

546  
K92

МИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР  
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С.М. КИРОВА

На правах рукописи

КУПРЕЕВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИТТРИЯ И ХРОМА

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск - 1978

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
Новиков Г.И.

кандидат химических наук  
Засорин Е.З.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Рамбиди Н.Г.

кандидат химических наук, доцент  
Баев А.К.

Ведущая организация - Институт высоких температур  
АН СССР.

Защита состоится "17" января 1979г. в 10  
часов на заседании специализированного совета К-056.01.03  
по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском  
технологическом институте им. С.М.Кирова ( 220630, г. Минск,  
ул. Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "15" декабря 1978г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

*Е.Д.Баев*

/ДЗЮБА Е.Д./

546  
K92

Актуальность работы. Сложные молекулярные ассоциаты  $MMe^nX_{n+1}$  ( $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $Me$  - переходные элементы Периодической системы) являются существенным, в ряде случаев доминирующим, компонентом паровой фазы и оказывают значительное влияние на химию и термодинамику этих соединений. Данные о структурных характеристиках сложных молекулярных форм позволяют предсказать поведение и состав химических систем с участием этих соединений в широких интервалах температур и давлений без проведения специальных дорогостоящих экспериментов. Плазмохимия и современные методы генерации электроэнергии, газотранспортные реакции в химии полупроводников, технология получения ядерного горючего, высокотемпературные процессы горения топлива требуют количественных данных о структуре, энергиях связей и других свойствах газообразных молекул. Расчет химического равновесия и скоростей протекания реакции для этих процессов вообще невозможен, если неизвестны молекулярные постоянные участников реакции.

Между тем, число экспериментальных и теоретических исследований по этому вопросу весьма ограничено и, по существу, они лишь выдвигают проблему, а не решают ее.

Цель работы - получить новые экспериментальные данные о строении молекул типа  $M'Me^nX_{n+1}$  ( $M - Li, K, Cs$ ;  $Me - Y, Cr$ ) с распределенным "политопным" характером связи и молекул их составляющих -  $YCl_3$  и  $CrCl_2$ ; систематизировать имеющиеся данные; выявить зависимость длины связи щелочной металл - галоген от природы щелочного металла и его влияние на структуру фрагмента  $YCl_4$ ; определить характер связи щелочного металла в комплексной молекуле; расширить круг объектов электронографического исследования на системы со сложным составом паровой фазы.

Научная новизна. I. Методом газовой электронографии впервые получены экспериментальные данные по межъядерным расстояниям, среднеквадратичным амплитудам колебаний и конфигурациям комплексных молекул  $LiYCl_4$ ,  $CsYCl_4$  и  $KCrCl_3$ , а также исследована геометрическая структура основных молекулярных форм пара над  $CrCl_2$  - молекул  $CrCl_2$  и  $Cr_2Cl_4$ .

2. Существенно уточнены межъядерные расстояния и конфигурация молекулы  $YCl_3$ .

5145ар

БИБЛИОТЕКА БТИ  
им. С. М. Кирова

3. Впервые показано, что природа атома щелочного металла оказывает влияние на структуру центрального фрагмента  $MeX_4$  комплексной молекулы  $MMeX_4$ .

4. Методом газовой электронографии подтверждены спектральные данные о наибольшем искажающем влиянии атома лития на структуру фрагмента  $MeX_4$ .

5. Показана возможность надежного определения структурных параметров молекул методом газовой электронографии в условиях сложного состава паровой фазы.

Практическая ценность. Полученные молекулярные константы необходимы для проведения расчетов термодинамических функций паров различных систем и соединений данного класса методом статистической физики. Они важны для теоретического обобщения, выяснения основных принципов, определяющих возможность существования и относительную стабильность сложных молекулярных форм. Полученные данные, несомненно, будут использованы в теоретических исследованиях и расчетах, посвященных разработке и обоснованию различных модельных подходов, которые в настоящее время являются наиболее результативными для химиков.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографии из 201 наименования и 10 приложений. Объем работы - 209 страниц машинописного текста, таблиц - 40, иллюстраций - 53. В первой главе диссертации проанализированы литературные данные по термодинамическим характеристикам, геометрическим конфигурациям и межъядерным расстояниям молекул парообразных ассоциатов. Вторая глава посвящена методологическим основам электронографического эксперимента, реконструкции электронографа ЭГ-100А с целью использования его для структурных исследований газообразных молекул в широком диапазоне температур, описанию программы уточнения структурных параметров по методу МНК на ЭВМ ЕС-1020. В третьей главе изложены результаты проверки надежности техники получения и методики расшифровки электронограмм как для высокотемпературных съемок (1023 К для  $C_3Cl$ ), так и для низкотемпературных (300 К для молекулы  $I_2$ ), проведен анализ ошибок в электронографическом эксперименте, сопоставлены полученные структурные данные по

$CsCl$  и  $I_2$  с рассчитанными по спектроскопическим данным и результатам электронографических исследований других авторов. Четвертая глава посвящена определению структурных параметров комплексных молекул  $LiYCl_4$ ,  $CsYCl_4$ ,  $KCrCl_3$ , а также молекул  $YCl_3$  и  $CrCl_2$ . В пятой главе проведено обсуждение полученных результатов с позиций строения дигалогенидов переходных металлов и корреляции с электронной структурой атома металла, а также проанализированы геометрические конфигурации и расстояния металл - галоген в комплексных галогенидах.

Синтез веществ, состав пара, методика съемки и расфировки электронограмм. В работе использовался трихлорид иттрия, полученный путем хлорирующего обжига оксалата. Этот же препарат был использован для приготовления систем  $LiCl - YCl_3$ , 50 мол.% и  $CsCl - YCl_3$ , 50 мол.%.

Исходный коммерческий препарат хлорида лития квалификации "хч" в целях очистки от возможных продуктов гидролиза подвергался обработке хлористым водородом при температуре  $500^\circ C$  в течение нескольких часов.

Препарат хлорида цезия был получен в результате реакции взаимодействия соляной кислоты и карбоната цезия.

Для синтеза использовались коммерческие препараты квалификации "хч". Продукт очищался путем многократной перекристаллизации. Окончательная очистка от возможных примесей осуществлялась перегонкой в вакууме.

Паровая фаза в системе  $LiCl - YCl_3$ , 50 мол.% при температуре эксперимента содержит 30%  $LiYCl_4$ , 60%  $LiCl$  и 10%  $YCl_3$ . Содержание комплексных молекул  $CsYCl_4$  в системе  $CsCl - YCl_3$ , 50 мол.% достигает 80%. Содержание молекул  $CsCl$  и  $YCl_3$  составляет 15% и 5% соответственно.

Приготовление исходных смесей, загрузка ампулы и снятие испарителя производились в сухой камере с пятиокисью фосфора в качестве осушителя.

Съемка и обработка электронограмм выполнена в рамках современной сектор-микротонометрической методики. Испарение веществ производилось из молибденовой ампулы типа эффузионной камеры, отношение площади сопла к поверхности испарения  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ . Температура сопла измерялась платина-платинородиевой термопарой и в течение опыта поддерживалась постоянной.

Нагрев ампулы осуществлялся двумя встроенными нагревательными элементами<sup>х</sup>. Для защиты фотоэмульсии от светового излучения раскаленных деталей аппаратуры испарителя фотопластики предварительно покрывалась слоем черной туши, которая перед проявлением размачивалась и смывалась водой. Нестабильность длины волны электронов в ходе эксперимента ( $\sim 0,1\%$ ) контролировалась по электронограммам поликристаллической  $ZnO$ . При съемках использовался  $r^3$ -сектор максимального радиуса 70 мм. Фотометрирование осуществлялось на модернизированном микрофотометре МФ-4 по нескольким диаметрам с поворачиванием фотопластики на  $15-20^\circ$  от направления движения предметного столика.

Расшифровка электронограмм производилась на основе квазикинематического приближения теории рассеяния. При расчете теоретических функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния использовались модули и фазы атомных амплитуд и факторы некогерентного рассеяния из таблиц.<sup>хх</sup>

Определение структурных параметров хлорида цезия и мода и сопоставление со спектроскопическими данными. Электронограммы паров хлорида цезия и мода были получены при температуре  $750 \pm 20^\circ C$  и  $27 \pm 2^\circ C$  соответственно. Расстояние сопло ампулы - фотопластинка составляло  $\sim 400$  мм, ускоряющее напряжение 40 кВ. В результате первичной обработки получены кривые интенсивности в области  $S = 2,4 \pm 12,6 \text{ \AA}^{-1}$  для хлорида цезия и  $S = 2,2 \pm 13,8 \text{ \AA}^{-1}$  для молекулы  $O_2$ .

Минимизация по межъядерному расстоянию, среднеквадратичной амплитуде колебаний и масштабному множителю с последующим исправлением линии фона и проведением еще одного цикла уточнений структурных параметров позволила получить хорошее согласование теоретических и экспериментальных кривых  $SM(S)$ . Полученные значения структурных параметров сопоставлены с рассчитанными по спектроскопическим данным и результатами электронографических исследований других авторов в таблице I.

<sup>х</sup> Иванов А.А. "Приборы и техн. exper.", 1974, № 2, с.237-239.

<sup>хх</sup> Bonham R.A., Schäfer L. International Tables for x-ray Crystallography. Купенев Пресс. Birmingham. Vol.4, chap. 2.5, 1974, p. 183, 276.

Таблица I  
Сопоставление электронографических  
и спектроскопических данных

| Тип параметра |    | $CsCl$                | $I_2$                  |
|---------------|----|-----------------------|------------------------|
| $r_a$         | ЭГ | 2,948(8) <sup>ж</sup> | 2,671(3) <sup>жж</sup> |
|               | ЭГ | 2,944(8)              | 2,670(5)               |
|               | СП | 2,950                 | 2,6734                 |
| $l_a$         | ЭГ | 0,122(8) <sup>ж</sup> | 0,061(5) <sup>жж</sup> |
|               | ЭГ | 0,128(13)             | 0,048(15)              |
|               | СП | 0,1413                | 0,0513                 |
| $R_1, \%$     |    | 9,95                  | 8,80                   |

Сопоставляемые структурные параметры согласуются в пределах нашей оценки экспериментальных погрешностей. Полная ошибка определения величины межъядерного расстояния для молекулы  $CsCl$  составляет 0,20% и для молекулы  $I_2$  - 0,13%. Некоторое рассогласование амплитуд, в случае хлорида цезия достигающее 9,4%, может быть связано с тем, что измеряемая температура сопла ампулы существенно отличается от колебательной температуры исследуемых соединений, или, что более вероятно, возможно сказывается эффект повышения чувствительности фотопластинки от центра к краям вследствие радиационного нагрева, приводящий к кажущемуся уменьшению затухания интенсивности рассеяния.

Трихлорид иттрия. Электронограммы трихлорида иттрия получены при температуре сопла  $1000 \pm 20^\circ C$ . Кривые приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $SM_{\text{мол}}(S)$  получены в области значений  $S = 2,6 \pm 15,2 \text{ \AA}^{-1}$  для напряжения 40 кв и  $S = 2,6 \pm 17,6 \text{ \AA}^{-1}$  для напряжения 60 кв. Кривая радиального распределения  $\varphi_{\text{экс}}(r/S_{\text{мин}}, S_{\text{макс}})$  имеет два максимума: при  $r = 2,43 \text{ \AA}$  и  $r = 4,07 \text{ \AA}$ . Эти расстояния не согласуются с моделью плоского треугольника. Их

<sup>ж</sup> Ищенко А.А. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1977.  $t_{\text{экс}} = 731 \pm 5^\circ C$ .

<sup>жж</sup> Ukaji T., Kubota H. Bull. Chem. Soc., Japan, 1966, v.39, No 10, p.2153-2156.  $t_{\text{экс}} = 80^\circ C$ .

можно интерпретировать в терминах пирамидальной структуры с величиной  $\angle ClYCl = 112^\circ$ . Дальнейший структурный анализ проводился с использованием метода наименьших квадратов применительно к функции  $SM(S)$ .

Значения структурных параметров молекулы  $YCl_3$ , полученные нами, существенно отличаются от данных \* ( $r(Y-Cl) = 2,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$  и  $\angle(Y-Cl) = 0,068 \text{ \AA}$ ) и указывают на пирамидальное строение (симметрии  $C_{3v}$ ) паробразных молекул  $YCl_2$ .  $\angle ClYCl = 113,5 \pm 2^\circ$  и  $r(Y-Cl) = 2,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Тетрахлориттриат лития и цезия. Для дальнейшего развития и уточнения основных положений динамической модели желательно иметь надежные экспериментальные данные по структурным параметрам комплексных галогенидов при переходе от  $L_i$  к  $Cs$  при одном и том же центральном атоме-комплексообразователе. В качестве объекта исследования мы выбрали комплексные галогениды на основе трихлорида иттрия.

Расшифровка дифракционной картины, полученная в условиях сложного состава пара, требует сведений о структурных характеристиках остальных компонент. В качестве структурных параметров трихлорида иттрия при  $t = 1000^\circ C$  использовались наши данные. Структурные параметры хлорида лития и хлорида цезия были рассчитаны нами для температуры эксперимента по спектроскопическим данным. Кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния получены для молекул  $LiYCl_4$  и  $CsYCl_4$  в области значений  $S = 2,6 + 15,0 \text{ \AA}^{-1}$ . Полученные на ее основе кривые радиального распределения  $f(r/S_{min}, S_{max})$  приведены на рисунке 1. В процессе расшифровки варьировался состав пара и производился отбор возможных моделей молекулы  $MYCl_4$ . Характерной особенностью всех испытанных моделей являлся тетраэдрический фрагмент  $YCl_4$  с расположенным относительно его атомом  $M$  : 1) на перпендикуляре к одному из ребер тетраэдра, проходящем через атом  $Y$  (симметрия  $C_{2v}$ ); 2) на продолжении одной из связей  $Y-Cl$  (симметрия  $C_{3v}$ ); 3) на перпендикуляре к одной из граней тетраэдра (симметрия  $C_{3v}$ ). Для всех трех вариантов моделей произведено большое количество расчетов по методу наимень-

\* Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М. "Вестник Московского ун-та. Сер. хим.", 1959, № 1, с.229-236.



щих квадратов применительно к функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния с различной очередностью уточнения параметров и изменением интервала варьирования. Необходимо отметить, что фрагмент  $YCl_4$  рассматривался как правильный тетраэдр только при выборе начальных приближений к истинным межъядерным расстояниям в молекуле  $MYCl_4$  ( $M - Li, Cs$ ).

Дальнейший структурный анализ проводился без наложения геометрической связи между параметрами, за исключением кратности соответствующих термов. Критерием выбора наиболее достоверной модели и оптимального состава паровой фазы, кроме значения фактора согласования теоретической и экспериментальной кривых  $SM(s)$ , являлось достижение минимума функционала в результате варьирования по методу МНК  $r_a(Y-Cl)$  и  $r_a(Y-Cl)$  в трихлориде иттрия при значениях, соответствующих в пределах ошибки  $\delta_{\text{МНК}}$ , приведенным для  $YCl_3$  в таблице 2.

В результате наилучшее согласование с экспериментальной  $SM(s)$  достигнуто для модели I симметрии  $C_{2v}$  и составов паровой фазы, согласующихся с результатами тензиметрических исследований и наших расчетов с использованием термодинамических данных для родственных соединений.

Окончательные значения геометрических параметров комплексных молекул  $LiYCl_4$  и  $CsYCl_4$  приведены в таблице 2.

Дихлорид хрома. Электронограммы паров дихлорида хрома были получены при ускоряющем напряжении 40 и 60 кВ для расстояния сопло ампулы - фотопластинка  $\sim 400$  мм. Температура эксперимента равнялась  $850 \pm 20^\circ C$ . Кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния были получены на отрезке  $S = 2,6 + 14,0 \text{ \AA}^{-1}$  и  $S = 3,0 + 17,4 \text{ \AA}^{-1}$ . Кривые радиального распределения  $f(r/S_{\text{min}}, S_{\text{max}})$  для обоих отрезков  $SM(s)$  примерно идентичны и имеют два максимума: при  $r = 2,22 \text{ \AA}$  и  $r = 4,17 \text{ \AA}$ . Незначительный максимум при  $r = 3,6 \text{ \AA}$  нельзя с уверенностью отнести к соответствующему межъядерному расстоянию в исследуемой молекуле из-за присутствия волны обрыва.

Согласно масс-спектрометрическим данным, пар над дихлоридом хрома содержит около 14 % димера <sup>ж</sup>. При учете слож-

<sup>ж</sup> Матвеева Т.А. Автореф. канд. дисс. Минск, 1975.

ных молекулярных форм в дальнейшей расшифровке использовалась только  $SM_2(S)$ , соответствующая ускоряющему напряжению 60 кВ, как имеющая больший интервал сравнения. В качестве нулевого приближения к модели димерной молекулы использовалась плоская мостиковая модель симметрии  $D_{2h}$ . В процессе расшифровки электронограмм производилось варьирование процентного содержания димерных молекул в паре над  $CrCl_2$ . Наименьшее значение  $R$ -фактора соответствовало 15% содержанию димера. Полученные значения структурных параметров представлены в таблице 2.

Оптимальные значения для угла неплоскостности цикла и угла выхода концевых атомов  $Cl_4$  из плоскости  $Cl_4CrCl_6$  составляет соответственно 40 и  $15^\circ$ . Эти значения являются, по-видимому, эффективными и могут быть следствиями колебаний с большой амплитудой.

Вопрос о симметрии конфигурации исследованной нами молекулы  $CrCl_2$  невозможно решить на основании только электронографических данных. Результаты расчета эффекта сокращения  $r_g(Cl...Cl)$  по спектроскопическим данным хорошо согласуются с экспериментально определенным эффектом сокращения. Это позволяет предполагать, что равновесная конфигурация молекулы  $CrCl_2$  является линейной, как у всех изученных дигалогенидов элементов первой вставной декады.

Трихлорхромат калия. Экспериментальная кривая интенсивности рассеяния получена в интервале значений  $S = 9,2 \pm 13,0 \text{ \AA}^{-1}$  для 40 кВ и  $S = 2,8 \pm 17,0 \text{ \AA}^{-1}$  для 60 кВ. На кривой радиального распределения  $f(r/S_{min}, S_{max})$  имеются четыре четко выраженных пика в структурной области (см. рис. I). В ходе структурного анализа рассматривались модели на основе треугольного фрагмента  $CrCl_3$  и атома К, расположенного: 1) на перпендикуляре к одной из сторон, проходящем через атом К (симметрия  $C_{2v} \rightarrow C_2$ ); 2) на продолжении связи  $Cr-Cl$  (симметрия  $C_{2v} \rightarrow C_2$ ); 3) на перпендикуляре к плоскости  $CrCl_3$ , проходящей через атом  $Cr$  (симметрия  $C_{2v}$ ).

Четко выраженные пики на кривой  $f(r/S_{min}, S_{max})$  при значениях  $r = 2,25 \text{ \AA}$  и  $r = 3,6 \text{ \AA}$  легко интерпретируются как межъядерные расстояния  $Cr-Cl$  и  $Cl...Cl$  в молекуле  $KCrCl_3$  и определяют структуру фрагмента  $CrCl_3$ .

Таблица 2

Основные структурные параметры молекул  
 $YCl_3$ ,  $LiYCl_4$ ,  $CsYCl_4$ ,  $CrCl_2$ ,  $Cr_2Cl_4$  и  $KCrCl_2$

| Молекула, $t_{\text{исл.}}^{\circ C}$                   | Параметр                              | $r_0$ , Å                                       | $e_0$ , Å            |          |
|---|---------------------------------------|---|----------------------|----------|
| Трихлорид<br>иттрия<br>$t = 1000 \pm 20^{\circ C}$      | Y-Cl                                  | 2,44(1)   | 0,095(9)             |          |
|   | Cl...Cl                               | 4,08(6)   | 0,32(6)              |          |
|   | $\Delta Cl-Y-Cl$                      | 113,4(4)  |                      |          |
| Тетрахлориттриат<br>лития<br>$t = 900 \pm 20^{\circ C}$ | Y-Cl                                  | 2,51(1)   | 0,13(1)              |          |
|   | Cl...Cl                               | 4,03(6)   | 0,40(6)              |          |
|   | Li-Cl<br>$\Delta Cl-Y-Cl$             | 2,15<br>106(3 <sup>0</sup> )                    | 0,23                 |          |
| Тетрахлориттриат<br>цезия<br>$t = 850 \pm 20^{\circ C}$ | Y-Cl                                  | 2,53(1)   | 0,13(1)              |          |
|   | Cl...Cl <sup>o</sup>                  | 4,12(6)   | 0,34(4)              |          |
|   | Cs-Cl                                 | 3,17(4)   | 0,23(3)              |          |
|   | Cs...Y                                | 3,72(3)   | 0,27(3)              |          |
|   | $\Delta Cl-Y-Cl$<br>$\Delta Cl-Cs-Cl$ | 109(3 <sup>0</sup> )<br>81(3 <sup>0</sup> )     |                      |          |
| Дихлорид<br>хрома<br>$t = 850 \pm 20^{\circ C}$         | мономер                               | Cr-Cl   | 2,20(1)              | 0,082(3) |
|   |                                       | Cl-Cl   | 4,34(5)              | 0,17(2)  |
|   |                                       | $\Delta Cl-Cr-Cl$                               | 161(2 <sup>0</sup> ) |          |
|   | димер                                 | $(Cr-Cl)_t$                                     | 2,20(1)              | 0,08     |
|   |                                       | $(Cr-Cl)_g$                                     | 2,34(1)              | 0,08     |
|   |                                       | Cl...Cl <sub>g</sub>                            | 3,98(2)              | 0,15     |
|   |                                       | Cr-Cl <sub>t</sub>                              | 4,65(6)              | 0,20     |
|   |                                       | Cl <sub>t</sub> ...Cl <sub>t</sub>              | 6,84(9)              | 0,35     |
|   |                                       | Cr...Cr   | 2,45                 | 0,15     |
|   |                                       | $\Delta Cl_t-Cr-Cl_t$                           | 112(2 <sup>0</sup> ) |          |
| Тетрахлориттриат<br>калия<br>$t = 750 \pm 20^{\circ C}$ | Cr-Cl                                 | 2,25(1)   | 0,10(1)              |          |
|   | Cl...Cl                               | 3,85(5)   | 0,30(3)              |          |
|   | K-Cl                                  | 2,86(4)   | 0,24(2)              |          |
|   | K...Cr                                | 3,33(5)   | 0,24(4)              |          |
|   | $\Delta Cl-Cr-Cl$<br>$\Delta Cl-K-Cl$ | 117,5(2 <sup>0</sup> )<br>84,3(3 <sup>0</sup> ) |                      |          |

\* В скобках приведена величина полной экспериментальной ошибки для 99% доверительного интервала.

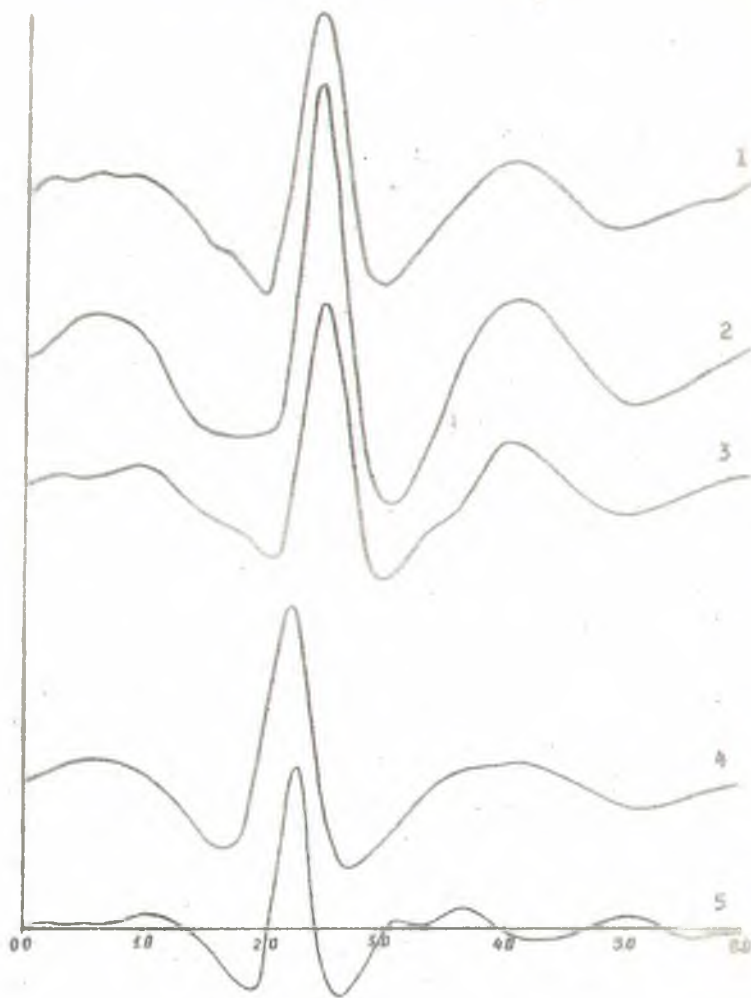


Рис. 1. Кривые радиального распределения  $(r/S_{min}, S_{max})$   
для молекул: 1 -  $YCl_3$  ; 2 -  $LiYCl_4$  ;  
3 -  $CsYCl_4$  ; 4 -  $CrCl_2$  ; 5 -  $KCrCl_3$ .

Пики, при значениях  $r = 3,10 \text{ \AA}$  и  $r = 5,0 \text{ \AA}$  связывались с расстояниями, определяющими положение атома К.

Было найдено, что основной мотив экспериментальной кривой  $SM(S)$  определяют параметры группировки  $CrCl_2$ , а надежная информация относительно положения атома К в эксперименте отсутствует, что связано либо с малым вкладом термов, определяющих положение атома К, либо, что более вероятно, с распределенным характером связи. По аналогии с ранее исследованными молекулами  $LiBeF_3$ ,  $NaBeF_3$  и  $KBeF_3$  мы предположили наиболее вероятной модель молекулы  $KCrCl_2$  с атомом калия, расположенным на перпендикуляре к ребру фрагмента  $CrCl_2$  (симметрия  $C_{2v} \rightarrow C_3$ ). Значения межъядерных расстояний и средненевдратичные амплитуда колебаний приведены в таблице 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение дигалогенидов переходных металлов. Сопоставление зависимости межъядерного расстояния  $r_g(M-Cl)$  в исследованных дихлоридах переходных металлов, а также  $C_a$ , от заряда ядра атома металла с относительными ионными радиусами в октаэдрическом окружении переходных металлов первой вставной декады показывает, что при сохранении общей тенденции к уменьшению  $r_g(M-Cl)$  с ростом заряда ядра имеются некоторые нерегулярности. Последние отражают аналогичный ход зависимости относительных ионных радиусов этих соединений и определяются, по-видимому, особенностями электронного строения.

Принимая во внимание указанную корреляцию, можно высказать предположение, что межъядерное расстояние  $r_g(Ti-Cl)$  в молекуле  $TiCl_2$  должно быть близким к найденному нами  $r_g(Cr-Cl)$  в молекуле  $CrCl_2$ . Расстояние  $r_g(V-Cl)$  в молекуле  $VCl_2$  предполагается на  $0,02 - 0,03 \text{ \AA}$  меньше, чем  $r_g(Cr-Cl)$ .

Геометрическая конфигурация паробразных комплексных хлоридов. Многочисленные экспериментальные данные, обобщен-

\* Брезгин Д.А. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1972.

ные в работе \* свидетельствуют об особом виде движения атомов щелочных металлов вокруг сравнительно "жестких" фрагментов  $Me^{\nu}X_{n-1}$  и специфическом характере связи атома щелочного металла - "распределенном" или "полюсном" - с этим фрагментом. В электронографическом эксперименте этот эффект проявляется: в высокой симметрии фрагмента  $Me^{\nu}X_{n-1}$ ; в слабом влиянии атома щелочного металла на конфигурацию фрагмента, а также в практической неразличимости различных анализируемых геометрических конфигураций комплексной молекулы в целом; аномально больших амплитудах колебаний для пар ядер, одним из которых является атом щелочного металла.

Именно такие особенности можно отметить и в изученных нами комплексных галогенидах  $LiYCl_4$ ,  $CsYCl_4$  и  $KCrCl_4$ .

Действительно, несмотря на то, что эффективная конфигурация фрагментов  $YCl_4$  и  $CrCl_4$  не является в строгом смысле тетраэдрической и плоской соответственно (табл.2), эти отклонения очень малы и обусловлены, по-видимому, колебательными эффектами.

Амплитуды колебаний пар ядер  $(Me-Cl)$  и  $(M-Me)$  в исследованных комплексах превышают 0,2 Å. Все это подтверждает характерные особенности подобных соединений как систем с динамическим характером связи.

Тем не менее в полученных нами результатах для молекул  $LiYCl_4$  и  $CsYCl_4$  имеются некоторые особенности, на которые следует обратить внимание. Сравнение величин эффективных структурных параметров, описывающих фрагмент  $YCl_4$  в этих двух молекулах (табл.2), показывает гораздо более заметные отклонения структуры фрагмента  $YCl_4$  в  $LiYCl_4$  от правильного тетраэдра, чем это имеет место для молекулы  $CsYCl_4$ . При этом не только эффективный угол  $Cl-Y-Cl$  фрагмента  $YCl_4$  в  $LiYCl_4$  на  $3^{\circ}$  отличается от соответствующего угла в  $CsYCl_4$ , но и амплитуда колебаний  $\ell(Cl...Cl)$  в  $LiYCl_4$  существенно больше аналогичной величины в  $CsYCl_4$ . Еще сильнее разнится величина  $\ell(Cl...Cl)$  в молекуле  $YCl_4$  (табл.2), хотя температура эксперимента для  $YCl_4$  наибольшая по сравнению с  $LiYCl_4$  и  $CsYCl_4$ . Это свидетельствует, по нашему мнению,

\* Спиридонов В.П., Шенко А.А., Засорин Е.В. "Успехи химии", 1978, т.1, с.101-126.

в пользу предположения о более существенных искажениях тетраэдрического фрагмента  $YCl_4$  в  $LiYCl_4$ , чем в  $CsYCl_4$ . Эта особенность обусловлена, по-видимому, более сильным поляризирующим влиянием атома  $Li$  по сравнению с другими атомами щелочных металлов, что неоднократно проявлялось при сравнении свойств в ряду соединений щелочных элементов<sup>к</sup>. Однако точность полученных экспериментальных данных для  $LiYCl_4$ , по нашему мнению, не позволяет количественно определить искажения фрагмента  $YCl_4$  в  $LiYCl_4$ .

Межядерные расстояния металл-галоген в комплексных галогенидах. Анализ данных, приведенных в таблице 2, показывает, что при образовании фрагмента  $Me^nX_n$  межядерное расстояние  $r(Me-X)$  увеличивается в пределах  $0,05 \pm 0,09 \text{ \AA}$  по сравнению с  $r(Me-X)$  в молекуле  $Me^nX_n$ . Этот факт хорошо согласуется с литературными данными. Вместе с тем необходимо обратить внимание на некоторые особенности, полученные нами для молекул  $MeYCl_4$ . Согласно<sup>кк</sup>, фрагмент  $BeF_3$  во фторбериллатах  $Li$ ,  $Na$  и  $K$  обладает конфигурацией правильного треугольника, а  $r(Be-F)$  совпадает по величине во всех трех молекулах. Что касается наших данных для молекул  $MYCl_4$ , то, как следует из таблицы 2, длина связи  $Y-Cl$  зависит от природы присоединенного атома щелочного металла. Длина связи  $r(Y-Cl)$  увеличивается от  $2,51 \pm 0,01 \text{ \AA}$  в случае  $LiYCl_4$  до  $2,53 \pm 0,01 \text{ \AA}$  для  $CsYCl_4$ . Хотя эти изменения невелики и находятся на границе оценки ошибки эксперимента, рассмотрение совокупности данных показывает, что эти отклонения носят систематический характер и указывают на наличие определенной закономерности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Выполнена реконструкция некоторых узлов серийного электронографа ЭГ-100А с целью использования его для прецизионных исследований строения молекул неорганических соединений в широком интервале температур.

2. В целях дальнейшего совершенствования методики

<sup>к</sup> см., например, Smith D., James D.W., Devlin J.P. J. Chem. Phys., 1971, v.54, No 10, p. 4437-4442.

<sup>кк</sup> Бреэгин Ю.А. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1972.

структурного анализа на ЭВМ ЕС-1020 реализована одна из наиболее важных программ норвежского комплекса программы для обработки электронографических данных, реализующая метод наименьших квадратов применительно к функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния. Для более успешного проведения структурного анализа в программу, по сравнению с авторским вариантом, добавлен ряд блоков.

3. Эффективность выполненных усовершенствований продемонстрирована при изучении структурных параметров хлорида цезия и иода, выбранных в качестве стандартных веществ.

4. Полученные нами структурные параметры  $CsCl$  и  $I_2$  сопоставлены с рассчитанными по спектроскопическим данным и результатами электронографических исследований других авторов. Показано, что используемая нами экспериментальная техника и методика расшифровки электронограмм не содержит заметных систематических ошибок.

5. Уточнена геометрическая конфигурация и величины междядерных расстояний молекулы  $YCl_3$ . При этом эффективная конфигурация молекулы трихлорида иттрия оказалась пирамидальной с углом  $Cl-Y-Cl$ , равным  $113,5 \pm 2^\circ$ ,  $r_{Cl-Y-Cl} = 2,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

6. Впервые определены структурные параметры молекулы дихлорида хрома и основные особенности строения димерной молекулы  $Cr_2Cl_4$ .

7. На основании полученных структурных параметров и расчетов, выполненных с использованием спектральных данных, сделан вывод о линейной равновесной конфигурации молекулы  $CrCl_2$ . Наиболее вероятная структура молекулы  $Cr_2Cl_4$  представляет собой два треугольных фрагмента  $CrCl_3$ , соединенных общей стороной так, что образуется 4-членный цикл с мостиковыми атомами хлора.

8. Впервые определены структурные параметры и особенности строения молекул комплексных галогенидов  $LiYCl_4$  и  $Cs_2YCl_6$ . Результаты варьирования состава паровой фазы в процессе расшифровки структуры комплексных хлоридов удовлетворительно согласуются с результатами тензиметрических исследований.

9. На основании полученных структурных данных сделан вывод о высокой симметрии фрагмента  $YCl_4$ . Поскольку экс-



периментальным данным в практически одинаковой степени удовлетворяют несколько моделей молекул с аномально большими амплитудами колебаний, для атомов щелочных металлов характерен распределенный характер связи.

10. Некоторые особенности структурных данных для молекул  $LiYCl_4$  и  $CsYCl_4$  позволяют предполагать более сильное влияние атома лития на структуру фрагмента  $YCl_4$ , чем атома цезия.

11. Впервые определено строение комплексной молекулы  $KCrCl_3$ , которая содержит плоский фрагмент  $CrCl_3$ , а атом калия занимает одно из трех возможных положений относительно фрагмента  $CrCl_3$ .

12. Полученные для комплексных молекул результаты подтверждают вывод о возможных движениях большой амплитуды и распределенном характере связей в таких системах, сделанный на основании изучения особенностей строения некоторых комплексных галогенидов и солей кислородсодержащих кислот.

Результаты и основные положения диссертационной работы достаточно полно изложены в статьях:

1. Купреев В.Н. и др. Электронографическое исследование парообразного трихлорида иттрия. - "Химия и химическая технология", Минск, "Высшая школа", 1976, вып.10, с.174-179. Авт.: Купреев В.Н., Засорин Е.З., Спиридонов В.П., Новиков Г.И., Жарский И.М.
2. Купреев В.Н., Жарский И.М., Слепнев Г.Е. Использование реконструированного электронографа ЭГ-100А для структурных исследований газообразных веществ в широком диапазоне температур. - "Химия и химическая технология", Минск, "Высшая школа", 1978, вып.13 с.32-36.
3. Слепнев Г.Е. и др. Постановка программы метода наименьших квадратов для обработки электронографических данных на ЭВМ ЕС-1020. - "Химия и химическая технология", Минск, "Высшая школа", 1978, вып.13, с.20-25. Авт.: Слепнев Г.Е., Купреев В.Н., Вилков Л.В., Новиков Г.И.
4. Купреев В.Н. и др. Электронографическое исследование строения молекулы тетрахлориттриата цезия и термодинамический расчет состава паровой фазы в системе  $YCl_3 - CsCl$ . - Рук. деп. в ВИНТИ, № 1800-78. Деп. от 21

- июня 1978 г., 14 с. Авт.: Купреев В.Н., Засорин Е.З., Новиков Г.И., Бурая И.Т.
5. Купреев В.Н. и др. Исследование строения молекулы  $LiYCl_4$  методом газовой электронографии. - Рук. деп. в ВИНТИ, № 1835-78. Деп. от 28 июня 1978 г., 9 с. Авт.: Купреев В.Н., Засорин Е.З., Новиков Г.И., Жарский И.М.
  6. Купреев В.Н. и др. Электронографическое исследование строения молекулы трихлорхромата калия. - Рук. деп. в ВИНТИ, № 1792-78. Деп. от 21 июня 1978 г., 15 с. Авт.: Купреев В.Н., Засорин Е.З., Слепнев Г.Е., Жарский И.М.
  7. Купреев В.Н. и др. Изучение геометрической структуры основных молекулярных форм пара над  $CrCl_2$  методом газовой электронографии. - Рук. деп. в ВИНТИ, № 1793-78. Деп. от 21 июня 1978 г., 11 с. Авт.: Купреев В.Н., Слепнев Г.Е., Засорин Е.З., Татаринцев А.В.

Владимир Николаевич Купреев

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИТРИЯ И ХРОМА

Подписано в печать 1.12.78г. АТ-20094. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 0,95. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 100экз.

Заказ 835. Бесплатно. Отпечатано на ротапринте БТИ им.

С.М.Кирова. 220630, Минск, Свердлова 13.

В.Н.К.