

Ордена Ленина

ИАЭ-2163

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

INIS Input
MF prepared

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**

Сообщение I

Москва 1971

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

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

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

Сообщение I

Москва
1971

Ключевые слова: физическая химия, колебательные спектры, фториды ксенона, фториды сурьмы, комплексные соединения.
0202

А Н Н О Т А Ц И Я

В работе приводятся ИК- и КР-спектры комплексных соединений дифторида ксенона с пентафторидом сурьмы. На основании анализа полученных спектров делается вывод о возможности описания этих соединений в рамках зонной модели.

160 см⁻¹. Если справедливо представление о соединениях дифторида ксенона с акцепторами ионов фтора как о соединениях, образованных XeF^+ -катионом и MF_6^- -анионом, то исходя из изовалентности Xe^+ и F^0 , можно полагать, что длина концевой $Xe-F$ связи в молекуле $F-Xe-F-MF_5$ должна быть сравнима с длиной $J-F$ связи в молекуле монофторида мода.

Согласно Ликоу и Бартлетт, значения этих расстояний составляют 1,84 и 1,9 Å для соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ и катиона $Xe_2F_3^+$ соответственно. Имеющееся в литературе [9] значение длины $J-F$ связи в монофториде мода составляет 1,9 Å.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния и значения длин концевых $Xe-F$ связей в рассматриваемых соединениях находятся в удовлетворительном соответствии с представлением об этих соединениях как о ионных.

Однако, с другой стороны, значение углов, образуемых $Xe-F-Sb$; $Sb-F-Sb$ и $Xe-F-Xe$ связями, могут быть объяснены с точки зрения образования трехцентровых связей с участием sp^3 гибридных атомных орбиталей фтора, f_2 -орбиталей ксенона и вакантных d -орбиталей металла.

К сожалению, имеющиеся в литературе данные, хотя и находятся в лучшем соответствии с ионной моделью, не позволяют сделать окончательное заключение о природе соединений ксенона с фторидами - акцепторами ионов фтора.

Для более полного понимания природы аддуктов дифторида ксенона представляет интерес исследовать колебательные спектры соединений дифторида ксенона с различными по силе акцепторами ионов фтора.

Настоящая работа посвящена исследованию колебательных спектров соединений дифторида ксенона состава: $XeF_2 \cdot SbF_5$; $XeF_2 \cdot 2SbF_5$; $2XeF_2 \cdot 3SbF_5$; $2XeF_2 \cdot SbF_5$. Существование этих соединений было установлено нами ранее [10] на основании исследования бинарной системы $XeF_2 - SbF_5$ методом дифференциально-термического анализа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. Приготовление соединений дифторида ксенона с SbF_5

Исходные дифторид ксенона и пентафториды сурьмы были получены и подвергнуты очистке, как описано в [10]. Чистота исходных компонент контролировалась по данным химического анализа и температурам плавления и составляла не менее 98%. Основной примесью был фтористый водород.

Комплексные соединения пентафторида сурьмы с дифторидом ксенона приготавливались смешением исходных компонент в стехиометрическом соотношении в никелевых герметичных ампулах. Контроль над приготовлением смеси осуществлялся взвешиванием. Точность приготовления смеси необходимого состава составляла $\pm 0,01$ мол.доли. Все операции приготовления смеси проводились в сухом аргоновом боксе.

Для получения соединений, однородных по составу, смеси компонент выдерживались при температуре 100-200°C в течение 3 - 4 часов. При этих температурах оба компонента находились в жидком состоянии.

В таблице I приведены составы и температуры плавления приготовленных комплексных соединений дифторида ксенона.

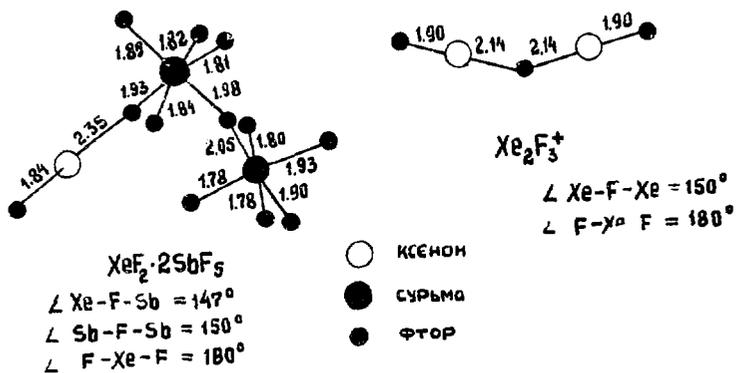


Рис.1. Молекулярная структура $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ и Xe_2F_3^+ .

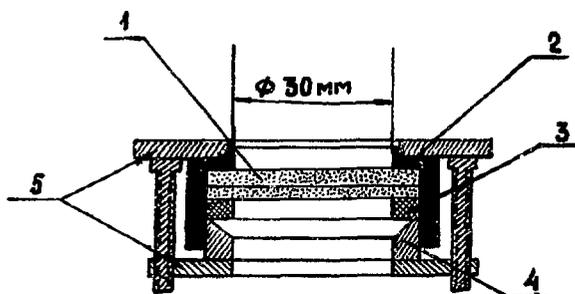


Рис.2. Кювета для снятия ИК-спектров (1 - пластинка AgCl ; 2 - тефлоновая оправка; 3 - резиновая прокладка; 4 - шайба; 5 - фланцы).

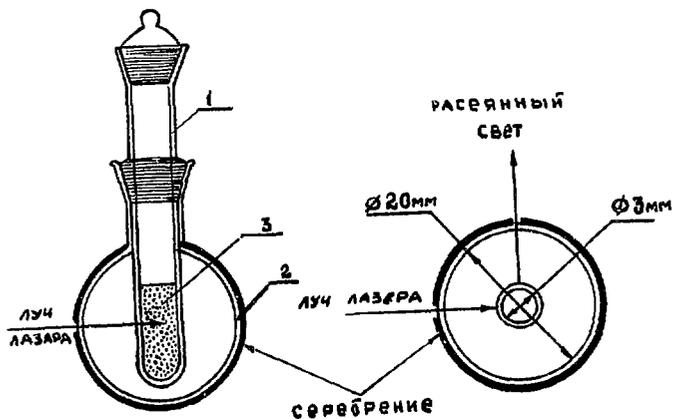


Рис.3. Кювета для снятия КР-спектров (1 - пирексовая пробирка; 2 - зеркальный отрагатель; 3 - образец).

Комплексные соединения дифторида ксенона с пентафторидом сурьмы

Состав	Цвет	Температура плавления, °C
$2XeF_2 \cdot SbF_5$	бледно-желтый	178 ± 2
$XeF_2 \cdot SbF_5$	бледно-желтый	159 ± 2
$XeF_2 \cdot 2SbF_5$	желтый	79 ± 1
$2XeF_2 \cdot 3SbF_5$	желтый	84 ± 1

Б. Методика снятия КР- и ИК-спектров твердых образцов соединений XeF_2

Образцы твердых соединений XeF_2 с SbF_5 использовались в виде мелко растертого в агатовой ступке порошка, помещенного в тефлоновой герметичной оправке между стеклами из монокристалла хлористого серебра (рис. 2). ИК-спектры образцов исследовались на инфракрасном спектрофотометре UR -20 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$.

Все операции, связанные с приготовлением образцов, проводились в сухом аргоновом боксе.

Спектры комбинационного рассеяния твердых соединений дифторида ксенона регистрировались фотоэлектрически с применением двойного монохроматора ДФС-12. В качестве источника возбуждения использовался гелий-неоновый лазер ЛГ-75 мощностью 20 мвт.

Использование для снятия КР-спектров образцы представляли собой сплавленные в пирексовых или кварцевых пробирках монолиты. Пробирки с образцами помещались в шаровой зеркальный отражатель, как показано на рис. 3.

В. Экспериментальные результаты

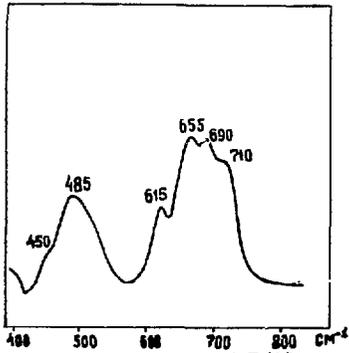
Типичные инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния кристаллических соединений XeF_2 с SbF_5 показаны на рис. 4 - 7.

Колебательные частоты, наблюдаемые в спектрах исследованных соединений, приведены в таблице II. В таблице II использованы следующие обозначения интенсивностей полос: с - сильная, о.с. - очень сильная, сл. - слабая, ш - широкая, у - уступ, ср - средняя.

Таблица II

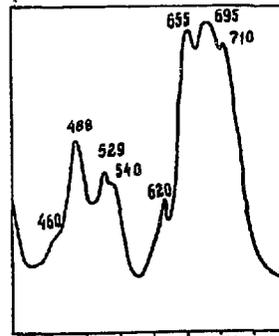
Колебательные частоты комплексных соединений дифторида ксенона (см^{-1})

A	ИК		КР		B	ИК		КР		
	ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР	
$XeF_2 \cdot SbF_5$	710	о.с.		672	$2XeF_2 \cdot 3SbF_5$	715	о.с.			
	695	о.с.				677	о.с.		690	ср.
	655	о.с.		652		657	о.с.		650	ср.
	615	с.		617		613	ср.		616	с.
				595		520	ср.			
				520		484	с.			
				476						
	485	с.		439						
	450	у.		270						
				270						
B	ИК		КР		Г	ИК		КР		
	710	о.с.		688		690	о.с.			
	695	о.с.		683		655	о.с.		646	ср.
	655	о.с.		649		617	с.			
	620	с.		616		584	с.		591	с.
	540	у.		526		572	с.		579	о.с.
	529	с.				498	с.			
	488	с.				440	ш.о.с.		283	ср.
	460	у.							157	с.



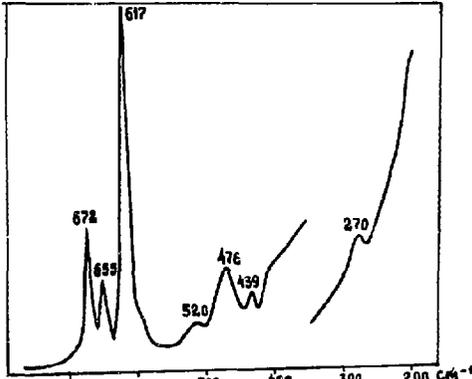
2) ИК-спектр соединения $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$

Рис. 4.

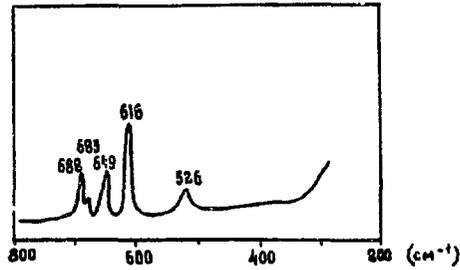


а) ИК-спектр соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$

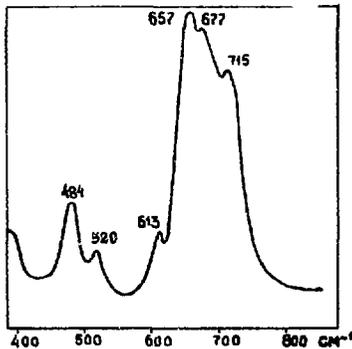
Рис. 5.



б) КР-спектр соединения $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$

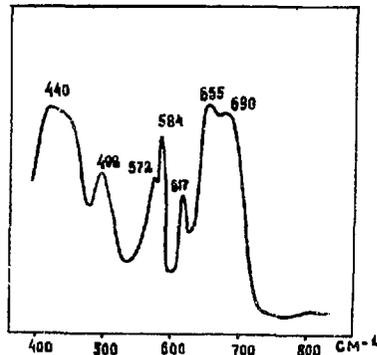


в) КР-спектр соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$



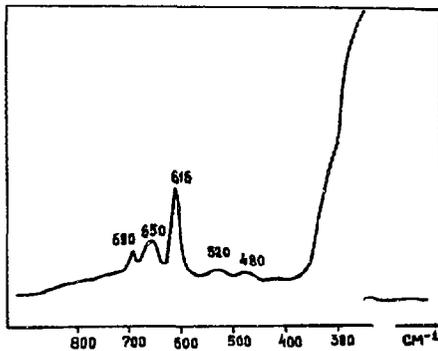
а) ИК-спектр соединения $2\text{XeF}_2 \cdot 3\text{SbF}_5$

Рис. 6.

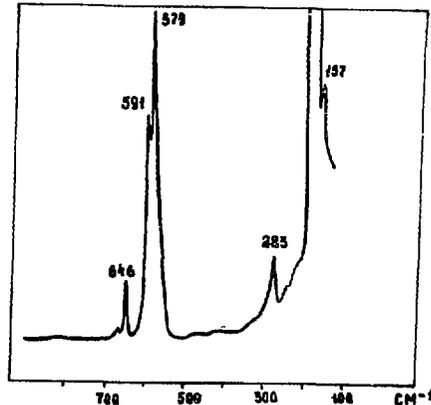


а) ИК-спектр соединения $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$

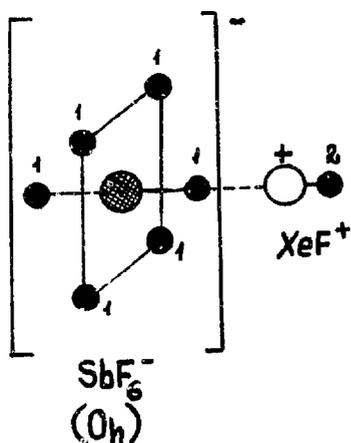
Рис. 7.



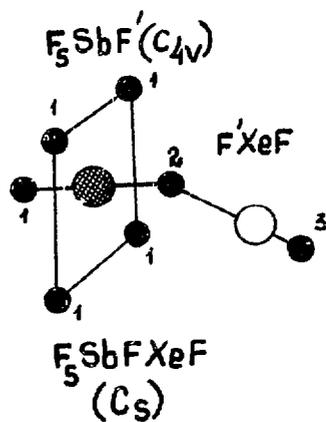
б) КР-спектр соединения $2\text{XeF}_2 \cdot 3\text{SbF}_5$



в) КР-спектр соединения $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$



СТРУКТУРА I
(ионный комплекс)

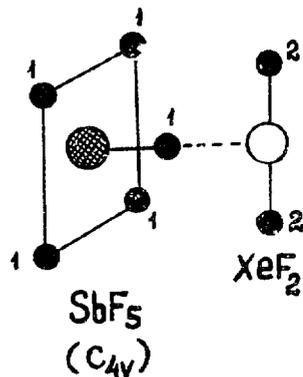
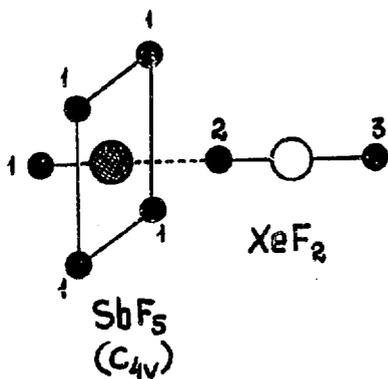


СТРУКТУРА II
(комплекс с фтор-мостиковой связью)

○ - КСВКОН

● - СУРЬМА

● - ФТОР



СТРУКТУРА III
(молекулярный аддукт)

Рис. 8. Возможные структуры $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$.

3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕНТАФТОРИДА СУРЬМЫ С ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА

А. $XeF_2 \cdot SbF_5$

На основании исследования F^{19} ЯМР спектров [II], а также числа и поляризации полос спектров комбинационного рассеяния пентафторида сурьмы [I2] установлено, что полимеризованный в конденсированной фазе пентафторид сурьмы состоит из квадратных пирамид (симметрия C_{4v}) как элементов структуры. Причем один фтор-атом основания пирамиды связан с двумя различными атомами сурьмы таким образом, что сурьма имеет октаэдрическую координацию.

При взаимодействии дифторида ксенона с такими полимерными молекулами пентафторида сурьмы, возможно, происходит разрыв мостиковых $Sb-F-Sb$ связей и приближение молекулы дифторида ксенона к атому сурьмы мономерной молекулы пентафторида в направлении оси четвертого порядка тетрагональной пирамиды. Такого рода взаимодействие может привести к образованию соединения, возможные структуры которого показаны на рис. 3. Структура I должна характеризоваться низкими значениями силовых постоянных взаимодействия колебаний октаэдрического (симметрия O_h) SbF_6^- -аниона с валентным колебанием $Xe-F$ двухатомного XeF^+ -катиона. В свою очередь, структуре III должны отвечать низкие значения силовых постоянных взаимодействия колебаний тетрагональной пирамиды (симметрия C_{4v}) SbF_5 с колебаниями линейной симметричной трехатомной молекулы XeF_2 . Структура II занимает промежуточное положение между структурами I и III и характеризуется заметным понижением симметрии октаэдра SbF_6^- и взаимодействием колебаний ее фрагментов.

Если отбросить рассмотрение деформационных колебаний, сильно зависящих по сравнению с валентными от незначительных изменений геометрии молекулы и силовых постоянных взаимодействия колебаний [I3], то очевидно, что в спектре, отвечающем структуре I, должны проявляться валентные колебания $Sb-F$ октаэдрического аниона SbF_6^- (спектр комбинационного рассеяния: ν_1 и ν_2 ; инфракрасный спектр: ν_3 и ν_4) и валентное колебание $Xe-F$ двухатомного катиона XeF^+ . Частоты валентных колебаний SbF_6^- -аниона известны из литературы [I7, I8, I9, 20]. Частота валентного $Xe-F$

Таблица III
Ожидаемые и наблюдаемые частоты в колебательном спектре $XeF_2 \cdot SbF_5$

Структура	Спектр	Валентное ν_{Sb-F} (cm^{-1})		Валентное ν_{Xe-F} (cm^{-1})	
$XeF^+ SbF_6^-$	ИК	SbF_6^-		XeF	
I	КР	690	670	610	
$F_5^{(1)}SbF_6^{(2)}XeF$	ИК	$F_5^{(1)}SbF_6^{(2)}$		610	$F^{(2)}XeF$
II	КР	690	652 (570)	440	610
$F_5Sb XeF_2$	ИК	742	SbF_5	XeF_2	
III	КР	716	670	560	498
Реальная	ИК	710	690	615	585 (450)
	КР		672	617	476 (439)

колебания XeF^+ -катиона может быть оценена с использованием силовой постоянной $3,64 \text{ мдин}/\text{А}$ [9] валентного колебания монофторида вода, поскольку XeF^+ -катион изоэлектронен молекуле JF .

Колебательный спектр, соответствующий структуре III, должен характеризоваться валентными колебаниями $\text{Sb}-\text{F}$ тетрагональной пирамиды SbF_5 [12, 14] и валентными колебаниями линейной трехатомной молекулы XeF_2 (спектр комбинационного рассеяния: ν_1 ; инфракрасный спектр ν_3).

Наибольшие трудности возникают при оценке частот, которые могли бы наблюдаться в колебательном спектре, соответствующем структуре II, поскольку строгий расчет не может быть выполнен из-за отсутствия набора значений силовых постоянных.

Однако ориентировочные значения частот можно получить формально, рассматривая спектр, соответствующий структуре II, как состоящий из спектров "независимых" $\text{F}_5^{(1)}\text{SbF}^{(2)}$ и $\text{F}^{(2)}$ - $\text{Xe}-\text{F}^{(3)}$ систем. Частоты валентных колебаний $\text{Sb}-\text{F}$ взяты равными частотам валентных колебаний $(\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F})^-$ -аниона [12], который можно рассматривать как монозамещенное производное от SbF_6^- -аниона. Оценка частот валентных колебаний несимметричной трехатомной системы $\text{F}^{(2)}\text{XeF}^{(3)}$ производилась с использованием "частотных формул" для линейной трехатомной несимметричной молекулы XYZ [16]. Силовые постоянные связей $\text{Xe}-\text{F}^{(2)}$ и $\text{Xe}-\text{F}^{(3)}$ рассчитывались в предположении пропорциональности энергии диссоциации связей энергии электростатического притяжения атомов ($\sim \frac{1}{r^2}$) и справедливости соотношения

$$\frac{D_{\text{Xe}-\text{F}^{(i)}}}{D_{\text{XeF}_2}} = \frac{f_i}{f_{\text{XeF}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{f_i}{f_{\text{XeF}_2}} = \frac{r_{\text{XeF}_2}^2}{r_i^2},$$

- где $D_{\text{Xe}-\text{F}^{(i)}}$ - энергия диссоциации связи $\text{Xe}-\text{F}^{(i)}$,
 D_{XeF_2} - энергия диссоциации связи $\text{Xe}-\text{F}$ в XeF_2 ,
 r_i - расстояние $\text{Xe}-\text{F}^{(i)}$,
 r_{XeF_2} - расстояние $\text{Xe}-\text{F}$ в XeF_2 (2 \AA [15]),
 f_i - силовая постоянная $\text{Xe}-\text{F}^{(i)}$ связей,
 f_{XeF_2} - силовая постоянная $\text{Xe}-\text{F}$ связи в XeF_2 ($2,82 \text{ мдин}/\text{А}$ [8]),

то есть, по существу, по уравнению, аналогичному уравнению Баджера [16]. Использование значения расстояний $2,4 \text{ \AA}$ и $1,8 \text{ \AA}$ соответственно для $\text{Xe}-\text{F}^{(2)}$ и $\text{Xe}-\text{F}^{(3)}$ связей взяты из работы [6,7], в которой они были определены на основании рентгеноструктурного анализа соединения $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$. Полученные таким образом силовые постоянные оказались равными $2,0$ и $3,5 \text{ мдин}/\text{А}$.

В таблице III суммированы ожидаемые частоты, характерные для колебательных спектров, отвечающих структурам I и III, а также частоты, наблюдаемые в ИК- и КР-спектрах молекулы $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ в областях $400 + 800 \text{ см}^{-1}$. Обращает на себя внимание, что в колебательном спектре молекулы $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ присутствуют частоты 617 ; 615 см^{-1} , хорошо согласующиеся с оцененными частотами $\text{Xe}-\text{F} \sim 610 \text{ см}^{-1}$, отвечающими структурам I и II. Отнесение этих частот к валентному $\text{Xe}-\text{F}$ колебанию также оправдано присутствием частоты в области 610 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния целого ряда соединений дифторида ксенона с пентафторидами платиновых металлов. Что касается частот, лежащих в области валентных колебаний $\text{Sb}-\text{F}$, то они достаточно хорошо согласуются с частотами, отвечающими структуре I. Действительно, как видно из таблицы III, частота 520 см^{-1} , по всей видимости, является производной от частоты ν_2 , а частоты $655+652$, $690+672$ и 710 см^{-1} соответственно от частот ν_1 ; ν_3 и ν_4 октаэдрического SbF_6^- -аниона. Возможность интерпретации колебательного спектра на основании структуры II для молекулы $\text{XeF}_2 \cdot \text{JrF}_5$.

которая наиболее вероятно изоструктурна молекуле $XeF_2 \cdot SbF_5$, была рассмотрена в работе [8]. Располагая достаточно полным набором силовых постоянных для октаэдрического JrF_6^- -аниона и варьируя значения силовых постоянных взаимодействия колебаний JrF_6^- -аниона и XeF^+ -катиона, авторы рассчитали колебательные частоты молекулы $XeF_2 \cdot JrF_5$ для случая сильного и слабого взаимодействия ионов. На основании этих расчетов, проведенных методом FG-матриц в аппроксимации Класена, было показано, что наилучшему соответствию наблюдаемого и расчетного спектров отвечает слабое взаимодействие ионов.

Таким образом, при интерпретации колебательного спектра молекулы $XeF_2 \cdot SbF_5$ структуру I следует рассматривать как наиболее достоверную. Структура III, как видно из таблицы III, не объясняет ни значения частот валентных Sb-F колебаний, ни значения частот валентного Xe-F колебания и поэтому может не приниматься во внимание.

Таблица IV, в которой приведены частоты валентного Xe-F колебания XeF^+ -катиона для соединений с различными анионами и частоты валентных Sb-F колебаний в SbF_6^- -анионе для соединений с различными катионами, также является хорошей иллюстрацией соответствия колебательного спектра соединения $XeF_2 \cdot SbF_5$ структуре I. Кроме того, в рамках ионной модели молекулы $XeF_2 \cdot SbF_5$ находит объяснение значительное, до 2,4 Å, увеличение длины Xe-F⁽¹⁾ связи и уменьшение, до 1,8 Å, длины Xe-F⁽²⁾ связи по сравнению с длиной 2,0 Å [15] Xe-F связи в молекуле XeF_2 .

Таблица IV

Частоты SbF_6^- -аниона в соединениях с различными катионами и частоты XeF^+ -катиона в соединениях с различными анионами

Частота валентного Xe-F колебания в XeF^+ -катионе для соединений с различными анионами

Частота валентных Sb-F колебаний в SbF_6^- -анионе для соединений с различными катионами

Анион	Частота ^{х)} (см ⁻¹)	Литература	Катион	Частота (см ⁻¹)				Литература
				ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
RuF_6^-	604 599(кр)	8	SF_3^+	645(кр)	568(кр)	660(ик)	690(ик)	I7
PtF_6^-	609 602(кр)	8	SeF_3^+	645(кр)	550(кр)	660(ик)		I7
JrF_6^-	608 602(кр)	8	TeF_3^+	659(кр)	567(кр)	660(ик)	696(ик)	I7
$Ru_2F_{11}^-$	604 598(кр)	8	K^+	645(кр)	572(кр)	660(ик)		I7
$Jr_2F_{11}^-$	612 601(кр)	8	Li^+	668(кр)	558(кр)			I8
$Sb_2F_{11}^-$	621(кр)	8	N^+	656(ик)	516(ик)	673(ик)	704(ик)	I9
			NF^+			666(ик)	698(ик)	I9
			VO_2^+			678(ик)		20
			TlO_2^{++}			675(ик)		20
SbF_6^-	617(кр) 615(ик)		XeF^+	655(ик) 652(кр)	520(кр)	685(ик) 672(кр)	710(ик)	

х) В скобках указано, в каком спектре наблюдались частоты:
(кр) - спектр комбинационного рассеяния,
(ик) - инфракрасный спектр.

Однако следует заметить, что хотя структура I является наиболее достоверной и удобной для описания молекулы $XeF_2 \cdot SbF_5$, ее следует рассматривать лишь как приближение к реальной структуре. Так, в рамках ионной модели не находит объяснения нарушение правила отбора, выразившееся в проявлении частот производных от ν_1, ν_2, ν_5 и $\nu_4 \cdot SbF_6^-$ -аниона, как в спектрах комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре, а также наличие частот в области 440 и 490 см^{-1} (см. таблицу II) в спектрах всех соединений дифторида ксенона с акцепторами ионов фтора.

Нарушение правил отбора для спектра соединения $XeF_2 \cdot J r F_5$ обсуждалось [8] и было объяснено понижением симметрии октаэдра MF_6^- до C_3 за счет приближения XeF^+ -катиона на достаточное для этого расстояние к $J r F_5^-$ -аниону. Что касается частот $485, 476$ и $440, 439 \text{ см}^{-1}$, то они если и не являются производными от симметричного колебания $F^{(2)}XeF^{(5)}$ системы (см. таблицу III, спектр, отвечающий структуре II), то по крайней мере указывают на заметное взаимодействие колебаний XeF^+ -катиона и SbF_6^- -аниона. Косвенным подтверждением обоснованности такого предположения является проявление в этой области спектра частот колебаний мостиковых $M-F-M$ связей ($M = Sb; Nb$) в полимеризованных в конденсированной фазе пентафторидных и димерных комплексных анионах $M_2F_{11}^-$ [20, 8, 14].

Частота 270 см^{-1} (см. таблицу I A), выше не рассмотренная, по аналогии со спектрами соединений $K SbF_6$ (279 см^{-1}) и $Zr SbF_6$ (294 см^{-1}) может быть отнесена к деформационному колебанию ν_5 SbF_6^- -аниона.

В заключение следует заметить, что разделение колебаний на валентные и деформационные носит условный характер и подразумевает лишь преимущественный вклад того или иного типа смещения атомов в молекуле.

Учитывая все выше сказанное, можно провести отнесение частот, наблюдаемых в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot SbF_5$ в рамках ионной модели, как показано в таблице V. Соединение $XeF_2 \cdot SbF_5$ может быть интерпретировано как ксенон (II) монофторид гексафтороантимонат (V) ($XeF^+ SbF_6^-$).

Таблица V

Колебательные частоты ксенон (II) монофторид гексафтороантимоната (V)



Частота (см^{-1})	Отнесение	Примечание
710(ик)	√ $Sb-F$ валентное	производная от ν_4 октаэдра
695(ик) 672(кр)	√ $Sb-F$ валентное	производная от ν_3 октаэдра
655(ик) 652(кр)	√ $Sb-F$ валентное	производная от ν_1 октаэдра
615(ик) 617(кр)	√ $Xe-F$ валентное	валентное колебание XeF^+ -катиона
485(ик) 476(кр)	√ $Xe-F-Sb$ мостиковое	
440(ик) 439(кр)	√ $Xe-F-Sb$ мостиковое	
270(кр)	√ $Sb-F$ деформационное	производная от ν_5 октаэдра
520(кр)	√ $Sb-F$ валентное	производная от ν_2 октаэдра

Б. $XeF_2 \cdot 2SbF_5$

Интерпретация колебательного спектра соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ по аналогии с колебательным спектром соединения $XeF^+ SbF_6^-$ может быть проведена в рамках ионной модели. Однако из-за сложности молекулы не удается провести столь же определенного отнесения частот, как в случае молекулы $XeF^+ SbF_6^-$.

Очевидно, что составу $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ могут отвечать две ионные формулы:

$Xe^{2+}(SbF_6)_2^-$ (I) и $XeF^+Sb_2F_{11}^-$ (II). Предпочтение, однако, следует отдать формуле (II), поскольку в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ присутствует (см. таблицу II) частота $620(\text{ик}); 616(\text{кр}) \text{ см}^{-1}$ характерная, как было показано выше, для валентного колебания XeF^+ -катиона. Кроме того, проведенные Пикоком [6] рентгено-структурные исследования этого соединения показали наличие в нем XeF^- и $Sb_2F_{11}^-$ групп.

Как видно из таблицы II Б и рис. 5. в колебательном спектре соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ присутствуют интенсивные полосы в области $650+710 \text{ см}^{-1}$, которые по своему положению в спектре и интенсивности могут быть отнесены к валентным $Sb-F$ колебаниям димерного

$Sb_2F_{11}^-$ -аниона. Подтверждением такого вывода может служить наличие полос в этой области в спектрах соединений $Cs^+Sb_2F_{11}^-$ ($690, 653 \text{ см}^{-1}$) [8] и $VO_2^+Sb_2F_{11}^-$ ($705, 685 \text{ см}^{-1}$) [20].

Полоса при 488 см^{-1} и уступ при 460 см^{-1} (см. рис. 5), возможно, принадлежат мостиковым $Xe-F-Sb$ колебаниям.

Полосы в районе $530+540 \text{ см}^{-1}$ могут принадлежать валентному $Sb-F$ колебанию, однако в отличие от колебательного спектра соединения $XeF_2 \cdot SbF_5$ они обладают существенно более высокой интенсивностью и проявляются как в спектре комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре. Вполне разумно предположить, что эти частоты относятся к $Sb-F-Sb$ мостиковому колебанию, поскольку именно в этой области лежат колебания $M-F-M$ мостиковых связей ($Sb_2F_{11}^-$: 523 см^{-1} [8]; Nb_4F_{20} : 514 см^{-1} ; $Jr_2F_{11}^-$: 527 см^{-1} [8]; $(SbF_5)_n$: 489 см^{-1} [14]).

В таблице VI приведено ориентировочное отнесение частот колебательного спектра соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$, которое связано с представлением о нем как о спектре ксенон (II) монофторид- μ -фторо-бис / гексафтороантимоната (Y) / ($XeF^+Sb_2F_{11}^-$).

Таблица VI

Колебательные частоты ксенон (II) монофторид- μ -фторо-бис / гексафтороантимоната (Y) / ($XeF^+Sb_2F_{11}^-$)

Частота (см^{-1})	Отнесение	Примечание
710(ик)	✓ $Sb-F$ валентное	Колебание атомов фтора в эквивалентной плоскости октаэдра 705 см^{-1} [20]
695(ик) 688(кр) 683(кр)	✓ $Sb-F$ валентное	Колебание атомов фтора в оксиальной плоскости октаэдра 685 см^{-1} [20], возможно, производная от ν_3
655(ик) 649(кр)	✓ $Sb-F$ валентное	
620(ик) 616(кр)	✓ $Xe-F$ валентное	Возможно, производная от ν_4
540(ик) 526(кр)	✓ $Sb-F-Sb$ мостиковое	
529(ик)	✓ $Xe-F-Sb$ мостиковое	Валентное колебание XeF^+ -катиона
488(ик)		
460(ик)		

В заключение следует заметить, что полученный нами колебательный спектр соединения $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ хорошо согласуется со спектром комбинационного рассеяния этого соединения, приведенным в работе [8] ($529, 621, 654, 693 \text{ см}^{-1}$).

в. $2XeF_2 \cdot SbF_5$

На основании данных рентгеноструктурного исследования соединения $2XeF_2 \cdot AsF_5$ [7] было установлено, что в молекуле этого соединения присутствуют $Xe_2F_3^+$ и AsF_6^- группы. В связи с этим очевидно, что составу соединения $2XeF_2 \cdot SbF_5$ могут отвечать две ионные формулы: $Xe_2F_3^+SbF_6^-$ и $(XeF^+)_2 \cdot SbF_7^{2-}$. Однако формула, содержащая катион $Xe_2F_3^+$, кажется более вероятной, так как пентафториды мышьяка и сурьмы имеют подобные свойства, а проявление сурьмой координационного числа 7 при взаимодействии пентафторида сурьмы с неметаллическими донорами ионов фтора не является характерным.

В таблице УП приведены частоты, типичные для катионов XeF^+ и $Xe_2F_3^+$ в соединениях дифторида ксенона с пентафторидами платиновых металлов и пентафторидом мышьяка, полученные Барглеттом и Сладким [8]. В последней графе таблицы приведены частоты, лежащие в области $Xe-F$ колебаний, полученные нами в спектре комбинационного рассеяния и инфракрасном спектре соединения $2XeF_2 \cdot SbF_5$. Как видно из таблицы УП, в ИР-спектре соединения $2XeF_2 \cdot SbF_5$ присутствует дублет 591; 579 cm^{-1} и одиночная полоса 157 cm^{-1} , хорошо согласующиеся с частотами XeF^+ -катиона. Таким образом, как и следовало ожидать, в соединении $2XeF_2 \cdot SbF_5$ присутствует $Xe_2F_3^+$, а не XeF^+ -катион.

Заслуживает особого внимания обсуждение колебательного спектра $Xe_2F_3^+$ -катиона. Частоты, лежащие в области колебаний SbF_6^- -аниона, нами уже обсуждались, и их описание было проведено для случая соединения $XeF_2 \cdot SbF_5$.

Таблица УП

Частоты колебаний, характерные для XeF^+ и $Xe_2F_3^+$ -катионов
в соединениях с различными анионами

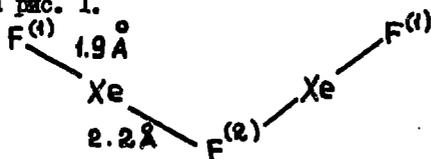
Катион	Анион	Частота (cm^{-1})			
XeF^+	RuF_6^-	604(кр)	599(кр)		
	PtF_6^-	609(кр)	602(кр)		
	JrF_6^-	608(кр)	622(кр)		
$Xe_2F_3^+$	AsF_6^-	600(кр)	588(кр)	164(кр)	
	RuF_6^-	593(кр)	579(кр)	171(кр)	159(кр)
	JrF_6^-	592(кр)	578(кр)	160(кр)	154(кр)
	OsF_6^-	593(кр)	582(кр)	169(кр)	161(кр)
$2XeF_2 \cdot SbF_5$		617(ик)	584(ик)	572(ик)	
			591(кр)	579(кр)	
					157(кр)

Исключая из колебательного спектра соединения $2XeF_2 \cdot SbF_5$ частоты, характерные для SbF_6^- -аниона, получим следующий набор частот колебаний $Xe_2F_3^+$ -катиона:

$$617 \text{ см}^{-1}; \quad \begin{matrix} 584(591) \\ 572(579) \end{matrix} \text{ см}^{-1}; \quad 440 \text{ см}^{-1}; \quad (157) \text{ см}^{-1};$$

(частоты, наблюдаемые в спектре комбинационного рассеяния, указаны в скобках). Частота в области 160 cm^{-1} на основании ее положения в спектре и интенсивности ранее уже была отнесена [8] к деформационному колебанию плоского V-образного $Xe_2F_3^+$ -катиона. Эта частота может принадлежать и колебаниям кристаллической решетки, однако проявление этой полосы только в спектрах соединений, содержащих $Xe_2F_3^+$ -катион, делает более вероятным отнесение ее к деформационному колебанию $Xe_2F_3^+$ -катиона. Отнесение интенсив-

ного дублета 590, 570 см^{-1} и одиночных полос 617 и 440 см^{-1} может быть сделано, исходя из того, что Xe_2F_3^+ -катион представляет собой слабосвязанный ионно-молекулярный ассоциат XeF^+ -катиона и линейной несимметричной молекулы $\text{F}^{(1)}\text{XeF}^{(2)}$. Такое предположение основывается на структуре Xe_2F_3^+ -катиона, приведенной в работе [7] и показанной на рис. 1.



Действительно, в этом случае дублет и одиночную полосу 440 см^{-1} можно отнести к симметричному и антисимметричному колебаниям $\text{F}^{(1)}\text{XeF}^{(2)}$ системы, а полосу 617 см^{-1} - к валентному колебанию XeF^+ -катиона. Полоса 440 см^{-1} не может быть аналогичной по своей природе полосе при 450+460 см^{-1} , наблюдаемой в виде уступа в спектрах соединений $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, поскольку обладает существенно более высокой интенсивностью и сама имеет уступ (см. рис. 6).

Таким образом, на основании данных исследования колебательных спектров соединения $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ следует рассматривать как диксенон (II) трифторид гексафтороантимоната (У) ($\text{Xe}_2\text{F}_3^+ \text{SbF}_6^-$). Частоты, наблюдаемые в спектре $\text{Xe}_2\text{F}_3^+ \text{SbF}_6^-$, можно отнести, как показано в таблице УШ.

Таблица УШ

Колебательные частоты диксенон (II) трифторид гексафтороантимоната (У)
($\text{Xe}_2\text{F}_3^+ \text{SbF}_6^-$)

Частота (см^{-1})	Отнесение	Примечание
690(ик)	√ $\text{Sb}-\text{F}$ валентное	производная от $\sqrt{3}$ октаэдра
655(ик) 646(кр)	√ $\text{Sb}-\text{F}$ валентное	производная от $\sqrt{4}$ октаэдра
617(ик)	√ $\text{Xe}-\text{F}$ валентное	производная от валентного колебания XeF^+ -катиона
584(ик) 591(кр)	√ $\text{Xe}-\text{F}$ валентное	производная от $\sqrt{3}$ линейной несимметричной $\text{F}^{(1)}\text{XeF}^{(2)}$ молекулы
572(ик) 579(кр)	√ $\text{Xe}-\text{F}-\text{Sb}$ мостиковое	
498(ик)	√ $\text{Xe}-\text{F}$ валентное	производная от $\sqrt{4}$ линейной несимметричной $\text{F}^{(1)}\text{XeF}^{(2)}$ молекулы
440(ик)	√ $\text{Sb}-\text{F}$ валентное	производная от $\sqrt{5}$ октаэдра
283(кр)	√ деформационное	
157(кр)	√ Xe_2F_3^+ деформационное	

Г. $2\text{XeF}_2 \cdot 3\text{SbF}_5$

Колебательный спектр соединения $2\text{XeF}_2 \cdot 3\text{SbF}_5$ так же, как и для всех предыдущих случаев, удобно интерпретировать в рамках ионной модели. Действительно, составу соединения $2\text{XeF}_2 \cdot 3\text{SbF}_5$ можно приписать две совершенно равновероятные ионные формулы:



На существование аниона $Sb_3F_{16}^-$ в соединении $Br_2^+Sb_3F_{16}^-$ указывалось в работе [21]. Формула II отвечает молекулярному аддукту соединений $XeF^+SbF_6^-$ и $XeF^+Sb_2F_{11}^-$.

Очевидно, что в случае справедливости формулы I в колебательном спектре соединения $2XeF_2 \cdot 3SbF_5$ должны присутствовать характерные полосы $Xe_2F_3^+$ -катиона. Колебательный спектр, отвечающий формуле II, должен характеризоваться отсутствием интенсивного дублета в районе $570+590\text{ см}^{-1}$ и наличием одиночной полосы в области $610+620\text{ см}^{-1}$, что и наблюдается, как видно из таблицы II, в полученном спектре соединения $2XeF_2 \cdot 3SbF_5$.

В связи с тем что соединение $2XeF_2 \cdot 3SbF_5$ представляет собой молекулярный аддукт соединений $XeF^+SbF_6^-$ и $XeF^+Sb_2F_{11}^-$, нет смысла рассматривать отнесение полос его колебательного спектра, поскольку оно аналогично отнесению, приведенному в таблицах У и VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards A.J., Holloway J.H., Peacock R.D., Proc. Chem., 275 (1963).
2. Meinert H., Rüdiger S., Z. Chem., 9, 71 (1969).
3. Легасов В.А., Прусаков В.Н., Чайванов Б.Б., ЖФХ, 42, 1167 (1968).
4. Holloway J.H., Knowles J.G., J. Chem. Soc., A, 756 (1969).
5. Binenboy J., Selig H., Shamir J., J. inorg. nucl. Chem., 30, 2863 (1968).
6. McRae V.M., Peacock R.D., Russell D.R., Chem. Comm., 62 (1969).
7. Stadky F.O., Bulliner P.A., Bartlett N., Chem. Comm., 1048 (1968).
8. Stadky F.O., Bulliner P.A., Bartlett N., J. Chem. Soc., A, 2179 (1969).
9. Николаев Н.С., Суховеров В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. "Химия галогидных соединений фтора". Изд. "Наука", М., 1968.
10. Чайванов Б.Б., Легасов В.А., Прусаков В.Н., Соколов В.Б. Доклад на II Всесоюзном симпозиуме по неорганическим фторидам". Москва, февраль 1970 г.
11. Hoffman C.J., Holden B.E., Jolly W.Z., J. Phys. Chem., 62, 364 (1958).
12. Commeyras A., Oiah G.A., J. Am. Chem. Soc., 91 (11) 2929 (1969).
13. Glaassen H.H., J. Chem. Phys., 30, 968 (1959).
14. Beattie J.R., Livingston K.M.S., Ozin G.A., Reynolds D.J., J. Chem. Soc., A, 958 (1969).
15. Levy H.A., Agron P.A., J. Am. Chem. Soc., 85, 241 (1963).
16. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М., 1952.
17. Evans J.A., Long D.A., J. Chem. Soc. A, 1688 (1968).
18. Begun G.M., Rutenberg A.C., J. inorg. Chem., 6, 2212 (1967).
19. Ruff J.K., J. inorg. Chem., 5, 1791 (1966).
20. Weidlein J., Dehnicke K., Z. anorg. Chem., 384, 285 (1966).
21. Edwards A.J., Jones G.R., Stills R., J.C., Chem. Comm., 1527 (1968).