

С. П. ГАБУДА, член-корреспондент АН СССР Ю. В. ГАГАРИНСКИЙ

УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО HF
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ Я.М.Р.

Твердый HF кристаллизуется в ромбической системе. Рентгеноструктурное исследование ⁽¹⁾ приводит к пространственной группе D_{2h}^{17} — $Vmtb$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, параметры которой $a = 3,42$; $b = 4,32$ Å; $c = 5,41$ Å. Атомы фтора образуют зигзагообразные ленты, вытянутые вдоль (010), причем плоскости лент параллельны (100). Кратчайшие расстояния F—F составляют $(2,49 \pm 0,01)$ Å, угол F—F—F равен $120^\circ 41'$. Положение атомов водорода в структуре HF не установлено, однако можно считать практически несомненным, что они располагаются на линиях F—H...F с образованием сильных водород-

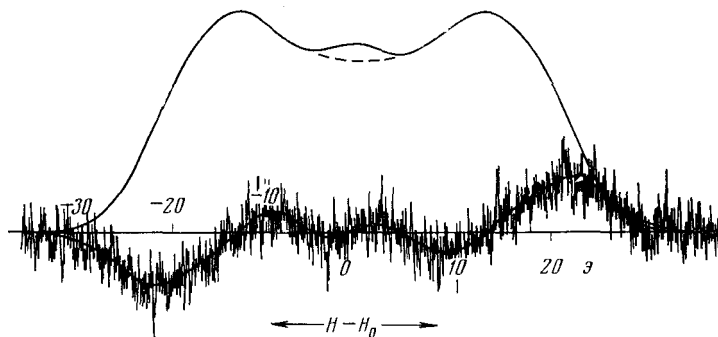


Рис. 1. Спектр я.м.р. F^{19} в твердом HF при -140°C , $H_0 = 23,5$ кэ, $H_{\text{мод}} = 4$ э

ных связей. В работе ⁽¹⁾ высказано предположение, что протоны располагаются посредине водородных связей в соответствии с установленной пространственной группой HF. С другой стороны, если исходить из эмпирического правила Пиментела и Мак Клеллана ⁽²⁾ при длине связи F—H...F, равной 2,49 Å, то расстояние H—F должно составлять примерно 1,03 Å, т. е. связь должна быть асимметричной. В последнем случае пространственная группа твердого HF ⁽¹⁾ должна подлежать уточнению.

Для определения положения протонов мы воспользовались данными ядерного магнитного резонанса (я.м.р.). С этой целью были сняты спектры я.м.р. F^{19} поликристаллического HF (спектрометр JNM-4H-100, частота 94 мГц) при температурах от -140°C до близкой к плавлению (-90°C). Исследованные образцы были получены замораживанием безводного дважды перегнанного HF в полиэтиленовой ампуле.

Полученные спектры (рис. 1) представляют дублеты *, характерные для относительно изолированных двухспиновых систем ⁽³⁾. Этот факт позволяет уже на данном этапе исключить возможность локализации протонов на середине H-связей, поскольку хорошо разрешенный дублет может

* Наличие небольшого центрального пика следует отнести за счет наложения на основной спектр дополнительной линии от присутствующей в образце фторсодержащей примеси. По величине площади выше пунктирной линии на восстановленном спектре можно заключить, что содержание этой примеси не превышает 1,5%.

быть получен лишь при условии, когда F^{19} и H^1 образуют относительно изолированные пары и расстояние от фтора до двух ближайших протонов различается по меньшей мере в $\sqrt[3]{2}$ раз.

Для более точного определения положения протонов был проведен детальный анализ полученных спектров я.м.р. F^{19} с использованием результатов теоретического рассмотрения спектров я.м.р. двухспиновых систем (³, ⁴).

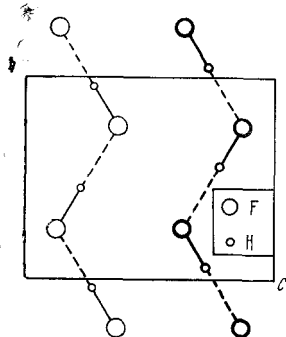


Рис. 2. Проекция структуры твердого HF на плоскость (100)

Второй момент спектра (средний квадрат полуширины линий поглощения) и двухспиновой системы складывается из вкладов внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий (³):

$$S_2 = \frac{1}{5} \alpha^2 + \beta^2.$$

Здесь $\alpha = \mu_H r^{-3} (H - F)$, где $\mu_H = 1,41 \cdot 10^{-23}$ эрг/гс — магнитный момент протона, а $r(H - F)$ — расстояние от атома фтора до ближайшего протона. Величина β определяется суммарным взаимодействием фтора с остальными (кроме ближайшего) протонами и другими ядрами F^{19} .

Для нахождения величин α и β численным интегрированием экспериментальных спектров (четырех) было определено значение $S_2 = (184 \pm 9)$ э², а исходя из формы спектра (рис. 1) на основе (4) — отношение $\beta/\alpha = 0,37 \pm 0,03$. Отсюда

$$\alpha = (14,0 \pm 1,5) \text{ э}, \quad \beta = (5,0 \pm 0,5) \text{ э}.$$

Приблизленно значение α можно определить также из величины дублетного расщепления спектра $\Delta H = 2\alpha$. Однако из-за асимметрии компонент дублета определенное таким способом значение α имеет невысокую надежность и может служить скорее для качественного анализа.

Величина α дает экспериментальное значение

$$r'(H-F) = (1,01 \pm 0,03) \text{ Å};$$

учет нулевых колебаний

молекул HF (⁵, ⁶) приводит к уточненному значению

$$r(H-F) = (0,95 \pm 0,03) \text{ Å},$$

что несколько ниже ожидаемого значения по (²), но больше расстояния $H - F$ в газообразном HF.

В величину β основной вклад дает взаимодействие ядра F^{19} с более далеким протоном на связях $\dots F - H \dots F - H \dots$, причем из-за фиксации величины внутримолекулярного расстояния $r(H-F)$ β фактически определяется углом между векторами $F-H$ и $F-F$ в связи $F-H \dots F$. Расчет по формуле Ван-Флека (⁷) дает, что наблюдаемому значению β соответствует точное расположение протона на линии H -связи; приводимой средней квадратичной ошибке определяемой величины β соответствует отклонение вектора $F-H$ от направления $F-F$ на угол до 20° .

Полученных данных достаточно для определения координат протонов и уточнения пространственной группы твердого HF. Вследствие несиммет-

Таблица 1

Координаты атомов в структуре твердого HF
(пр. гр. $D_{2h}^{16} - Pmnb$)
 $a = 3,42 \text{ Å}$, $b = 4,32 \text{ Å}$, $c = 5,41 \text{ Å}$

Атом	Положение	y/b	z/c	Примечание
F	(c)	0,250	0,135	По данным (¹)
H	(c)	0,447	0,226	По данным я. м. р

ричного положения протона на Н-связях плоскость симметрии типа m , перпендикулярная оси (010), должна быть заменена плоскостью скользящего отражения типа n , остальные элементы симметрии структуры (¹), как легко видеть, остаются неизменными. Таким образом, уточненная пространственная группа твердого HF, учитывающая положение атомов водорода, является группой № 62 международных таблиц рентгеновской кристаллографии $D_{2h}^{16} - Pmnb$. Атомы F и H располагаются в четырехкратных позициях типа (c): $(\frac{1}{4}, y, z)$, $(\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$, $(\frac{3}{4}, y, z)$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$. Рассчитанные координаты атомов приведены в табл. 1, общий вид структуры на рис. 2.

Авторы выражают свою признательность Л. М. Авхутскому за помощь при съемке спектров.

Институт химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
22 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Atoji, W. H. Lipscomb, Acta crystallogr., **7**, 173 (1954). ² Д. К. Пиментел, О. Л. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1960. ³ G. F. Pake, J. Chem. Phys., **16**, 327 (1948). ⁴ B. Pedersen, Acta chem. scand., **22**, 444 (1968). ⁵ B. Pedersen, J. Chem. Phys., **41**, 122 (1964). ⁶ S. P. Habuda, Yu. V. Gagarinsky, Acta crystallogr., **27**, 1677 (1971). ⁷ J. H. Van Vleck, Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).