

Ордена Ленина

ИАЭ-2239

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

В. А. Лезасов, В. Н. Прусаков,

А. Н. Сопиков, Б. Б. Чайванов

Колебательные спектры и природа аддуктов
дифторида ксенона с некоторыми фторидами—
акцепторами ионов фтора

Москва 1972

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ ИМ. И.В.КУРЧАТОВА

В.А.Легасов, В.Н.Прусаков,
А.Н.Сопиков, Б.Б.Чайванов

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ПРИРОДА АДДУКТОВ ДИФТОРИДА КСЕНОНА С НЕКОТОРЫМИ
ФТОРИДАМИ -- АКЦЕПТОРАМИ ИОНОВ ФТОРА

М о с к в а
1972

Ключевые слова:

физическая химия, эксперимент,
колебательные спектры, фторид
ксенона, фторид ниобия, фторид
тантала, фторид кода, фторид
олова, фторид титана, комплекс-
ные соединения

0202.

С О О Б Щ Е Н И Е П

В первом сообщении нами приводились результаты исследования колебательных спектров комплексных соединений дифторида ксенона с пентафторидом сурьмы. Было показано, что спектры этих соединений удовлетворительно интерпретируются в рамках ионной модели.

Настоящее сообщение посвящено исследованию колебательных спектров комплексных соединений дифторида ксенона с пентафторидами ниобия, тантала, вольфрама и с тетрафторидами олова и титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные дифторид ксенона и пентафториды тантала, ниобия и вольфрама были получены и подвергнуты очистке, как описано в [1]. Методика приготовления комплексных соединений XeF_2 с TaF_5 , NbF_5 и WF_5 аналогична описанной в [2]. В таблице I приведены составы и температура плавления приготовленных комплексных соединений дифторида ксенона. Соединения дифторида ксенона с тетрафторидами Ti и Sn приготавливались смешением дифторида ксенона с порошками металлических титана и олова.

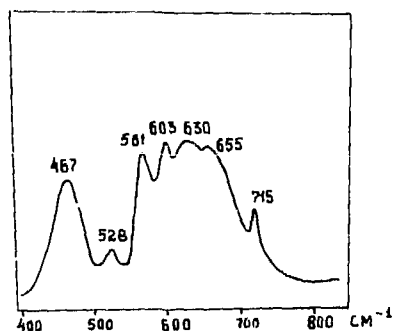
Стехиометрическая смесь XeF_2 с Ti и Sn реагировала при комнатной температуре с образованием Xe и MF_4 . Контроль за полнотой реакции осуществлялся по количеству выделившегося ксенона. Затем добавлялось рассчитанное, исходя из состава $2XeF_2 \cdot MF_4$, количество дифторида ксенона и смесь выдерживалась при температуре $150^\circ C$ в течение 4 часов. Следует заметить, что на образование соединения $2XeF_2 \cdot TiF_4$ в подобных условиях указывалось в работе [3].

ИК- и КР-спектры соединений XeF_2 с NbF_5 , TaF_5 , WF_5 и ИК-спектры соединений XeF_2 с TiF_4 и SnF_4 снимались, как описано в [2].

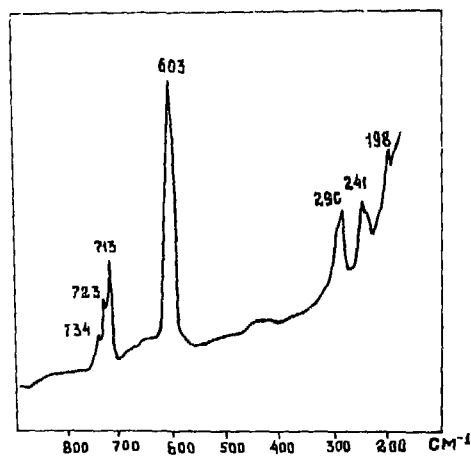
Типичные колебательные спектры изученных соединений показаны на рис. 1 - 6. Соответствующие колебательные частоты приведены в таблице II.

Комплексные соединения дифторида ксенона с пентафторидами
тантала, ниобия и молибдена

С о с т а в	Ц в е т	Температура плавления, °С
$XeF_2 \cdot TaF_5$	бледно-желто-зеленый	92 ± 1
$XeF_2 \cdot 2TaF_5$	бледно-желто-зеленый	84 ± 1
$XeF_2 \cdot 2NbF_5$	бледно-желто-зеленый	88 ± 1
$XeF_2 \cdot MF_5$	бесцветный	102 ± 1

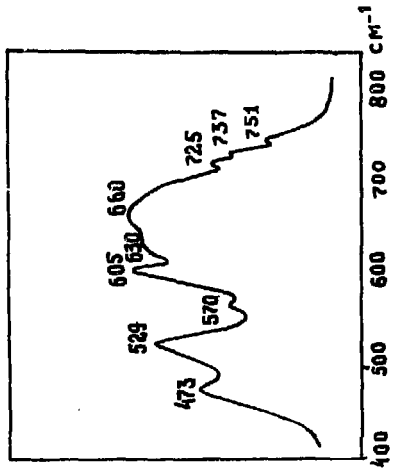


а) ИК-спектр

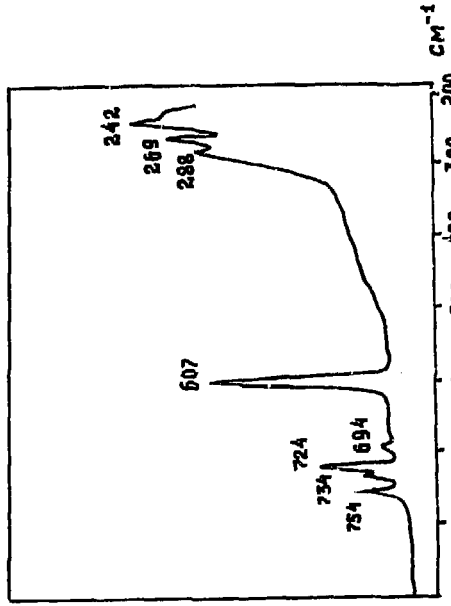


б) КР-спектр

Рис. 1. Колебательный спектр твердого $XeF_2 \cdot TaF_5$.

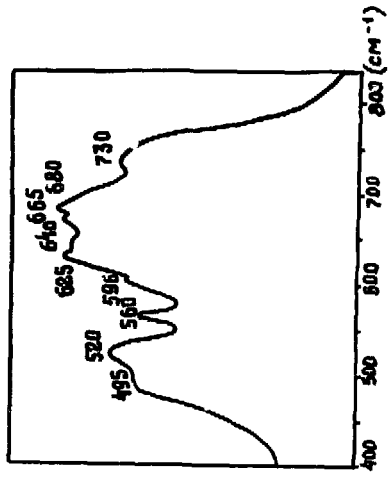


а) ИК-спектр

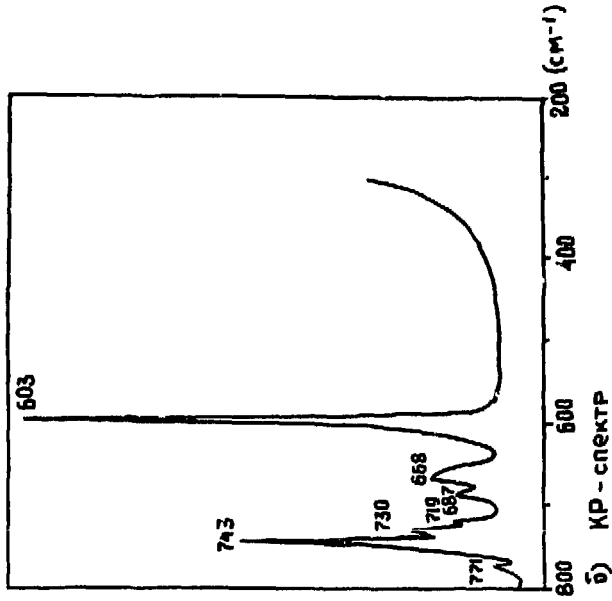


б) ИР-спектр

Рис. 2. Колебательный спектр твердого $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$.



а) ИК-спектр



б) ИР-спектр

Рис. 3. Колебательный спектр твердого $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$.

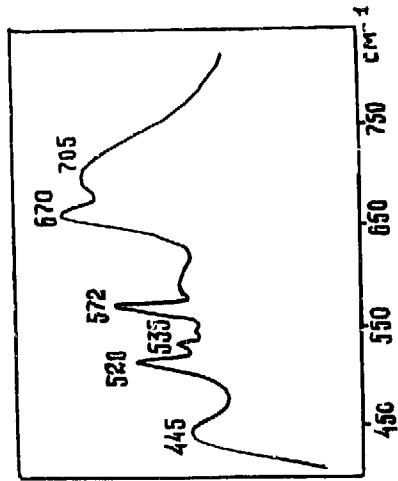


Рис. 4. ик - спектр твердого $2\text{XeF}_2 \cdot \text{TiF}_4$.

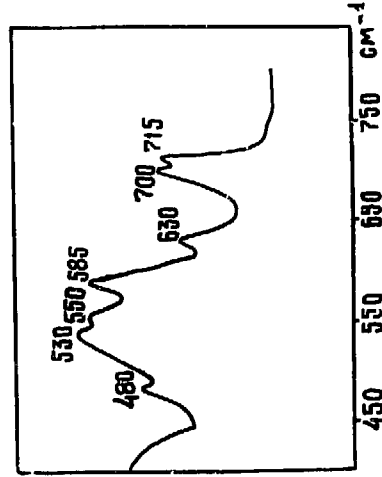
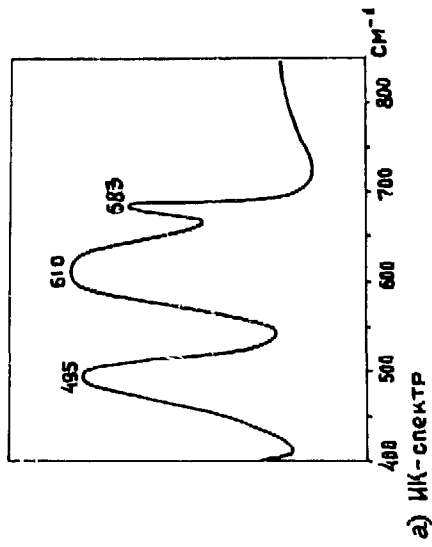
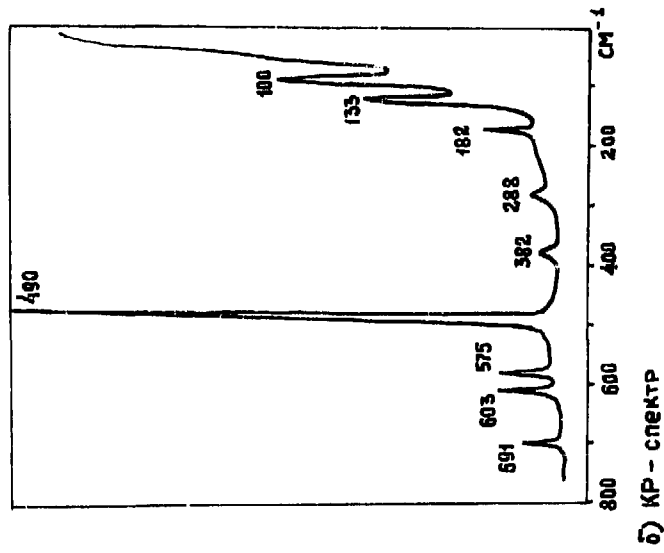


Рис. 5. ик - спектр твердого $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SnF}_4$.



а) ИК-спектр



б) КР - спектр

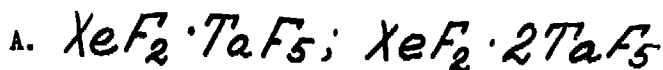
Рис. 6. Колебательный спектр твердого $\text{XeF}_2 \cdot 3\text{F}_5$.

Колебательные частоты комплексных соединений дифторида
ксенона (cm^{-1})

Д	ИК		И	ИК	
	ИК	КР		ИК	КР
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$				683	691
			734	610	
		715	723		603
		655	713 ср.		575
		630		495	490
		603	603		382
		561			288
		528	290		162
	467	241		150	
				133	
				100	
Е	ИК		К	ИК	
	ИК	КР		ИК	КР
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$				705	
		751	754	670	не последовался
		737	734	612	
		725	724	590	
		700	694	572	
		660		535	
		630		520	
		605	607	450	
		570			
		529			
	473	288			
		269			
Ж	ИК		И	ИК	
	ИК	КР		ИК	КР
$2\text{XeF}_2 \cdot \text{SnF}_4$					
		715	не исследо- вался		
		700			
		630			
		585			
		550			
		530			
	480				
З	ИК		И	ИК	
	ИК	КР		ИК	КР
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$					
		730	771		
		680	743		
		665	730		
		640	719		
		625	687		
		596	668		
		560	603		
		520	289		
	495	252			

с - сильная
 о.с. - очень сильная
 ср - средняя
 у - уступ
 сл - слабая
 ш - широкая

1. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕНТАФТОРИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА



При интерпретации колебательных спектров комплексных соединений пентафторида тантала с дифторидом ксенона возникли определенные трудности из-за отсутствия в литературе данных по колебательным спектрам TaF_6^- -аниона. Было лишь известно, что в инфракрасном спектре твердого $KTaF_6$ проявляется полоса в районе 580 см^{-1} [9]. Однако отличие спектров этих соединений от спектра твердого пентафторида тантала позволило

предполагать, что эти соединения по аналогии с соединениями пентафторида оурьмы содержат TaF_6^- -анион. Кроме того, аналог пентафторида тантала пентафторид ниобия, как будет видно из дальнейшего, образует при взаимодействии с дифторидом ксенона $Nb_2F_{11}^-$ -анион. Еще одним косвенным доказательством наличия TaF_6^- -аниона в рассматриваемых соединениях является проявление полосы 603 см^{-1} , характерной, как уже обсуждалось, для XeF^+ -катиона.

Отнесение частот комплексного TaF_6^- -аниона к производным от определенных типов колебаний октаэдра было сделано на основании изоэлектронности и изоструктурности TaF_6^- с гексафторидом вольфрама. Принималось, что порядок расположения частот в колебательных спектрах WF_6 и TaF_6^- идентичен. Подобное допущение было использовано [10] для отнесения частот NbF_6^- -аниона и привело к хорошему соответствию с экспериментальными данными (положение, поляризация и число полос в спектре комбинационного рассеяния).

Полосы в колебательных спектрах $XeF_2 \cdot TaF_5$ и $XeF_2 \cdot 2TaF_5$, лежащие в районе $720 + 750 \text{ см}^{-1}$, были интерпретированы как частоты свободного пентафторида тантала ($757, 727 \text{ см}^{-1}$ [5]), присутствующего за счет частичного разложения комплексных соединений.

Частоты $467, 473$ и 529 см^{-1} были отнесены по аналогии с соединениями пентафторида оурьмы к частотам мостиковых колебаний $Xe-F-Ta$ и $Ta-F-Ta$ соответственно. Следует заметить, что частота в районе 520 см^{-1} проявляется в спектрах всех соединений, содержащих $M_2F_{11}^-$ -анион независимо от атома металла ($U_2F_{11}^-$: 527 см^{-1} [4], $Sb_2F_{11}^-$: 523 см^{-1} [4], $Ta_2F_{11}^-$: 529 см^{-1} , $Nb_2F_{11}^-$: 520 см^{-1} , Nb_4F_{20} : 514 см^{-1} [5]).

Окончательное отнесение колебательных частот соединений пентафторида тантала с дифторидом ксенона показано в таблицах III и IV.

Таблица III

Колебательные частоты ксенон (II) монофторид гексафторотанталата (У) XeF^+TaF_6

Частота, cm^{-1}	Отнесение	Примечание
713 (кр) 718 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_1 октаэдра
561 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_2 октаэдра в спектре $K^+TaF_6^-$ наблюдается частота $580 cm^{-1}$ [9]
630 (ик) 660 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_3 октаэдра
630 (ик) 603 (кр)	валентное $\sqrt{Xe-F}$	валентное колебание XeF^+ - катиона
467 (ик)	мостиковое $\sqrt{Xe-F-Ta}$	
24 (кр) 290 (кр)	деформационное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_5 октаэдра

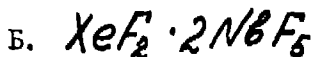
Таблица IV

Колебательный спектр ксенон (II) монофторид-м-фторо-бис

(гексафторотанталат (У)) $XeF^+Ta_2F_{11}^-$

Частота (cm^{-1})	Отнесение	Примечание
694 (кр) 700 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_1 октаэдра
630 (ик) 670 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_3 октаэдра
605 (ик) 607 (кр)	валентное $\sqrt{Xe-F}$	валентное колебание XeF^+ -катион
570 (ик)	валентное $\sqrt{Ta-F}$	производная от ν_2 октаэдра; в спектре $K^+Ta_2F_{11}^-$ наблюдается частота $580 cm^{-1}$ [9]
473 (ик)	мостиковое $\sqrt{Xe-F-Ta}$	
529 (ик)	мостиковое $\sqrt{Ta-F-Ta}$	

Следует заметить, что попытки обнаружить частоты в районе 580 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния не увенчались успехом. Однако эта полоса ввиду своей относительно низкой интенсивности могла быть неразличима на уровне фона.



Так же как и во всех предыдущих случаях, колебательный спектр (см. табл. П) соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$ легко интерпретируется как спектр коенон (II) монофторид-м-фторо-бис (гексафторониобата (Y)). Действительно, как видно из таблицы Y, частоты, лежащие в области Nb-F колебаний, находятся в удовлетворительном соответствии с частотами, наблюдаемыми в спектрах соединений, содержащих NbF_6^- - анион.

Отклонение частоты $630/665 \text{ см}^{-1}$ от наблюдаемой в спектре KNbF_6 частоты 580 см^{-1} хотя и велико, но возможно благодаря отклоненью NbF_6^- от октаэдрической симметрии.

Полосы $771, 743, 730, 719 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям NbF_5

Таблица Y

Колебательные частоты NbF_6^- - аниона

Соединение	Частоты			Тип спектра	Литература
CsNbF_6	683	562	280	кр	[10]
KNbF_6		580		ик	[9]
	687	668	289	кр	
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$	680	560	630/665	ик	

в пентафториде ниобия, который, так же как и в случае соединений пентафторида тантала, возможно, появляется за счет частичной диссоциации комплекса.

Полосы $600(\text{кр}), 600(\text{ик})$ и $520(\text{ик}) \text{ см}^{-1}$ отнесены к колебаниям XeF^+ - катиона и мостиковой Nb-F-Nb - связи, а полоса при 490 см^{-1} к колебаниям мостиковой связи. Таким образом, частоты, наблюдаемые в колебательном спектре соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$, могут быть отнесены, как показано в таблице VI.

Таблица VI

Колебательные частоты коенон (II) монофторид-м-фторо-бис

(гексафторониобата Y) $\text{XeF}^+ \text{Nb}_2\text{F}_{11}^-$

Частоты (см^{-1})	Отнесение	Примечание
680(ик) 684(кр)	валентное V Nb-F	производная от V_1 октаэдра
630(ик) 665(ик)	валентное V Nb-F	производная от V_3 октаэдра
598(кр) 600(ик)	валентное V Xe-F	валентное колебание XeF^+ -катиона
560(ик)	валентное V Nb-F	производная от V_2 октаэдра
490(ик)	мостиковое V Xe-F-Nb	
520(ик)	мостиковое V Nb-F-Nb	
287(кр)	деформационное V Nb-F	производная от V_5 октаэдра

В заключение заметим, что в отличие от спектров соединений пентафторида сурьмы в спектрах соединений дифторида ксенона с пентафторидами ниобия и тантала проявляются частоты, характерные для исходных пентафторидов, указывающие скорее всего на меньшую устойчивость этих соединений по сравнению с соответствующими соединениями пентафторида сурьмы.

2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕТРАФТОРИДОВ ТИТАНА И ОЛОВА С ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА

Исследования ИК-спектров соединений тетрафторидов титана и олова с дифторидом ксенона ($2XeF_2 \cdot TiF_4$; $2XeF_2 \cdot SnF_4$) ставило целью установить, могут ли эти соединения рассматриваться как ионные, т.е. присутствуют ли в них катион XeF^+ и анион TiF_6^{2-} .

Сопоставление частот, наблюдаемых в инфракрасном спектре соединения $2XeF_2 \cdot TiF_4$, с частотами, наблюдаемыми в колебательных спектрах гексафтортитанатов, как видно из таблицы VII, показывает их хорошее соответствие. Частоты 670 и 700 cm^{-1} , по-видимому, принадлежат примесям свободного тетрафторида и оксифторида титана. Частоты 535 и 520 cm^{-1} близки частотам, наблюдаемым в ИК-спектре твердого дифторида ксенона (547, 510 cm^{-1} [13]), и могут принадлежать образуемому в результате частичной диссоциации соединения $(XeF)_2TiF_6$, свободному дифториду ксенона. Полоса при 590 cm^{-1} лежит в области колебаний XeF^+ -катиона.

Таблица VII

Колебательные частоты TiF_6^{2-} -аниона в соединениях с различными катионами

Соединение	Частоты (cm^{-1})			Другие частоты (cm^{-1})	Литература
	$(TiF_6)^{2-}$				
	ν_1	ν_2	ν_3		
$(NH_4)_2TiF_6$	609	454	573	705, 670, 590, 535, 520	[12]
K_2TiF_6	613	455	578		
Rb_2TiF_6	606	447	572		
Cs_2TiF_6	598	439	566		
Tl_2TiF_6	600	457	570		
$(XeF)_2TiF_6$	612	450	572		

Таким образом, продукт состава $2XeF_2 \cdot TiF_4$ представляет собой, по всей видимости, смесь ионного комплекса $(XeF^+)_2TiF_6^{2-}$ с продуктами его разложения (XeF_2 ; TiF_4).

Интерпретация всех полос, наблюдаемых в инфракрасном спектре соединения $2XeF_2 \cdot SnF_4$ (см. таблицу II), не может быть проведена из-за отсутствия в литературе данных относительно частот колебаний SnF_4 и SnF_6^{2-} . Однако кажется вполне разумным отнести частоту 585 cm^{-1} к колебанию XeF^+ -катиона. Частоты 550 и 530 cm^{-1} , так же как и в предыдущем случае, можно отнести к колебаниям дифторида ксенона.

Хотя полученные ИК-спектры соединений $2XeF_2 \cdot TiF_4$ и $2XeF_2 \cdot SnF_4$ не дают достаточных оснований для строгого отнесения их к комплексам ионного типа, представляется наиболее правильным рассматривать их как $(XeF^+)_2 TiF_6^{2-}$ и $(XeF^+)_2 SnF_6^{2-}$, поскольку ИК-спектр $(XeF^+)_2 TiF_6^{2-}$ однозначно указывает на наличие в этом соединении TiF_6^- -аниона, а тетрафторид олова по своей акцепторной способности близок тетрафториду титана.

III. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА СОЕДИНЕНИЯ ДИФТОРИДА КСЕНОНА С ПЕНТАФТОРИДОМ ИОДА

В отличие от колебательных спектров комплексных соединений пентафторида оурымы с дифторидом ксенона в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot IF_5$ отсутствуют частоты, характерные для XeF^+ - и $Xe_2F_3^+$ -катионов. Поэтому естественно было предположить, что если для описания соединения $XeF_2 \cdot SbF_5$ более предпочтительна ионная модель, то соединение $XeF_2 \cdot IF_5$ следует рассматривать как молекулярный аддукт.

Хорошее соответствие, как видно из таблицы VIII, частот, наблюдаемых в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot IF_5$, частотам свободного пентафторида иода наводит на мысль о слабосвязанной молекулярной природе этого соединения. Выполнение правил отбора для тетрагональной пирамиды IF_5 (симметрия C_{4v}) в спектре соединения $XeF_2 \cdot IF_5$ является дополнительным подтверждением такого вывода. Однако в случае слабосвязанного аддукта в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot IF_5$ должны были бы проявиться, кроме частот IF_5 , частоты свободного дифторида ксенона (560(ик), 495(кр), 110(кр) [16]). В действительности же, в спектре проявляются лишь частоты 495 и 100 cm^{-1} , причем частота 495 cm^{-1} проявляется как в спектре комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре. Кроме того, в спектре наблюдаются дополнительные частоты 150 и 130 cm^{-1} .

Таблица VIII

Колебательные частоты соединения $XeF_2 \cdot IF_5$ и свободного пентафторида иода (cm^{-1})

$XeF_2 \cdot IF_5$		IF_5 [14]	
кр	ик	кр (жидкого)	ик (газа)
691	683	698	710
	620		640
603		593	
575		575	
490	495		
382		374	372
		315	318
288		273	
182		257	
150		189	
130			
100			

Сладкий и Бартлетт [15], изучившие независимо от нас лишь спектр комбинационного рассеяния соединения $XeF_2 \cdot UF_5$ и в связи с этим не заметившие отличия его от спектра исходных соединений, пришли к заключению, что связь в аддукте $XeF_2 \cdot UF_5$ аналогична связи в молекулярном аддукте $XeF_2 \cdot UF_4$ и осуществляется за счет координации атомов фтора пентафторида мода вокруг атома ксенона (II). Такое представление о связи дифторида ксенона с пентафторидом мода в соединении $XeF_2 \cdot UF_5$ не объясняет отмеченных выше особенностей его спектра. Гораздо правдоподобнее выглядит описание этого соединения в свете представлений об образовании мостиковой $Xe-F-U$ - связи. Причем молекула дифторида ксенона приближается атомом фтора вдоль оси 4-го порядка тетрагональной пирамиды UF_5 на такое расстояние, которое, с одной стороны, приводит к заметному смещению колебаний XeF_2 и UF_5 , а с другой - не понижает симметрии пентафторида мода. Действительно, в том случае возможно проявление в чистом виде лишь одного валентного колебания концевой $Xe-F$ связи. Колебание $Xe-F-U$ мостиковой связи может не проявляться в чистом виде и быть смешанным с валентными и деформационными колебаниями $U-F$, что выражается в значительном смещении полос производных от ν_2 и ν_4 (UF_5) в длинноволновую область и появлении дополнительных частот 150 и 130 cm^{-1} .

Таким образом, соединение $XeF_2 \cdot UF_5$ следует рассматривать как продукт присоединения дифторида ксенона к пентафториду мода за счет образования мостиковой $Xe-F-U$ связи и интерпретировать его спектр, как показано в таблице IX.

Таблица IX

Частота	Отнесение	Примечание
691(кр) 683(ик)	валентное ν_{U-F}	производная от ν_2
620(ик)	валентное ν_{U-F}	производная от ν_4
603(кр)	валентное ν_{U-F}	производная от ν_2
575(кр)	валентное ν_{U-F}	производная от ν_4
490(кр)	валентное ν_{Xe-F}	колебание концевой $Xe-F$ связи
495(ик)		
288		
150	деформационное ν	смешанные деформационные колебания XeF_2 и UF_5
130		
100		

Как видно из предыдущих разделов, в колебательных спектрах комплексных соединений $XeF_2 \cdot SbF_5$; $XeF_2 \cdot 2SbF_5$; $XeF_2 \cdot TaF_5$ и т.д. присутствуют частоты, указывающие на наличие комплексных анионов соответствующих металлов. Частоты, присущие колебанию катионов XeF^+ и $Xe_2F_3^+$, мало меняются при переходе от одного аниона к другому. Таким образом, представление о комплексных соединениях дифторида ксенона, как о ионных, является достаточно правомерным.

Подобие колебательных спектров изученных соединений колебательным спектрам соединений, ранее исследованных рентгенографически, позволяет предполагать изоструктурность их молекул и представить их строение, как показано на рис.7.

В отличие от спектров соединений дифторида ксенона с такими сильными акцепторами ионов фтора, как SbF_5 , PtF_5 , YrF_5 , TaF_5 , NbF_5 , спектр соединения $XeF_2 \cdot YF_5$ представляет, по сути дела, совокупность спектров компонент. Это обстоятельство указывает на то, что при взаимодействии дифторида ксенона с различными по силе акцепторами ионов фтора возможно образование как ионных соединений, так и молекулярных аддуктов.

При переходе от одного типа соединений к другому частота концевой $Xe-F$ -связи смещается в более длинноволновую область спектра. В таблице X приведены частоты валентного колебания XeF^+ -катиона в соединениях с различными анионами и частота колебания концевой $Xe-F$ -связи в соединении $XeF_2 \cdot YF_5$.

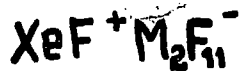
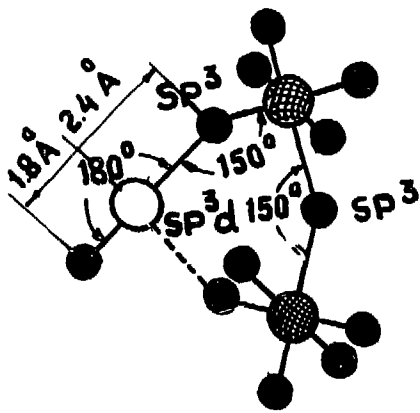
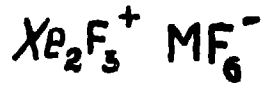
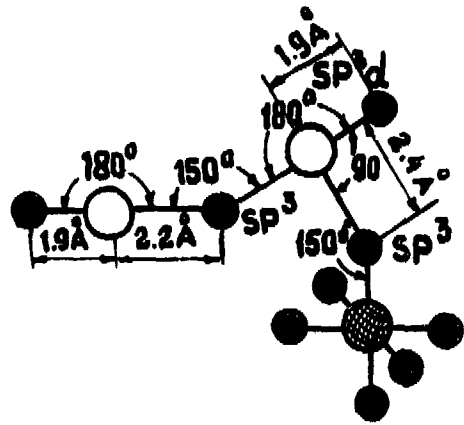
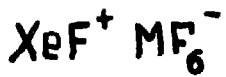
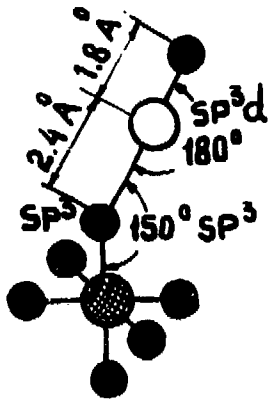
Наблюдаемое изменение частоты валентного $Xe-F$ -колебания, вызванное изменением силовой постоянной, и, возможно, энергии $Xe-F$ -связи может быть объяснено полуэмпирически с помощью простого метода ЛКАО.

Таблица X

Частоты колебания XeF^+ -катиона в соединениях с различными анионами

Соединение	Частота (cm^{-1})	K мдин/А° ^х	Литература
$XeF^+ Sb_2F_{11}^-$	621	3,75	
$XeF^+ SbF_6^-$	615	3,68	
$XeF^+ Yr_2F_{11}^-$	612	3,64	[4]
$XeF^+ PtF_6^-$	609	3,61	[4]
$XeF^+ YrF_6^-$	608	3,59	[4]
$XeF^+ Ta_2F_{11}^-$	605	3,58	
$XeF^+ RuF_6^-$	604	3,55	[4]
$XeF^+ TaF_6^-$	603	3,53	
$XeF^+ Nb_2F_{11}^-$	600	3,48	
$(XeF^+)_2 SnF_6^{2-}$	(585)	(3,35)	
$(XeF^+)_2 TiF_6^{2-}$	590		
$XeF^+ SO_3F^-$	520	2,65	[17]
$XeF^+ CO_2CF_3^-$	510	2,55	[18]
$FXeF YF_5$	495	2,37	

х) Силовая постоянная рассчитана по уравнению: $K = \frac{\mu \nu^2}{17}$ ν - частота в cm^{-1}
 K - силовая постоянная мдин/А° μ - примененная масса.



- Фтор
- металл
- ксенон

Рис. 7. Возможное строение комплексных соединений пентафторидов металлов с дифторидом ксенона.

Схемы энергетических уровней дифторида ксенона, а также по аналогии с ним XeF радикала и XeF^+ -катиона с учетом взаимодействия только σ атомных орбиталей ксенона и фтора могут быть представлены как:

разрыхляющая $a_{2u}^+ \text{ --- } \uparrow \text{ ---}$

несвязывающая $b_{1u} \text{ \#}$

связывающая $a_{2u}^- \text{ \# \# \#}$
 $XeF_2 \quad XeF \cdot \quad Xe^+F$

В работе [19] показано, что энергия одной $Xe-F$ -связи в молекуле XeF_2 может быть аппроксимирована уравнением

$$\Delta E = \frac{\sum_i m_i \alpha_i - \frac{1}{2} m r E_n}{2}, \quad (I)$$

где:

- m_i - число заполнения i -й атомной орбитали в основном состоянии атома;
- α_i - соответствующий потенциал ионизации атома;
- E_n - энергия соответствующей молекулярной орбиты.

Применяя приведенное уравнение для XeF -радикала и XeF^+ -катиона и учитывая их схемы энергетических уровней, а также то, что $|d_F| < |d_{Xe}|$, нетрудно заметить, что

$$\frac{\Delta E_{XeF^+}}{\Delta E_{XeF_2}} > 1, \quad \text{а} \quad \frac{\Delta E_{XeF}}{\Delta E_{XeF_2}} < 1.$$

Таким образом, по величине энергии $Xe-F$ -связи дифторид ксенона, XeF -радикал и XeF^+ -катион могут быть расположены в следующий ряд:

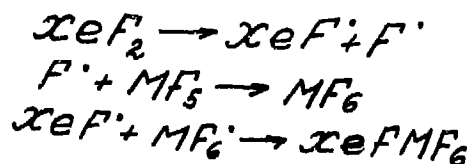


и, следовательно, в случае чисто ионного соединения частота колебания связи должна быть выше, чем у свободного дифторида ксенона. Соотношение энергий $Xe-F$ -связей в дифториде ксенона и XeF^+ -катиона иллюстрируется таблицей XI.

Изменение частоты колебания $Xe-F$ в соединениях дифторида ксенона с различными по своей акценторной способности Льюисовскими кислотами может быть объяснено с использованием следующей модели.

Пусть процесс образования соединений $XeF_2 \cdot A$

($A = MF_6; SO_3F; CF_3CO_2$ и т.д.) протекает по схеме



Энергия XeF -связи в XeF^+ -катионе

	Исходная величина	Метод определения	Энергия связи (ккал/мол)	Примечание	Литература
XeF_2	энтальпия образования	калориметрия	33		[20]
XeF	потенциал появления	масс-спектрометрия	39		[13]
	потенциал появления	фотоионизация	50		[21]
	силовая постоянная	колебательная КР- и ИК-спектроскопия	49	использовано уравнение $\frac{K_{XeF^+} D_{XeF^+}}{K_{XeF_2} D_{XeF_2}}$ где К - силовая постоянная, D - энергия связи	
	расчетная	величина	40	с использованием уравнения (I) и значений E_p из работы [19]	

тогда последняя стадия может рассматриваться как донорно-акцепторное взаимодействие и описываться с помощью теории переноса заряда Миллигена [22]. Конечная система представляется в виде резонанса следующих структур:



Волновая функция валентной связи $F Xe \dots MF_6$ имеет вид

$$\Psi = a \psi_0 (F Xe MF_6) + b \psi_1 (F Xe^+ MF_6^-).$$

Причем коэффициенты "а" и "в" отражают вклад каждой структуры в суммарную волновую функцию валентной $FXe \dots MF_6$ - связи, а следовательно, и в энергию этой связи и зависят от величины потенциала ионизации XeF^{\cdot} -радикала и сродства к электрону MF_6 группы (E_{MF_6}).

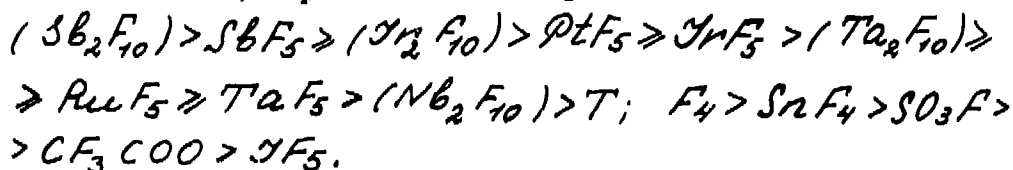
Если теперь аналогичным образом представить связь в дифториде ксенона, а именно:



$$\Psi = a\Psi_0(FXeF) + b\Psi_1(FXe^+F^-)$$

то видно, что в случае, когда $E_{MF_6} > E_F$, вклад структуры I возрастает по сравнению с дифторидом ксенона, приводя к уменьшению заселенности a_{2u}^+ орбитали XeF -радикала и соответственно к увеличению энергии и частоты колебания $Xe-F$ -связи.

Таким образом, частота $Xe-F$ оказывается прямо зависящей от силы льюисовской кислоты и может служить критерием акцепторной способности льюисовской кислоты по отношению к дифториду ксенона. В соответствии с данными таблицы (X) льюисовские кислоты могут быть расположены по своей акцепторной способности в ряд



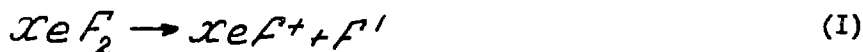
Использование описанной выше модели процесса комплексообразования позволяет в принципе предсказать энергию связи, или, что то же самое, возможность образования соединений дифторида ксенона с тем или иным акцептором ионов фтора. При этом предполагается использование полученных для случая взаимодействия ксенона с фтором на больших, $\sim 3A^0$, расстояниях [19] уравнений для энергий стабилизации при переносе заряда и энергии дисперсионного взаимодействия (ΔE переноса заряда $= \frac{-2S^2 \cdot (E_F + e^2/r)}{I + S^2 \cdot (I_{Xe} - E_F - e^2/r)}$);

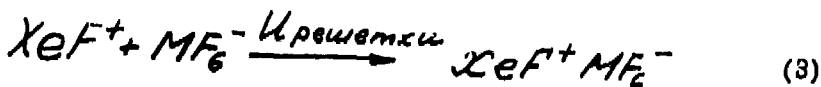
$$\Delta E_{дисперс} = -\frac{3}{2} \frac{I_{Xe} \cdot I_F \cdot \alpha_{Xe-F}}{I_{Xe} + I_F \cdot \frac{\alpha_{Xe-F}}{R^6}}.$$

Однако при этом возникают определенные трудности, связанные с оценкой интегралов перекрывания (S) молекулярной орбитали XeF -радикала с групповой молекулярной орбиталью F лигандов MF_6 .

Кроме того, из-за отсутствия литературных данных не представляется возможным оценить значения сродства (E_{MF_6}) и тем более потенциала ионизации (I_{MF_6}) MF_6 -группы.

Более простой путь описания связи в соединениях дифторида ксенона с акцепторами ионов фтора заключается в предположении чисто ионной природы этих соединений. В этом случае процесс комплексообразования может быть представлен так:





Очевидно, что возможность протекания процесса по этой схеме будет определяться в значительной мере затратами энергии на образование XeF^+ - катиона и энергией кристаллической решетки $XeF^+ MF_6^-$.

В таблице XII приведены значения изменения энтальпий процессов катионообразования (процесс I) и радиусов образующихся катионов, определяющих энергию кристаллической решетки, для различных неметаллических доноров фтора. Как видно из таблицы, дифторид ксенона по рассматриваемым параметрам близок к таким донорам ионов фтора, как NOF ; NO_2F ; ClF_3 ; BrF_3 и другим, которые образуют ионные комплексные соединения с акцепторами ионов фтора.

Таким образом, ионная модель комплексных соединений дифторида ксенона с акцепторами ионов фтора не только позволяет наиболее достоверно описать колебательный спектр этих соединений, но и с термодинамической точки зрения кажется вполне вероятной.

На основании таблицы можно привести следующий ряд относительной фтор-донорной способности неметаллических доноров ионов фтора:

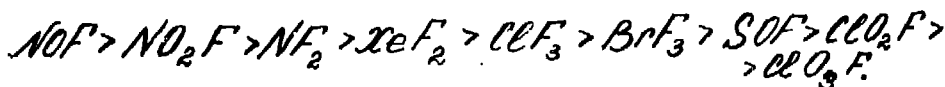


Таблица XII

Теплота процессов катионообразования и радиусы образующихся катионов

Процесс	ΔH (ккал/мол)	r катиона, А	Процесс	ΔH (ккал/мол)	r катиона, А
$NOF \rightarrow NO^+ + F^-$	188	1.24	$SOF \rightarrow SO^+ + F^-$	244	1.59
$NO_2F \rightarrow NO_2^+ + F^-$	199	1.86	$ClO_2F \rightarrow ClO_2^+ + F^-$	225	2.12
$ClF_3 \rightarrow ClF_2^+ + F^-$	213	2.34	$ClO_3F \rightarrow ClO_3^+ + F^-$	249	2.12
$BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + F^-$	215	2.40	$OF_2 \rightarrow OF^+ + F^-$	262	1.36
$UF_5 \rightarrow UF_4^+ + F^-$	231	2.50	$ClF \rightarrow Cl^+ + F^-$	279	0.99
$NF_2 \rightarrow NF^+ + F^-$	211	1.35	$XeF_2 \rightarrow XeF^+ + F^-$	210	1.92
$BrF_5 \rightarrow Br_4^+ + F^-$	240	2.40	$KrF_2 \rightarrow KrF^+ + F^-$	240	1.80

ЛИТЕРАТУРА

1. Чайванов Б.Б., Легасов В.А., Прусаков В.Н., Соколов В.Б. Препринт ИАЭ-2186, 1972.
2. Легасов В.А., Прусаков В.Н., Соликов А.Н., Чайванов Б.Б. Препринт ИАЭ-2163, 1971.
3. Meinert H., Rüdiger S. Z. Chem., 9, 434 (1969).
4. Sladky F.O. et al. J. Chem. soc., A, 2179 (1969).
5. Beattie I.R. et al. J. Chem. soc., A, 958 (1969).
6. Edwards A.I. et al. Chem. Commun., 1527 (1968).
7. Peacock R.D. et al. Chem. Commun., 62 (1969).
8. Sladky F.O. et al. Chem. Commun., 1048 (1968).
9. Webster M. Chem. Rev., 66, 87 (1966).
10. Keller O.L. Inorg. Chem., 2, 783 (1963).
11. Gullikson C.W. et al. J. Mol. Spec., 1, 151 (1957).
12. Lane P.A., Sharp D.W.A. J. Chem. soc., A, 2942 (1969).
13. Malm J.G. et al. Chem. Rev., 65, 199 (1965).
14. Begun G.M. et al. J. Chem. Phys., 42, 2236 (1965).
15. Sladky F.O., Bartlett N. J. Chem. soc., A, 2188 (1969).
16. Reichman S., Schreiner F. J. Chem. Phys., 51, 2355 (1969).
17. Bartlett N. et al. Chem. Commun., 703 (1969).
18. Eisenberg M., Des Martean D. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 29 (1970).
19. Джортнер Дж., Вильсон Е.Г., Райс С.А. В сб. "Соединения благородных газов", стр.466. Атомиздат, 1965.
20. Пелекин В.И., Лебедев Ю.А., Аппи А.Я. БФХ, 43, 1567 (1969).
21. Morrison J.D. et al. J. Chem. Phys., 49, 959 (1968).
22. Mulliken R.S. J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1962).

Техн. редактор Н.И.Мазаева

Т-03234.25.04.72г.Формат 60x90 1/8
Уч.-изд.л.2,22.Тир.140 экз.Зак.10939
ОНТИ.ИАЭ