишь после того, как было установлено, что межъядерные расстояния, соответствующие каждому из отрезков, совпадают в пределах 0,01 Å. Величины структурных параметров молекулы MoO_2Cl_2 , полученные в ходе структурного анализа для модели искаженного тетраэдра симметрии C_{2v} при минимальном значении фактора расходимости $Q_{\text{норм.}} = 12,53\%$, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Структурные параметры молекулы MoO_2Cl_2

ТИП параметра	r_2 (Å) (наши данные)	l_2 (Å) (наши данные)	Данные Скиннера, 1941 г.
($Mo = O$)	1,698 (6)	0,045 (7)	1,75 (10)
($Mo - Cl$)	2,259 (5)	0,044 (3)	2,28 (3)
($O \dots Cl$)	3,255 (12)	0,109 (7)	-
($Cl \dots Cl$)	3,747 (29)	0,117 (18)	-
($O \dots O$)	2,679 (46)	0,090 (34)	-
* $OMoO$	$104^{0 \pm 2^0}$		$109,5^x$
* $ClMoCl$	$112^{0 \pm 1^0}$		$113^{0 \pm 7^0}$

^xПринятое значение.

Диоксидхлорид хрома

Электронogramмы CrO_2Cl_2 получены при ускоряющем напряжении 40 кВ и расстоянии "сопло ампулы - плоскость фотопластинки" ~ 403,2 мм. Испарение препарата производилось без подогрева из стеклянной ячейки, помещенной в ампулу из нержавеющей стали, при комнатной температуре (~20°C). Загрузка диоксидхлорида хрома в испаритель осуществлялась в запаянных стеклянных ячейках, которые вскрывались во время съемок электронogramмы непосредственно в электронографе. Такая методика загрузки обуславливалась сильной гигроскопичностью CrO_2Cl_2 и довольно большим давлением насыщенного пара (~20 мм рт.ст.) уже при комнатной температуре.

В результате первичной обработки микрофотометрических таблиц была получена кривая усредненной полной интенсивности рассеяния в интервале $\zeta = 1,8 - 15,0 \text{ \AA}^{-1}$. Отсутствие достаточного количества препарата не позволило получить электронogramмы в большой области углов рассеяния. Поэтому приводимые ниже структурные данные для молекулы CrO_2Cl_2 следует считать предварительными. В ходе анализа первичной кривой радиального распределения $f(r)$

было установлено, что конфигурация молекул CrO_2Cl_2 представляет собой искаженный тетраэдр симметрии C_{2v} с атомом хрома в центре и атомами кислорода и хлора в вершинах. Значения структурных параметров молекулы CrO_2Cl_2 при минимальном значении фактора расходимости $Q_{\text{норм.}} = 4,79\%$ приведены в таблице 4.

Таблица 4
Структурные параметры молекулы CrO_2Cl_2

Тип параметра	(наши данные)		r, Å Пальмер, 1938 г.
	r_2 , Å	l_2 , Å	
(Cr=O)	1,582 (5)	0,041 (12)	1,57 (3)
(Cr-Cl)	2,117 (5)	0,058 (8)	2,12 (2)
(O...Cl)	3,021 (12)	0,104 (8)	-
(Cl...Cl)	3,528 (17)	0,120 (15)	-
(O...O)	2,584 (69)	0,125 (64)	-
$\angle \text{OCrO}$	$110,1^{+4}_0$		105^0 (4)
$\angle \text{ClCrCl}$	$112,7^{+0}_0,3^0$		113^0 (3)

У. Сопоставление результатов эксперимента с литературными данными

При детальном сопоставлении величин межъядерных расстояний, полученных разными авторами и различными экспериментальными методами, необходимо иметь в виду различие в физическом смысле этих величин. Выявление закономерностей в изменении величин межъядерных расстояний в корректной форме должно проводиться на материале, приведенном к единообразной системе, например, основываясь на величинах $r_{\text{с}}$. Однако последние могут быть получены в настоящее время лишь для небольшого числа простых многоатомных молекул. Поэтому, привлекая к обсуждению достаточно разнородный материал по величинам межъядерных расстояний, мы стремимся выявить лишь некоторые тенденции в их изменении, не прида-

вая серьезного значения различиям, укладываемым в несколько тысячных ангстрема.

Полученная нами для молекулы двуокиси селена величина межъядерного расстояния ($Se=O$) хорошо согласуется с результатами предыдущего электронографического и микроволнового исследований этой молекулы. В электронографическом исследовании двуокиси селена Пальмера и Элиотта (1938 г.) структура молекулы SeO_2 не была установлена. Современная методика получения и обработки электронограмм позволила определить все структурные параметры молекулы SeO_2 , в то время как для молекулы TeO_2 точность измерения интенсивностей все же оказалась недостаточной для экспериментального определения величины межъядерного расстояния $O \dots O$.

Интересной особенностью двуокисей и моноокисей элементов главной подгруппы VI группы является закономерное уменьшение разницы в величинах межъядерных расстояний $r(\Delta = O)$ при переходе от серы к теллуру (таблица 5). Так, если в SO и SO_2 эта разница является наибольшей и составляет $0,05 \text{ \AA}$, то в молекулах TeO и TeO_2 величины $r(Te=O)$, полученные в настоящей работе и из вращательной структуры электронного спектра молекулы TeO , практически совпадают.

Что касается величин валентного угла у центрального атома в молекулах рассматриваемых двуокисей, то, по-видимому, они следуют общей тенденции, характерной для соединений этих элементов типа XU_2 , т.е. следует ожидать уменьшения валентного угла у центрального атома при переходе от серы к теллуру.

В этой связи представляется достаточно убедительной оценка величины валентного угла в молекуле TeO_2 ($110^{\circ} \pm 2^{\circ}$), сделанная на основе анализа изотопной структуры полосы антисимметричного валентного колебания ν_3 в ИК-спектре молекул TeO_2 , изолированных в матрице инертного газа.

Сопоставление величин межъядерных расстояний ($\Delta = O$) в ряду соединений $SO \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3$ показывает, что наряду с изменением валентности атома серы в направлении (2 \rightarrow 4 \rightarrow 6) происходит закономерное уменьшение величины межъядерного расстояния $r(S=O)$. При этом, если изменение валентности атома серы с 2 до 4 сопровождается значительным уменьшением величины $r(S=O)$ ($\sim 0,05 \text{ \AA}$), то при дальнейшем изменении валентности с 4 до 6 уменьшение

$r(S=O)$ составляет $\sim 0,01 \text{ \AA}$. Такая тенденция должна иметь место и в аналогичных соединениях селена и теллура. В связи с этим величина междядерного расстояния $r(Se=O)$ в молекуле SeO_3 , равная по данным Майлхоффа (1965 г.) $1,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$, является, по-видимому, ошибочной. Величина $r(Se=O)$ в SeO_3 должна быть близкой к $r(Se=O)$ в молекуле SeO_2 , но, во всяком случае, не больше этой величины.

В результате исследования структуры молекул SOF_2 и $SeOF_2$ методом микроволновой спектроскопии и $SOCl_2$ методом газовой электронографии было найдено, что геометрическая конфигурация оксидгалогенидов элементов подгруппы серы представляет собой искаженную тригональную пирамиду симметрии C_3 . Для молекулы $SeOCl_2$ нами установлены две аналогичные структуры, отличающиеся между собой только величинами валентных углов у центрального атома. Какая из моделей более достоверна, по результатам только электронографического исследования сказать невозможно, так как согласование экспериментальных данных для обеих моделей одинаково (см. табл. I). Однако параметры модели I видимо следует считать предпочтительными в силу того, что они лучше согласуются с микроволновыми данными для молекул SOF_2 и $SeOF_2$.

Величина междядерного расстояния $r(Se=O)$ в молекуле $SeOCl_2$ в соответствии с нашими результатами, на $\sim 0,02 \text{ \AA}$ короче величины $r(Se=O)$ в молекуле SeO_2 , в то время как, согласно электронографическим данным Хэргитта (1969 г.), значение $r(S=O)$ в $SOCl_2$ увеличено на $\sim 0,01 \text{ \AA}$ по сравнению с $r(S=O)$ в молекуле SO_2 . Тем не менее, анализ изменения величины междядерного расстояния $r(S=O)$ и $r(Se=O)$ в рядах $SO_2 \rightarrow SOF_2 \rightarrow SO_2F_2$ и $SeO_2 \rightarrow SeOF_2 \rightarrow SeO_2F_2$ показывает закономерное и симбатное уменьшение величины $r(O=O)$ как в соединениях серы, так и в соединениях селена при переходе от соответствующих двуокисей к оксидфторидам и диоксидфторидам. По-видимому, подобная тенденция должна иметь место и в аналогичных оксихлоридах серы и селена, так как изменение междядерных расстояний в таких рядах является общей закономерностью. Во всяком случае, полученная нами для молекулы $SeOCl_2$ величина $r(Se=O)$, так же, как и значения $r(S=O)$ в соединении SO_2Cl_2 , соответствуют тенденции к уменьшению междядерного расстояния $r(O=O)$ в ряду $SO_2 \rightarrow SOCl_2 \rightarrow SO_2X_2$ и лишь величина $r(S=O)$ в молекуле $SOCl_2$ выпадает из такой

закономерности.

Тенденция в изменении междядерного расстояния $r(\text{Э}-\text{X})$ в оксигалогенидах серы и селена аналогична тенденции изменения величины $r(\text{Э}=\text{O})$, т.е. в данном ряду соединений длина связи Э-Х также укорачивается.

Таким образом, величины междядерных расстояний $r(\text{Э}=\text{O})$ и $r(\text{Э}-\text{X})$ в оксигалогенидах элементов главной подгруппы VI-ой группы зависят как от валентного состояния центрального атома, так и от его ближайшего окружения.

Как видно из таблицы 3 и 4, структурные параметры молекул MoO_2Cl_2 и CrO_2Cl_2 в настоящей работе существенно уточнены по сравнению с данными предыдущих исследований.

Для молекулы MoO_2Cl_2 установлена структура искаженного тетраэдра симметрии C_{2v} . Основной особенностью конфигурации этой молекулы является уменьшение угла OMoO и увеличение угла ClMoCl по сравнению с углами в правильном тетраэдре (табл.3). Аналогичная закономерность отмечена для молекул CrO_2F_2 и CrO_2Cl_2 , в отличие от молекул SO_2F_2 , SO_2Cl_2 и SeO_2F_2 , в которых угол ЭО существенно больше тетраэдрического, а угол ХЭХ значительно меньше.

Таблица 5

Величины междядерных расстояний ($\text{Э}=\text{O}$) в молекулах ЭО и ЭО₂ элементов подгруппы серы

Молекула	$r_1(\text{Э}=\text{O}), \text{Å}$	Молекула	$r_2(\text{Э}=\text{O}), \text{Å}$	Δr
SO_2 , Кларк, Бигли, 1971 г.	1,431(2)	SO , Морино и др., 1967 г.	1,481	0,05
SeO_2 , (наши данные)	1,61 (1)	SeO , Барроу, Дойч, 1962 г.	1,641	0,03
TeO_2 , (наши данные)	1,83 (2)	TeO , Барроу, Хурст, 1964 г.	1,828	0,00

Результаты нашего повторного исследования окситетрахлорида вольфрама и данные Шибата и Иджима (1974 г.), хорошо согласуются между собой (табл.2). Величина межъядерного расстояния $r_2(W-Cl)$ в $WOCl_4$ несколько увеличена по сравнению с $r(W-Cl)$ в молекуле WCl_6 , а значение межъядерного расстояния $r(W=O)$ близко к величине $r(W=O)$ в молекуле $(WO_3)_3$. Аналогичная закономерность имеет место и в соединениях молибдена $MoOCl_4$ и $(MoO_3)_3$. В связи с этим можно полагать, что длины связей $M_0=O$ и $W=O$ в оксидах, дисоксидгалогенидах и окситетрагалогенидах молибдена и вольфрама лежат в пределах $1,67-1,70 \text{ \AA}$, а длины связей $W-Cl$ и M_0-Cl в пределах $2,26-2,28 \text{ \AA}$. Величина валентного угла OX в газообразных окситетрагалогенидах вольфрама и молибдена составляет примерно 103° , что значительно больше соответствующих углов в соединениях, с конфигурацией типа квадратной пирамиды, как ClF_3 , BrF_3 , IF_3 и $XeOF_4$, у которых значение данного валентного угла около 90° и меньше. То, что центральный атом в окситетрагалогенидах молибдена и вольфрама расположен существенно выше ($\sim 0,5 \text{ \AA}$) плоскости, образованной атомами галогена, можно объяснить в рамках эмпирической концепции Гиллеспи отталкиванием электронных пар валентной оболочки. Интересно отметить, что конфигурация молекул $WOCl_4$ и $MoOCl_4$ отлична от конфигурации молекулы SOF_4 , представляющей собой искаженную тригональную бипирамиду, одна из экваториальных вершин которой занята атомом кислорода.

Анализируя в целом имеющиеся к настоящему времени экспериментальные структурные данные, следует считать все же преждевременными попытки поиска более глубоких и тонких закономерностей в строении рассматриваемого класса соединений.

Основные результаты работы

1. Модернизирован электронограф ЭГ-100А с целью исследования молекул, испаряющихся при высоких температурах, а также серийный микрофотометр МФ-4 для обработки электронограмм.

2. Электронографическим методом изучено строение молекул SeO_2 , TeO_2 , $SeOCl_2$, CrO_2Cl_2 , MoO_2Cl_2 и $WOCl_4$ в газовой

фазе. Определены величины валентных углов, междядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний.

3. Показано, что экспериментальным данным соответствует угловая конфигурация молекулы SeO_2 симметрии C_{2v} , а структура молекулы $SeOCl_2$ представляет собой искаженную тригональную пирамиду симметрии C_3 с атомом селена в вершину и атомами хлора и кислорода в основании.

4. Геометрическая конфигурация соединений MoO_2Cl_2 и CrO_2Cl_2 является искаженным тетраэдром симметрии C_{2v} , а конфигурация молекулы $WOCl_4$ представляет собой квадратную пирамиду симметрии C_{4v} с атомом кислорода в вершине и атомами хлора в основании.

5. Показано, что в оксигалогенидах VI^{сд} группы Периодической системы переходные элементы образуют конфигурации более высокой симметрии, чем элементы главной подгруппы.

6. Показано, что величины междядерных расстояний $r(\Delta=0)$ в окситетрагалогенидах молибдена и вольфрама практически совпадают с величинами внешних междядерных расстояний в полимерных молекулах оксидов этих элементов, имеющих циклическое строение.

7. Установлено, что в оксигалогенидах серы и селена величина междядерного расстояния $r(\Delta=0)$ зависит как от валентного состояния центрального атома, так и от природы галогена. При увеличении формальной валентности центрального атома от 4 до 6 происходит закономерное уменьшение величин междядерных расстояний $r(\Delta=0)$ и $r(\Delta-X)$. В оксидах элементов подгруппы серы при изменении формальной валентности центрального атома в последовательности $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$ величина междядерного расстояния $r(\Delta=0)$ также уменьшается.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. В. П. Спиридонов, Е. В. Засорин, И. М. Жарский, Г. И. Новиков. Журн. структ. химии, 13, 511, 1972.
2. Е. В. Засорин, И. М. Жарский, Г. Ф. Пинаев, В. Н. Купреев, В. П. Спиридонов. Журн. структ. химии, 15, 691, 1974.

0216120

3. И.М. Жарский, Е.Э. Засорин, В.П. Спиридонов, В.Н. Купреев,
Г.И. Новиков, Журн. координационной химии, I, 574, 1975.
Результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзном
симпозиуме "Газовая электронография и спектроскопия малых моле-
кул", Можинка (Московская область), 1972.

ЛТ 10072. Зак. 125. Тир. 150 экз. Объем I п. л. Подписано к
печати 20/3-75г. Отпечатано на ротапринте ВГИ им. С. М. Кирова.
г. Минск, ул. Свердлова, 13.

