

П. А. АКИШИН, В. А. НАУМОВ, В. М. ТАТЕВСКИЙ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПАРООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ, ИТРИЯ, ЛАНТАНА И НЕОДИМА

До последнего времени в литературе имелись сведения о структуре газовых молекул галогенидов сравнительно небольшого числа элементов 3 группы периодической системы—бора [1], алюминия [2, 3], галлия, индия и таллия [4, 5], к тому же в некоторых случаях вызывавшие сомнения.

Так, в работе Пальмера и Эллиота [2] для димерных молекул паробразных галогенидов алюминия Al_2X_6 ($X = Cl, Br, J$) была найдена конфигурация типа двух искаженных тетраэдров с общим ребром и разными по величине внешними и мостиковыми связями $Al-X$ (рис. 1). Позднее Броде [4], основываясь на своих электронографических исследованиях, пришел к выводу, что димерные молекулы хлорида и йодида алюминия, хлорида и бромида галлия имеют конфигурацию двух правильных тетраэдров с общим ребром (то есть имеют одинаковые длины внешних и мостиковых связей $Al-X$ и $Ga-X$).

Между тем выяснение вопроса о том, являются одинаковыми (равноценными) или нет внешние и мостиковые связи металл—галоген в электрононенасыщенных молекулах Al_2X_6 и Ga_2X_6 , представляет большой интерес для теории строения таких молекул.

В свете изложенного актуальной задачей является изучение геометрии газовых молекул галогенидов остальных элементов 3 группы, а также проведение в ряде сомнительных случаев повторных исследований с использованием более совершенных методик и аппаратуры.

В настоящей статье приведены и обсуждены результаты электронографического исследования строения молекул паробразных галогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима.

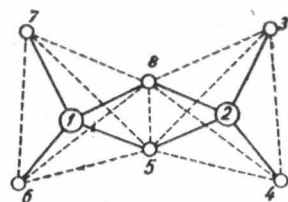


Рис. 1. Модель димерной молекулы Ga_2X_6

Экспериментальная часть

Работа выполнена на уникальном электронографе, имеющемся в лаборатории электронографического исследования строения молекул химического факультета МГУ [6], с применением сектор-фотометрической методики получения и обработки электронограмм. Расшифровка экспериментальных фотометрических кривых интенсивности

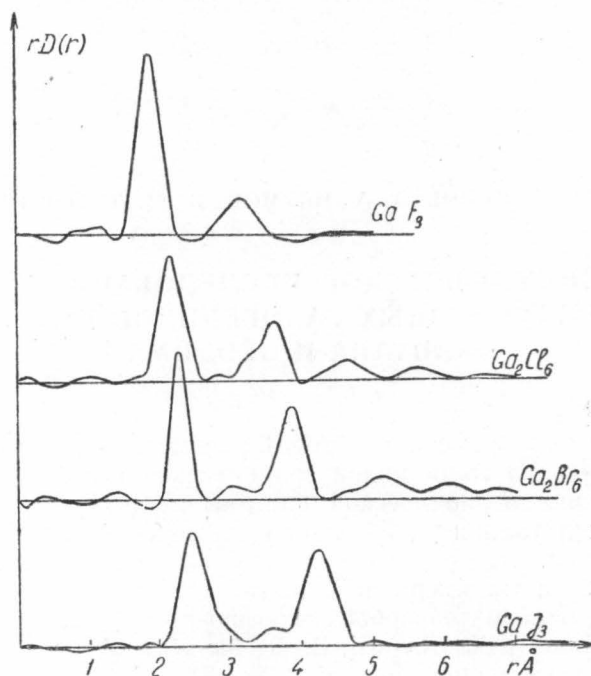


Рис. 2. Кривые радиального распределения $rD(r)$ молекул галогенидов галлия

рассеяния электронов проводилась двумя методами — радиального распределения [7—9] и последовательных приближений [10].

Расчет кривых радиального распределения $rD(r)$ производился по уравнению:

$$rD(r) = \sum_{s=0}^{s_{max}} sI(s) \exp(-as^2) \sin sr\Delta s, \quad (1)$$

где $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta/2$, λ — длина волны электронов, ϑ — угол рассеяния, $I(s)$ — значение интенсивности из экспериментальной кривой через $\Delta s = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$, r — межатомное расстояние; величина a выбиралась из условия $\exp(-as_{max}^2) = 0,015$.

Из кривых радиального распределения, дифракционные эффекты на которых (ложные пики) не превышали 5% от величины наибольшего пика, были получены эффективные среднеквадратичные амплитуды колебания l_{ij} , связанные с тепловым движением атомов, которые

использовались при расчете теоретических кривых интенсивности $I(s)$. Теоретические кривые интенсивности рассчитывались по уравнению:

$$I(s) = \sum_i \sum_j Z_i Z_j \exp\left(-\frac{1}{2} L_{ij}^2 s^2\right) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (2)$$

где Z_i и Z_j — заряды ядер атомов i и j .

Электроннограммы паров исследуемых веществ снимались при различных ускоряющих напряжениях с применением s^2 - и s^3 -секторов и без них.

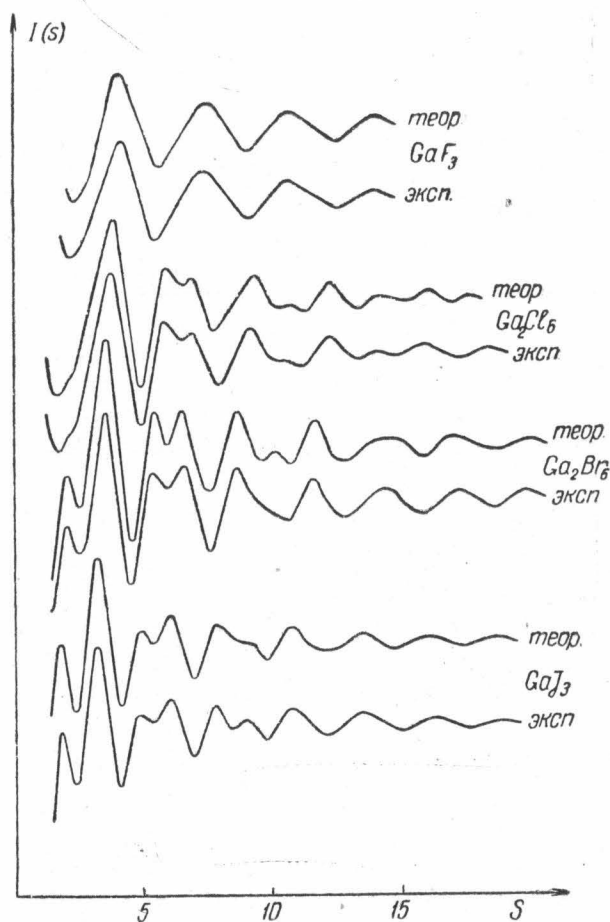


Рис. 3. Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых интенсивности молекул галогенидов галлия

Электроннограммы паров хлорида и бромид галлия имели сложный характер распределения интенсивности, резко отличаясь от более простых электроннограмм паров остальных исследованных нами соединений. Мы ограничимся приведением кривых радиального распределения, а также теоретических и экспериментальных кривых для молекул галогенидов галлия (рис. 2 и 3) и иттрия (рис. 4 и 5), отметив, что

экспериментальные кривые, кривые $I(s)$ и $rD(r)$ для молекул галогенидов лантана и неодима аналогичны соответствующим кривым для галогенидов иттрия.

Кривые $rD(r)$ хлорида и бромиды галлия имели по четыре пика (рис. 2), которые рассматривались в качестве структурных, а именно: 2,17, 3,63, 4,65, 5,58Å для хлорида и 2,29, 3,87, 5,10 и 6,10Å для бромида галлия.

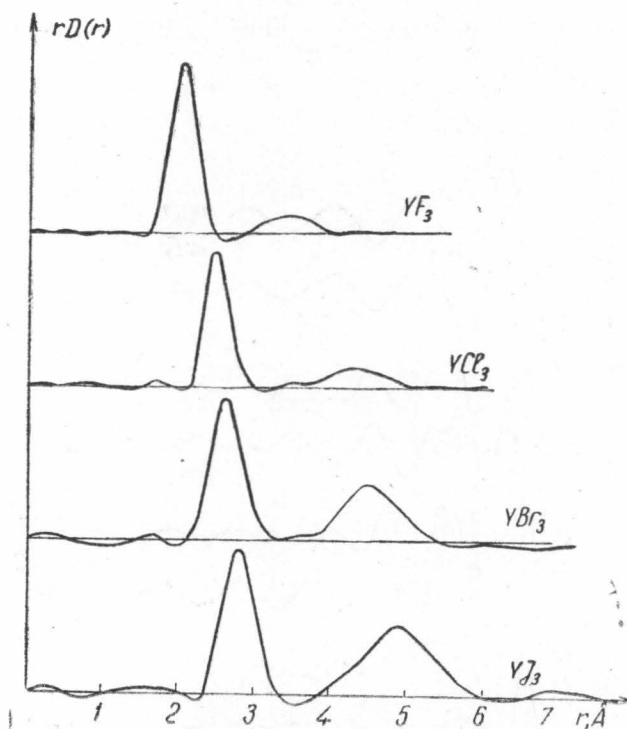


Рис. 4. Кривые радиального распределения молекул галогенидов иттрия

Расчет и построение теоретических кривых интенсивности для плоской и пирамидальной моделей молекул GaCl_3 и GaBr_3 , а также для молекул Ga_2Cl_6 и Ga_2Br_6 типа двух правильных тетраэдров с общим ребром (конфигурация, предложенная Броде), показали резкое расхождение с экспериментальными кривыми. Однако расчет теоретических кривых $I(s)$ позволил подобрать модели молекул Ga_2Cl_6 и Ga_2Br_6 типа двух искаженных тетраэдров с общим ребром (рис. 1), для которых наблюдалось вполне удовлетворительное согласование с экспериментальными кривыми интенсивности, как это видно из рис. 3. Окончательные геометрические параметры молекул Ga_2Cl_6 и Ga_2Br_6 приведены в табл. 1.

Кривые $rD(r)$ фторида и йодида галлия, а также всех галогенидов иттрия, лантана и неодима имели по два пика, которым естественно дать следующую интерпретацию: первые соответствуют расстояниям $\text{Me}-\text{X}$, вторые — расстояниям $\text{X}-\text{X}$. Подобное отнесение находит подтверждение в том, что для всех названных галогенидов отношение $S_1 r_1 / S_2 r_2$ (где S_1, S_2 — площади, ограниченные первым и вторым пиками; r_1, r_2 —

значения в максимумах первого и второго пиков), полученное из кривой радиального распределения, оказывается близким к теоретическому значению $Z_{Me} \cdot Z_X / Z_X^2$. Из наличия двух структурных пиков на кривых радиального распределения фторида и йодида галлия и всех галогенидов иттрия, лантана и неодима следует, что электронограммы паров этих соединений обязаны мономерным молекулам типа MeX_3 .

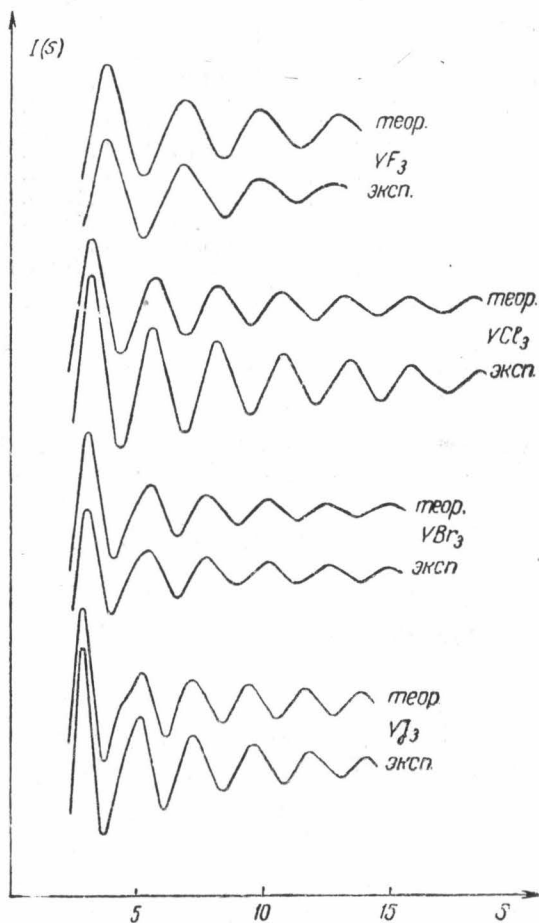


Рис. 5. Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых интенсивности молекул галогенидов иттрия

Прямым методом — масс-спектрометрическим исследованием продуктов испарения фторида галлия было показано, что его пары состоят из молекул GaF_3 и в них практически (с точностью до 1%) отсутствуют димерные молекулы. Согласно литературным данным [11], из измерений плотности и упругости пара йодида галлия при температуре кипения ($346^\circ C$) следует, что его пары состоят в основном из молекул GaI_3 (содержание димерных молекул составляет $\sim 8\%$).

Далее, положение пиков (значения r_1 и r_2) на кривых $rD(r)$ однозначно указывает на плоскую (симметричную) конфигурацию молекул MeX_3 с атомом металла в центре правильного треугольника. Расчет теоретических кривых $I(s)$ для плоских молекул GaF_3 , GaI_3 и MeX_3 (где $Me = Y, La, Nd$; $X = F, Cl, Br, J$) показал хорошее со-

Таблица 1

Геометрические параметры димерных молекул хлорида и бромида галлия

Расстояние (рис. 1)	Ga ₂ Cl ₆		Ga ₂ Br ₆	
	$r_{ij} \text{ \AA}$	$l_{ij} \text{ \AA}$	$r_{ij} \text{ \AA}$	$l_{ij} \text{ \AA}$
Ga ₁ -X ₇	2,09±0,02	0,049	2,25±0,02	0,054
Ga ₁ -X ₈	2,29±0,02	0,049	2,35±0,02	0,054
X ₈ X ₇	3,66±0,04	0,076	3,88±0,05	0,080
X ₆ X ₇	3,51±0,05	0,076	3,68±0,05	0,080
X ₅ X ₈	3,21±0,05	0,066	3,28±0,05	0,080
GaGa	3,28±0,06	0,076*	3,41±0,08	0,080*
Ga ₁ X ₃	4,75±0,08	0,116	5,05±0,10	0,111
X ₄ X ₆	5,56±0,08	0,090	5,09±0,10	0,120
X ₃ X ₆	6,57±0,10	0,097	7,04±0,10	0,128

∠ X—Ga—X внешний

112±3°

110±3°

∠ Ga—X—Ga в мостике

91±3°

93±3°

* Принятые значения.

ласование с экспериментальными кривыми (см., например, рис. 3 и 5); геометрические параметры молекул этих галогенидов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Геометрические параметры молекул галогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима типа

Соединение	$r(\text{Me}-\text{X}\text{ \AA})$	$l_{\text{Me}-\text{X}} \text{ \AA}$	$l_{\text{X}\cdots\text{X}} \text{ \AA}$
GaF ₃	1,88±0,02	0,069	0,13
GaJ ₃	2,44±0,03	0,072	0,14
YF ₃	2,04±0,02	0,054	0,15
YCl ₃	2,47±0,03	0,068	0,28
YBr ₃	2,63±0,03	0,067	0,25
YJ ₃	2,80±0,03	0,062	0,27
LaF ₃	2,22±0,03	0,050	0,26
LaCl ₃	2,60±0,03	0,118	0,52
LaBr ₃	2,75±0,03	0,092	0,37
LaJ ₃	2,98±0,03	0,122	0,42
NdF ₃	2,22±0,03	—	—
NdCl ₃	2,58±0,03	0,089	0,28
NdBr ₃	2,72±0,03	0,110	0,30
NdJ ₃	2,94±0,03	0,122	0,27

Обсуждение результатов

В результате выполненного исследования нами получены новые сведения о строении молекул галогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима в газовой фазе. Для парообразных хлорида и бромида галлия нами подтверждены данные Броне [4] о димеризации их молекул, но при этом существенно уточнены конфигурация и геометрические параметры этих молекул. Наши данные о конфигурации газовых молекул Ga₂Cl₆ и Ga₂Br₆ (два искаженных тетраэдра с общим ребром) свидетельствуют об общности их строения с димерными молекулами

Al_2X_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [3] и диборана B_2H_6 [12], имеющих аналогичную структуру (табл. 3)

Таблица 3

Сопоставление параметров газовых молекул B_2H_6 , Al_2X_6 и Ga_2X_7
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Соединение	$r(\text{Me}-\text{X})$ внешние	$r(\text{Me}-\text{X})$ в мостике	$\angle \text{X}-\text{Me}-\text{X}$ внешний	$\angle \text{Me}-\text{X}-\text{Me}$ в мостике	Литература
B_2H_6	1,19	1,33	$121,5^\circ$	83°	[12]
Al_2Cl_6	2,06	2,21	118°	100°	[2]
Al_2Br_6	2,21	2,33	115°	93°	[2]
Al_2Cl_6	2,04	2,24	122°	93°	[3]
Al_2Br_6	2,22	2,38	118°	98°	[3]
Ga_2Cl_6	2,09	2,29	112°	91°	наст. работа
Ga_2Br_6	2,25	2,35	110°	93°	наст. работа
Среднее значение				$116 \pm 4^\circ$	$93 \pm 3^\circ$

Это связано с тем, что все названные молекулы являются электроненасыщенными (для образования обычных двухэлектронных связей у них не хватает электронов). Интересно отметить, что конфигурация типа двух искаженных тетраэдров с общим ребром у молекул Me_2X_6 подтверждается различными независимыми методами: инфракрасными спектрами газообразных хлорида алюминия [13] и диборана [14, 15]; спектрами комбинационного рассеяния жидких и твердых галогенидов алюминия [16—18], триметилалюминия [19, 20], галогенпроизводных триметилалюминия [21]; рентгеноструктурным исследованием твердого триметилалюминия [22]; ядерными квадрупольными спектрами твердых галогенидов алюминия, галлия и индия [23, 24].

То что йодид галлия в твердом состоянии [23, 24], имеет обособленные димерные молекулы Ga_2J_6 , а по данным [4, 11] в парах состоит в основном из молекул Ga_2J_3 , объясняется небольшой теплотой диссоциации димера до мономера, равной 11 ккал/моль [11].

Данные табл. 3 показывают, что межатомные расстояния $\text{Al}-\text{Cl}$ и $\text{Ga}-\text{Cl}$, а также $\text{Al}-\text{Br}$ и $\text{Ga}-\text{Br}$ очень близки*, хотя заряды ядер алюминия и галлия сильно различаются. Это, по-видимому, связано с экранирующим действием $3s^2 3p^6 3d^{10}$ электронов у атома галлия, снижающим эффективный заряд ядра галлия до значения, близкого к эффективному заряду ядра алюминия. Поскольку валентные электронные оболочки у обоих атомов имеют сходное строение, то возникают поля с близким распределением электростатического потенциала. Сопоставление значений расстояний $\text{Al}-\text{F}$ и $\text{Ga}-\text{F}$ (1,63 и 1,88 Å соответственно) в молекулах AlF_3 [3] и GaF_3 показывает заметное их различие, что может быть объяснено разным поляризирующим действием атома фтора на электронные оболочки атомов алюминия и галлия. Следует отметить, что указанная закономерность для расстояний $\text{Al}-\text{X}$ и $\text{Ga}-\text{X}$ сохраняется также в двухатомных молекулах моногалогенидов алюминия и галлия [25, 26].

В результате выполненного электронографического исследования нами установлено, что парообразные фторид и йодид галлия и все га-

* Это также наблюдается в молекулах AlJ_3 [3] и GaJ_3 ; для расстояний $\text{Al}-\text{J}$ и $\text{Ga}-\text{J}$, имеющих величину 2,44 Å.

логениды иттрия, лантана и неодима состоят из мономерных молекул типа MeX_3 плоского симметричного строения, и определены их геометрические параметры.

Сопоставление межатомных расстояний лантан—галоген и неодим—галоген показывает их совпадение в пределах погрешности электронографического метода. В этом случае, при близких зарядах ядер атомов лантана и неодима, особенно ярко проявляется экранирующее действие внутренних электронных оболочек.

В заключение отметим, что в молекулах хлоридов, бромидов и йодидов элементов 3 группы наблюдается линейное изменение межатомных расстояний металл — галоген (в молекулах типа Me_2X_6 брать внешние расстояния) в зависимости от порядкового номера галогена, а расстояние $Me—F$ оказывается сильно заниженным по сравнению со значением, получаемым линейной экстраполяцией.

Подобная закономерность в изменении межатомных расстояний $Me—X$ является общей и характерной для молекул многих галогенпроизводных (см., например, [27]).

Выводы

1. Выполнено электронографическое исследование геометрического строения молекул галогенидов галлия, иттрия, лантана и неодима в газовой фазе, имеющих конфигурации двух типов: MeX_3 и Me_2X_6 .

2. Обсуждены некоторые закономерности в строении молекул галогенидов элементов 3 группы периодической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levy H., Brokway L. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2085, 1937.
2. Palmer K., Elliott N. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1852, 1938.
3. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З. Кристаллография, **4**, № 2, 186, 1959.
4. Brode H. Ann. d. Phys., **37**, 344, 1940.
5. Grether W. Ann. d. Phys., **26**, 1, 1936.
6. Акишин П. А., Виноградов М. И., Данилов К. Д., Левкин Н. П., Мартинсон Е. Н., Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П. Приборы и техника эксперимента, **3**, 70, 1958.
7. Karle I., Karle J. J. Chem. Phys., **17**, 1052, 1949.
8. Karle J., Karle I. J. Chem. Phys., **18**, 957, 1950.
9. Karle I., Karle J. J. Chem. Phys., **18**, 963, 1950.
10. Pauling L., Brokway L. J. Chem. Soc., **2**, 867, 1934.
11. Fischer W., Yubermann O. Z. allg. anorg. Chem., **227**, 227, 1939.
12. Hedberg K., Schomaker V. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1482, 1951.
13. Klemperer W. J. Chem. Phys., **24**, 353, 1956.
14. Price W. J. Chem. Phys., **15**, 614, 1947.
15. Price W. J. Chem. Phys., **16**, 894, 1948.
16. Posenbaum E. J. Chem. Phys., **8**, 643, 1940.
17. Gerding H., Smit E. Z. Phys. Chem., **B50**, 171, 1941.
18. Gerding H., Smit E. Z. Phys. Chem., **B51**, 217, 1942.
19. Feher F., Kolb W. Naturwiss., **27**, 615, 1939.
20. Kohlrausch K. W., Wagner J. Z. Phys. Chem., **B52**, 185, 1942.
21. Van Der Kelen G., Hermann M. A. Bull. Soc. chim. Belg., **65**, 362, 1956.
22. Lewis P., Pundle R. J. Chem. Phys., **21**, 986, 1953.
23. Segel S., Barnes R. J. Chem. Phys., **25**, 578, 1956.
24. Segel S., Barnes R., Bray P., Casabella P. J. Chem. Phys., **26**, 1345, 1957.
25. Barrett A., Mandel M. Phys. Rev., **109**, 1572, 1958.
26. Yatendra Pal Varshni. J. Chem. Phys., **28**, 1081, 1958.
27. Акишин П. А., Спиридонов В. П. Кристаллография, **2**, 475, 1957.

Поступила в редакцию
4. 10 1958 г.

Кафедра
физической химии