Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ХИМИЯ

П. А. АКИШИН, Л. В. ВИЛКОВ и В. П. СПИРИДОНОВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnJ_2

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 IX 1954)

В области строения неорганических соединений основное внимание уделяется изучению кристаллических структур и значительно меньше работ посвящено изучению строения молекул этих соединений. Между тем получение и накопление экспериментальных данных по геометрическим параметрам и конфигурации молекул неорганических соединений представляет большой интерес и необходимо: для установления связи между различными физико-химическими свойствами и строением молекул неорганических соединений; для выявления специфических закономерностей и особенностей в строении молекул неорганических соединений; для построения и развития общей теории строения молекул органических и неорганических соединений.

Электронографический метод, обладающий рядом методических преимуществ перед другими физическими методами, является одним из наиболее распространенных и эффективных методов изучения геометрии сложных молекул. Существенно, что этим методом могут быть исследованы молекулы труднолетучих неорганических соединений. Однако экспериментальных данных по геометрии молекул неорганических соединений, полученных электронографическим методом, чрезвычайно мало (1).

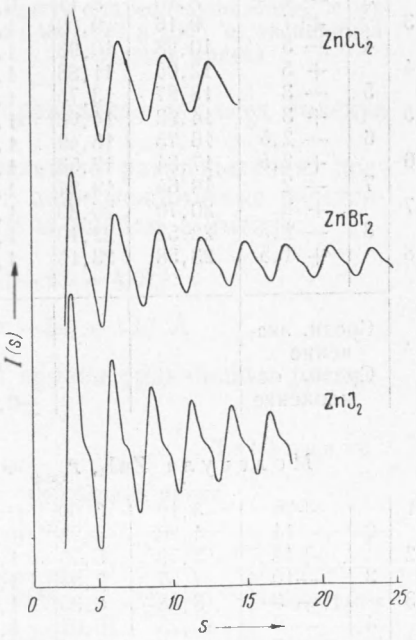


Рис. 1. Теоретические кривые интенсивности. Валентный угол 180°. (Для $ZnCl_2$ масштаб по оси ординат увеличен в 2 раза)

В настоящей работе выполнено электронографическое исследование строения молекул галогенидов цинка: хлористого, бромистого и иодистого. Прибор и методика, использованные для получения электронограмм, описаны ранее (2). Следует отметить, что большая гигроскопичность галогенидов цинка сильно осложняла проведение эксперимента.

От паров указанных соединений получено по две серии электронограмм (по 3—4 снимка в серии) при длинах волн электронов от 0,0520 до 0,0570 Å. В работе применялись нормальные несенсибилизированные фо-

Таблица 1

Максимум	Минимум	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	r, Å
Молекула $ZnCl_2$, $r_{теор} = 2{,}08$ Å						
1		+10	3,60	3,75	(0,960)	(2,00)
	2	— 7	5,40	5,63	(0,959)	(2,00)
2		+ 6	6,65	6,78	0,981	2,04
	3	— 5	8,40	8,59	0,978	2,03
3		+ 4	9,70	9,83	0,987	2,05
	4	— 3	11,40	11,52	0,990	2,06
4		+ 3	12,70	12,81	0,991	2,06
		Средн. значение			0,985	2,05
		Средн. отклонение			±0,005	±0,01
Молекула $ZnBr_2$, $r_{теор} = 2{,}18$ Å						
1		+20	3,38	3,37	1,003	2,19
	2	—10	5,18	5,28	(0,981)	(2,14)
2		+10	6,28	6,10	1,029	2,24
	3	— 7	8,10	8,11	0,999	2,18
3		+ 7	9,16	9,00	1,018	2,22
	4	— 5	10,98	10,93	1,005	2,19
4		+ 5	12,05	11,86	1,016	2,21
	5	— 3	13,87	13,75	1,009	2,20
5		+ 3	14,93	14,68	1,017	2,22
	6	— 2,5	16,75	16,49	1,016	2,21
6		+ 2,5	17,84	17,53	1,018	2,22
	7	— 2	19,64	19,24	1,021	2,23
7		+ 2	20,70	20,30	1,020	2,22
	8	— 1,5	22,52	22,10	1,019	2,22
8		+ 1,5	23,58	23,15	1,019	2,22
		Средн. значение			1,015	2,21
		Средн. отклонение			±0,006	±0,01
Молекула ZnJ_2, $r_{теор} = 2{,}35$ Å						
1		+20	3,10	3,00	(1,033)	(2,43)
	2	—14	4,86	4,93	(0,986)	(2,32)
2		+12	5,79	5,76	1,005	2,36
	3	—10	7,57	7,57	1,000	2,35
3		+ 8	8,48	8,35	1,016	2,39
	4	— 6	10,23	10,02	1,021	2,40
4		+ 7	11,13	11,13	1,000	2,35
	5	— 5	12,93	12,74	1,016	2,39
5		+ 6	13,82	13,79	1,002	2,35
	6	— 4	15,58	15,17	1,027	2,41
6		+ 5	16,49	16,15	1,021	2,40
		Средн. значение			1,012	2,38
		Средн. отклонение			±0,009	±0,02

топластинки, обладающие при малой чувствительности и плотности вуали большей широтой, чем диапозитивные, что существенно при регистрации рассеяния электронов молекулами.

Электронограммы от паров $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnJ_2 имели, соответственно, 4, 8 и 6 асимметричных интерференционных колец, интенсивность которых равномерно спадает от центра к периферии. Асимметрия колец выражается в том, что интенсивность круто поднимается на внутренней стороне кольца и более полого на внешней; помимо этого, интерференционные кольца от паров $ZnBr_2$ и ZnJ_2 имеют светлое окаймление с внешней стороны, которое визуально воспринимается в виде ступеньки интенсивности, наиболее выраженной в случае ZnJ_2. Было показано ([3]), что подобная асимметрия максимумов интерференции может быть связана с линейной структурой рассеивающего вещества.

Поскольку молекулы $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ ранее не исследовались, расшифровка их электронограмм была произведена как по методу проб и ошибок ([4]), так и по методу распределения ([5]).

Описанный вид электронограмм воспроизводится теоретическими кривыми углового распределения электронов, рассчитанными в предположении линейной конфигурации исследуемых молекул (см. рис. 1).

В табл. 1 приведены средние значения величины

$$s_{\text{эксп}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

рассчитанные величины $s_{\text{теор}}$ и межатомные расстояния в Å, вычисленные по методу проб и ошибок (λ — длина волны электронов, ϑ — угол рассеяния электронов для каждого интерференционного кольца).

Для молекулы $ZnBr_2$ были рассчитаны теоретические кривые распределения интенсивности рассеяния электронов для моделей с валентным углом Br — Zn — Br, равным 180, 170 и 160°. Как видно из рис. 2, с экспериментальной кривой, построенной по опытным значениям, полученным при измерениях электронограмм, хорошо согласуются теоретические кривые для моделей с углами в 180 и 170°. На теоретической кривой для модели молекулы с углом в 160° ступеньки интенсивности на внешней стороне максимумов смещаются вниз, сливаясь в последних кольцах с минимумами, что уже не согласуется с экспериментальной кривой. Таким образом, в молекулах исследованных соединений валентный угол определяется электронографическим методом с точностью ± 10°. Очевидно, что это будет справедливо для всех молекул с валентными углами, близкими к 180°.

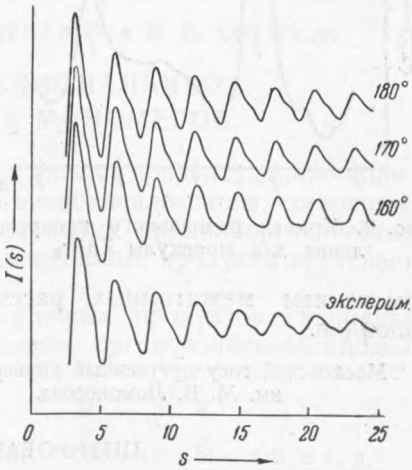


Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для молекулы $ZnBr_2$ с углом: 180, 170 и 160° и экспериментальная кривая

Расчеты, выполненные по методу радиального распределения, подтверждая линейную конфигурацию молекул, дали межатомные расстояния, близкие к определенным по методу проб и ошибок, а именно:

$ZnCl_2$: r (Zn — Cl) = 2,04 Å; r (Cl — Cl) = 4,07Å

$ZnBr_2$: r (Zn — Br) = 2,20 Å; r (Br — Br) = 4,37 Å

На рис. 3 в качестве примера приведена кривая радиального распределения для молекулы $ZnBr_2$.

Таблица 2

Геометрические параметры молекул галогенидов цинка

Соединение	Расстояние Zn — X	Расстояние X — X	Валентный угол	Лит. данные (6)	
				расстоян. Zn — X	конфигурация
$ZnCl_2$	2,05 ± 0,01	4,10 ± 0,02	180° ± 10°	—	—
$ZnBr_2$	2,21 ± 0,01	4,42 ± 0,02	180° ± 10°	—	—
ZnJ_2	2,38 + 0,02	4,76 ± 0,04	180° ± 10°	2,42 ± 0,02	Линейная

Хасселом и Штрёмме (6) было проведено электронографическое исследование молекулы ZnJ_2, причем авторами были промерены четыре интерференционных максимума. Полученные нами электронограммы имеют шесть колец, что позволяет считать найденные в настоящей работе данные более точными.

Значения полученных межатомных расстояний в исследованных молекулах галогенидов цинка сведены в табл. 2, в которой для сравнения приведены также литературные данные ([6]) для молекулы ZnJ_2.

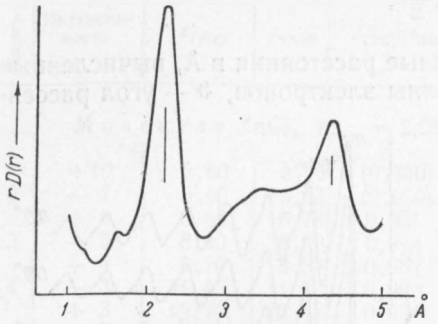


Рис. 3. Кривая радиального распределения для молекулы $ZnBr_2$

Таким образом, электронографическое исследование молекул хлористого, бромистого и иодистого цинка показывает, что все они обладают линейным строением. Эта конфигурация отвечает валентному состоянию центрального атома — цинка. Интересно отметить, что межатомные расстояния в ряду хлор-, бром- и иодпроизводных цинка изменяются по линейному закону в зависимости от порядкового номера галоида. Это, очевидно, связано с линейным изменением межатомных расстояний в молекулах соответствующих галоидов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., 3, 46 (1950). [2] А. В. Фрост, П. А. Акишин и др., Вестн. МГУ, 12, 85 (1953). [3] Н. А. Шишаков, ЖЭТФ, 19, № 5, 431 (1949). [4] L. Pauling, L. Brockway, J. Chem. Phys., 2, 867 (1934). [5] V. Shomaker. R. Spurr, J. Am. Chem. Soc., 64, 2693 (1942). [6] O. Hassel, L. Strömme, Zs. phys. Chem., B, 38, 466 (1938).