

Н. В. БЕЛОВ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

В 1893 г. появилась основная работа Вернера, которая ввела в науку с чисто химической точки зрения представления о координации, о различных координационных сферах — первой и второй. К 50-летнему юбилею этой работы мы имеем блестящее развитую стройную химическую картину строения, главным образом, 1-й сферы. 2-я сфера была долгое время лишь как бы придатком, необходимость которого диктовалась требованием электрохимического баланса. Малый успех учения о 2-й сфере явился следствием прежнего химического мировоззрения, в центре которого была дискретная нейтральная молекула с собственной и 1-й и 2-й сферой. Правда, уже в 1888 г. возникла и быстро завоевала признание теория Аррениуса, смысл которой заключался в отрицании дискретных двойных сфер в жидкой фазе-растворе, но еще целых 25 лет ионизованное состояние считалось особенностью жидкой фазы, переходя в которую, молекула твердого тела диссоциирует.

С 1913 г. (Лауз-Брэгг) ионная теория легла в основу и теории твердого тела. Результатом было быстрое установление законов и для 2-й сферы. Законы эти также оказались законами координации. Замечательно, что они были в значительной степени предусмотрены еще в 1897 г. гениальным самоучкой Барлоу. (Часто говорят о законах координации, как о законах Магнуса; это не совсем верно, так как Магнус имеет в виду почти исключительно дискретные молекулы или радикалы, т. е. лишь 1-ю сферу.) Поскольку 2-я сфера обща для всех катионов, ее законы оказались законами укладки в безграничном пространстве шаров различных диаметров, которые в свою очередь основываются на законах симметрии бесконечных расположений точек, выведенных в окончательной форме Шенфлисом и Федоровым в 1890—1891 гг.

Чрезвычайное упрощение понимания способов укладки достигается за счет имеющего место в большинстве случаев обстоятельства, что более крупные составляющие частицы укладываются по законам плотнейших упаковок, — законам весьма однообразным. Индивидуальные различия между отдельными объектами заключаются в количестве и качестве заселенных «дыр» в плотнейшей упаковке.

Концентрируя все внимание на этих заселенных «дырах» и рассматривая крупные шары лишь как неизменное окружение этих «дыр», мы придем чисто геометрически к координационным полиэдрям и представлениям о кристаллической структуре, как об упаковке этих полиэдров, носящих название паулинговских, по имени исследователя, особенно широко и удачно их использовавшего при построении новых структур.

На языке этих координационных полигонов, как на языке, наиболее соответствующем вернеровскому учению, и ведется в дальнейшем описание всех известных структур соединений элементов платиновой группы.

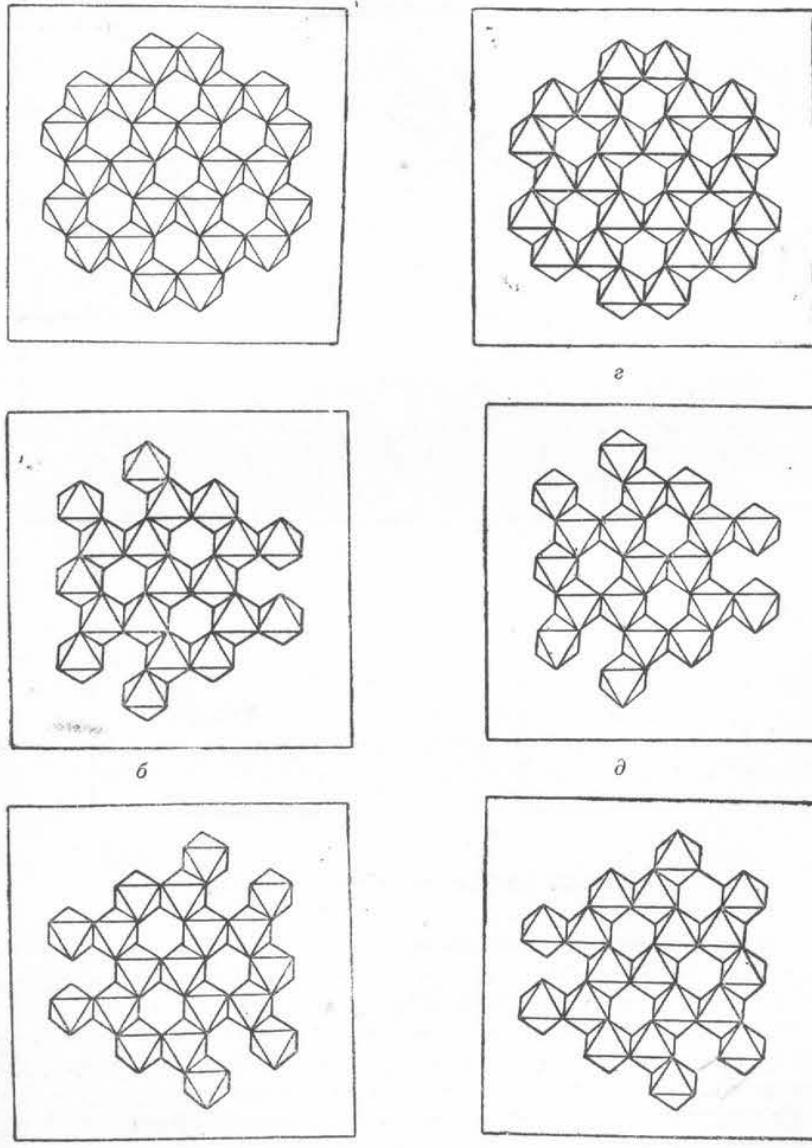
$\text{Rh}_2\text{O}_3$  — ТИП КОРУНДА  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ГЕМАТИТА  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Анионы ( $\text{O}^{2-}$ ) образуют плотнейшую гексагональную упаковку (несколько сжатую в вертикальном направлении), а именно, вместо идеального

$$\frac{c}{a} = 6 \sqrt{\frac{2}{3}} : 2 \frac{\sqrt{3}}{2} = 2\sqrt{2} = 2.828$$

мы имеем только 2.73.

Катионы в этой упаковке заполняют октаэдры, и, согласно формуле,  $\frac{2}{3}$  общего количества октаэдров по так называемому «корундовому» закону.



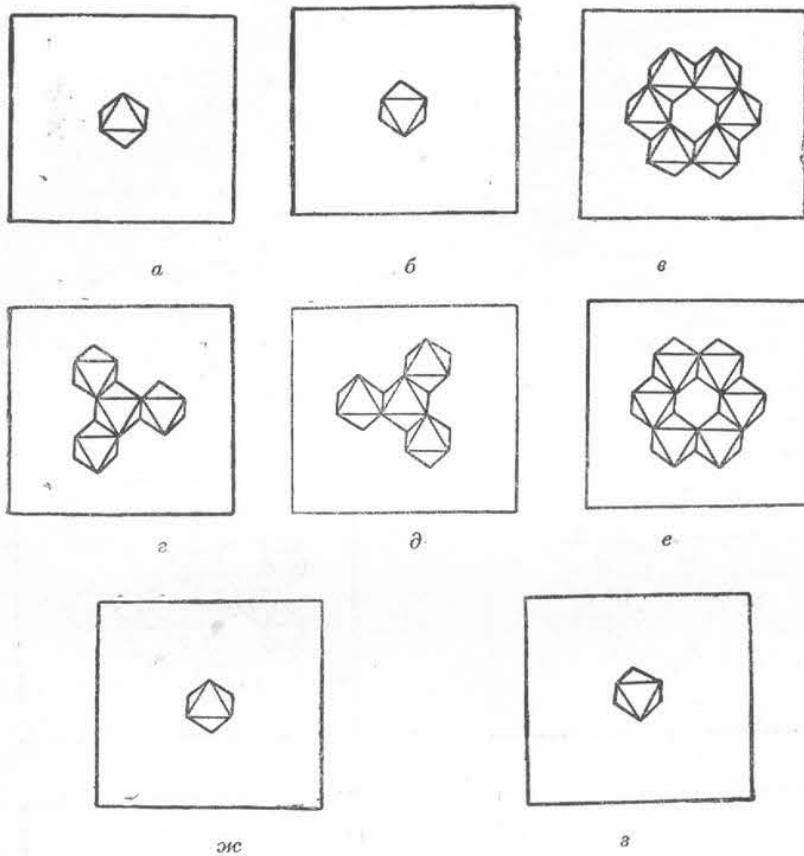
Фиг. 1. Шесть слоев структуры  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

Это значит, что в каждом горизонтальном «ряде» октаэдров чередуются два заселенных и один пустой, а при соединении полосок в лист (в двух измерениях) из октаэдров образуется «корундовый мотив» (фиг. 1). Заселенные

октаэдры шестиугольниками окружают пустой октаэдр. Каждый заселенный октаэдр участвует в трех кольцах. Легко видеть, что эти условия действительно отвечают двум заселенным на один пустой октаэдр.

Гексагональный закон упаковки наслаждает эти листы в вертикальном направлении октаэдр на октаэдр, причем и в вертикальном направлении в каждой колонке октаэдров чередуются два заселенных и один пустой.

Так как период повторяемости самой гексагональной упаковки — 2 слоя, а чередование двух заселенных и одного пустого требует трех слоев, то период повторяемости всей структуры в вертикальном направлении  $2 \times 3 = 6$  слоев.



Фиг. 2. Элементарная ячейка  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

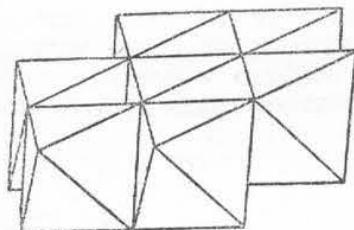
Высокой элементарной ячейке по правилу Брэгга соответствуют низкие формы кристаллов. В особенности это относится к гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , к которому наиболее близок должен быть  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

Геометрически обычно выделяют ромбоэдрическую элементарную ячейку, выраженную комплексом октаэдров, показанным на фиг. 2. Характерным мотивом структуры являются пары октаэдров в вершинах и в центре ячейки. Геометрическая элементарная ячейка, однако, имеет мало общего с природными особенностями. Хорошо образовавшиеся кристаллы гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , очевидно, наиболее близкого к  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , имеют псевдокубический вид (с углом  $85^{\circ}43'$  у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $86^{\circ}5'$  у  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ), отвечающий учетверенной (в ширину) ячейке, аналогично тому, что мы имеем в структуре кальцита  $\text{CaCO}_3$  — ромбоэдр спайности с 8 молекулами и ромбоэдр элементарный с 2 молекулами.

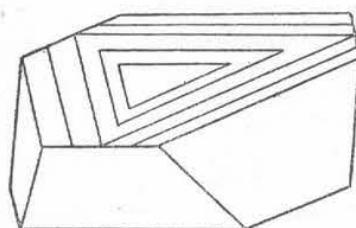
Для гематита габитус обычно лучше всего передается шестиугольником из 7 октаэдров, приведенным на фиг. 3. Получается низенький ромбоэдр с большими пинакоидальными плоскостями, весьма близкий к характерному кристаллу гематита (фиг. 4).

Характерная особенность таких 6-угольных табличек  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — штриховка в трех направлениях под углом  $120^\circ$  — вполне соответствует направлениям полосок октаэдров в «корундовом мотиве» поверхности гематита и, следовательно,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . По этим полоскам «приклеиваются» — срастаются с гематитом иглы линейчатых кристаллов рутила  $\text{TiO}_2$ . Для  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  это возможно с рутилоподобными  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  и др.

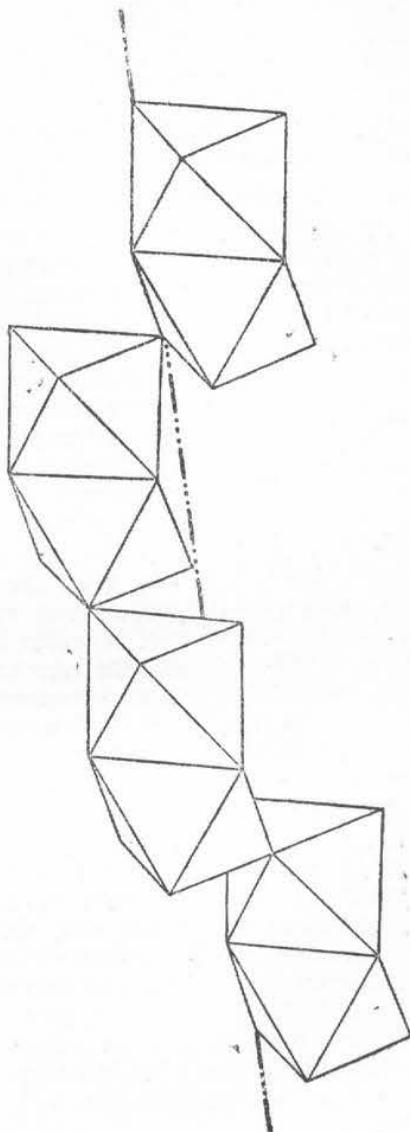
В «Strukturbericht» помещен рисунок элементарной ромбоэдрической ячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который служит прототипом для выполняемых модельными мастерскими пространственных моделей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этих моделях в каж-



Фиг. 3. Один слой октаэдров из структуры  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .



Фиг. 4. Таблитчатый кристалл  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  с тремя направлениями штриховки по базису.



Фиг. 5. Основной мотив структуры  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

дой вершине ромбоэдра и в его центре помещена «молекула»  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако такая молекула существует только геометрически. Это значит, что такие группы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют собой вейсенберговский «остров», но далее оказывается, что расстояния каждого из двух атомов Al до атомов O из соседних островов меньше, чем расстояние Al до O из той «собственной» тройки последних, которая расположена между Al, т. е. «остров» не будет «динадою».

Другими словами, нельзя в вершины (и в центр) ромбоэдра помещать «острова»  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Rh}_2\text{O}_3$ , но в вершинах следует изображать пары октаэдров (фиг. 5) и далее помнить, что в каждом из октаэдров пары атомов Rh отталкиваются от общей грани двух октаэдров и уходят к атомам O, не образующим общей грани.

Согласно правилу Паулинга все ребра общей грани сильно укорачиваются. Так, у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расстояние O—O в общей грани двух октаэдров равно  $f' = 2.49 \text{ \AA}$ , тогда как для прочих O—O мы имеем  $f'' = 3.02$ ,  $f''' = 2.61$ ,  $f'''' = 2.71$ . Для  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  цифры менее точны (за отсутствием точных параметров) и соответственно равны 2.6; 3.2; 2.8; 2.9  $\text{\AA}$ .

Пространственная группа  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - D_{3d}^6 = R\bar{3}c$  (ромбоэдрическая гологордия). Эта группа характеризуется комплексом тройных осей, проходящих через центр каждого октаэдра. На фиг. 6 они помечены  $\times$ ,  $\circ$ ,  $\Delta$ . Между собою оси все одинаковы, ибо хотя на плоском рисунке две из них проходят через заселенный, а одна — через пустой октаэдр, но положение последнего не отличается от заселенных, так как под и над пустым расположены заселенные октаэдры, а под одним из двух соседних заселенных октаэдров расположен пустой, и точно так же над вторым из той же пары.

Хотя в плоском рисунке заселенные октаэдры кажутся тождественными и резко отличающимися от пустого, это не совсем так. Верхняя грань одного из пары соседних обязательно является общей гранью для двух наслойенных друг на друга октаэдров, и потому эта треугольная грань резко сжата, тогда как верхняя грань соседнего заселенного и точно так же верхняя (и нижняя) грань пустого октаэдра сильно расширены.

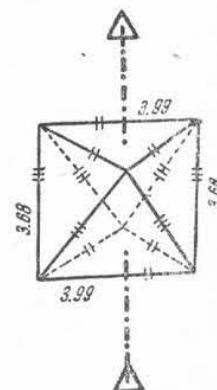
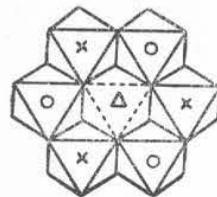
Фиг. 6. Три сорта октаэдров плоского слоя  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, в каждой плоскости находится три сорта октаэдров, могущих иметь различное материальное содержание. В  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  типа корунда-гематита эта тройка разделена на 2 заселенных одинаковыми катионами + 1 пустой; в кальците, наоборот, на 2 пустых + 1 заселенный, в многочисленных представителях группы ильменита  $\text{FeTiO}_3$  мы имеем 1 пустой октаэдр, 1 заселенный Fe и 1 заселенный Ti.

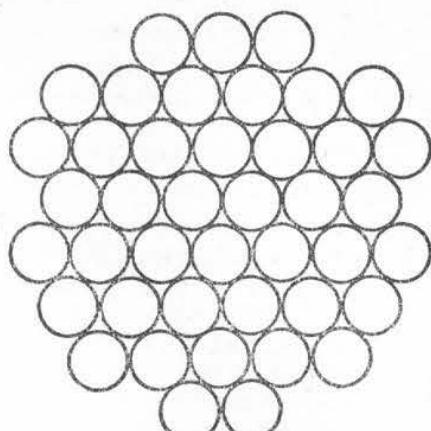
Группы из октаэдров трех сортов и стольких же сортов тройные оси, через них проходящие, связываются между собой тройными винтовыми осями, проходящими через вершины октаэдров по высотам тех пустых тетраэдров, которые остаются между октаэдрами плотнейшей гексагональной упаковки. Такая винтовая ось (их два сорта — левые и правые), а именно левая, показана в парах октаэдров на фиг. 5.

Так как тетраэдров в плотнейшей упаковке в 2 раза больше, чем октаэдров, то и винтовых осей в 2 раза больше, чем поворотных; левые оси соответствуют пустующим тетраэдрам, смотрящим в каком-либо слое вверх, а правые — смотрящим вниз.

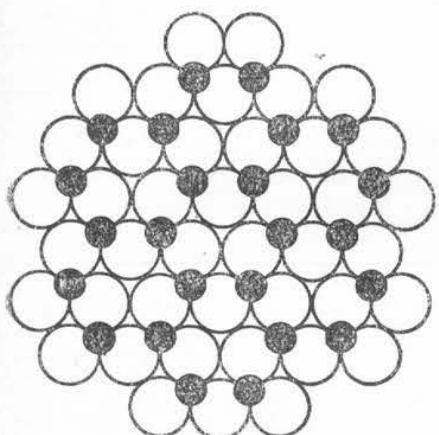
Координационное число Rh в отношении O равно 6. Координационный полиздр — октаэдр с симметрией  $C_3$ , т. е. деформированный так, что из его элементов симметрии сохранилась лишь одна тройная ось, притом полярная, т. е. без перпендикулярных к ней плоскостей симметрии, без центра симметрии и без двойных осей. Полярность выражается в том, что верхнее и нижнее основания каждого октаэдра хотя и правильные



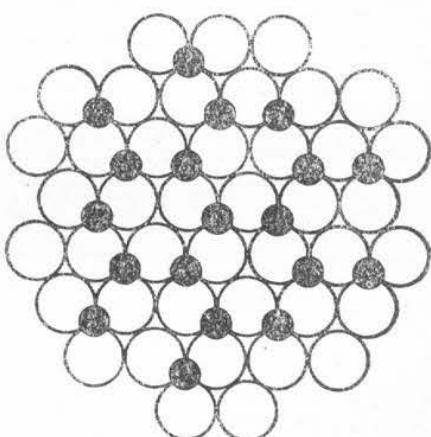
Фиг. 7. Координационный октаэдр родия в  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .



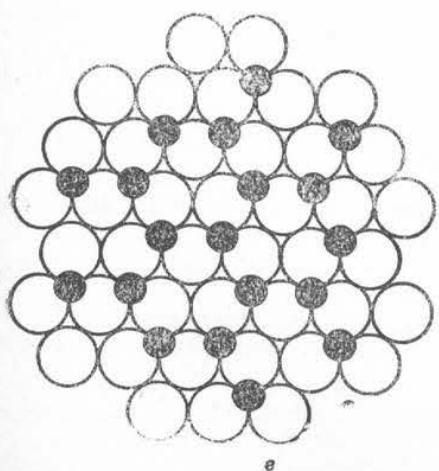
а



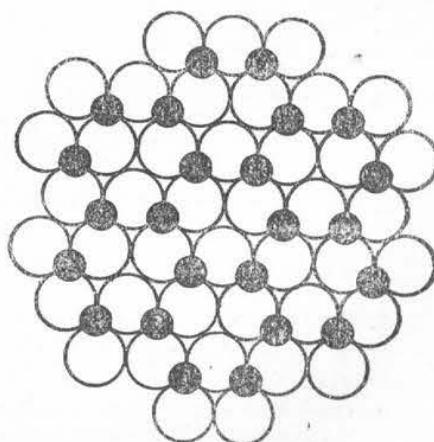
б



в



г



д

Фиг. 8. Пять последовательных кислородных слоев  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  с проложенными между ними катионами родия.

треугольники, но разных размеров, а именно, стороны их равны 2.6 и 3.2 Å. Наклонные расстояния O—O имеют промежуточные значения и поочередно равны то 2.8, то 2.9 Å. Меньшее значение, очевидно, соответствует соседству с заселенным октаэдром, большее — соседству с пустым (фиг. 7).

Центральный атом Rh, отталкиваясь от стенки, общей с другими Rh, отходит от центра октаэдра, располагаясь в 1.4 Å от меньшего основания и 0.8 Å — от большего. Для трех O меньшего основания расстояния Rh—O = 2.1 Å, для трех O большего основания Rh—O = 2.0 Å.

На фиг. 8 приведена схема (по слоям) укладки структуры  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из шаров двух диаметров.

Если брать ячейку с 8 молекулами и с углом ромбоэдра, близким к 90°, то можно говорить о структуре этого типа как о NaCl-подобной. Положения как Cl, так и Na в се заняты «молекулами»  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , правильнее, спаренными октаэдрами, но эти пары вытянуты параллельно одной тройной оси, т. е. все параллельны друг другу. Пары в положении Na являются зеркальным отражением пар в положении Cl.

Размеры элементарной ячейки и расстояния в аналогичных соединениях группы  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  — корунда приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Размеры ячейки							Расстояния	
	примитивная		NaCl-подобная квазикубическая		гексагональная			Ме — О	О — О
	<i>a</i>	$\alpha$	$a'$	$\alpha'$	$a''$	<i>c</i>	$c/a''$		
$\text{Rh}_2\text{O}_3$	5.47	55°40'	7.48	86°05'	5.105	13.84	2.710	2. 1; 2.00	2.6 ; 3.2 ; 2.8 ; 2.9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.12	55°17'	6.98	85°43'	4.745	12.93	2.726	1.93; 1.89	2.49; 3.02; 2.61; 2.71
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.42	55°17'	7.49	85°43'	5.035	13.72	2.726	2.06; 1.91	2.55; 3.31; 2.76; 2.93
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	5.33	55°09'	7.26	85°35'				2. 1; 1.90	2.60; 3.1 ; 2.7 ; 2.8
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	5.42	56°32'	7.46	86°53'			2.650	2. 1; 2.00	2.7 ; 3.2 ; 2.8 ; 2.9
$\text{V}_2\text{O}_3$	5.43	53°53'	7.33	84°22'			2.820	2. 1; 1.90	2.5 ; 3.1 ; 2.8 ; 2.9
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	5.28	55°35'	7.22	86°00'			2.720	2. 0; 1.90	2.5 ; 3.1 ; 2.7 ; 2.8
$\text{FeTiO}_3$	5.52	54°50'							
$\text{MgTiO}_3$	5.54	54°39'							
$\text{CdTiO}_3$	5.82	53°36'							
$\text{NiTiO}_3$	5.45	55°08'							
$\text{CaTiO}_3$	5.49	54°42'							
$\text{MnTiO}_3$	5.62	54°16'							
$\text{CaCO}_3$	6.36	46°06'							
$\text{NaNO}_3$	6.32	49°15'							

## ЛИТЕРАТУРА

 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 

- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze VII (1926) (по эксперим. данным Захариасена).

 $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

- Bragg W. H., Bragg W. L. X-rays and Crystal Structure, London, 1915. Русское издание, 1927.
- Bragg W. H. J. Chem. Soc. London, 121, 2766—2787 (1926).
- Pauling L., Hendricks S. B. J. Am. Chem. Soc., 47, 781—790 (1925).

## Прочие полуторные окислы

- Goldschmidt V. M., Barth T., Lund G. Geochem. Verteilungsgesetze, V (1925).
- Davey W. P. Phys. Rev. 21, 716 (1923).

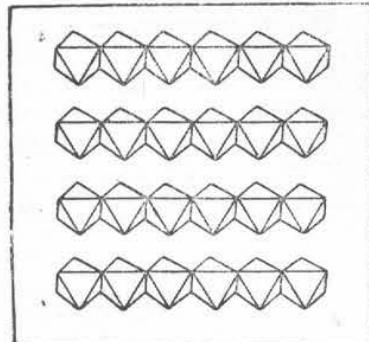
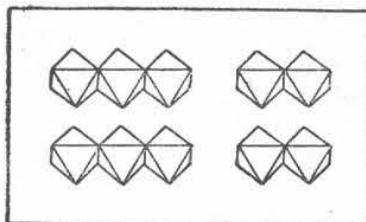
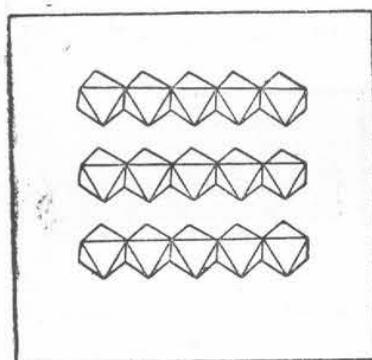
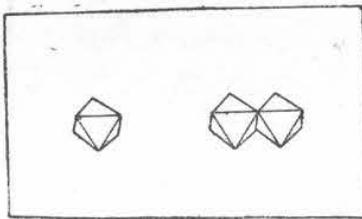
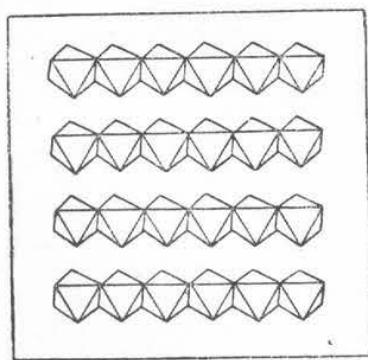
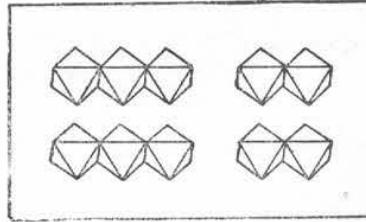
## Тип ильменита

- Barth T., Posnjak E. Z. Kristallogr. 88, 265, 271 (1934).

СТРУКТУРЫ:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PdF}_2$  — ТИП РУТИЛА  $\text{TiO}_2$ 

В первом приближении и этот структурный тип описывается, как плотнейшая гексагональная упаковка из анионов  $\text{O}^{2-}$ ( $\text{F}^{1-}$ ), в которой катионами заселена половина общего числа октаэдров.

В каждом горизонтальном слое полосы заселенных чередуются с полосами незаселенных (фиг. 9). В вертикальном направлении также на полосу заселенных ложится полоса пустых октаэдров и наоборот (в гексагональном

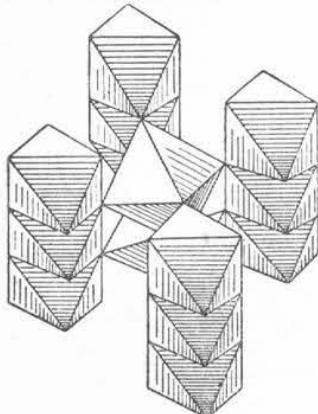
*a**a**b**b**c*Фиг. 9. Три слоя структуры  $\text{IrO}_2$ .*c*Фиг. 10. Элементарная и удвоенная ячейка  $\text{IrO}_2$ .

типе упаковки октаэдр обязательно ложится на октаэдр). Период повторяемости — две полосы, два слоя, что совпадает с периодом повторяемости гексагональной упаковки, т. е. размеры ячейки невелики. В направлении полос период равен всего одному октаэдру (фиг. 10). Фиг. 11 изображает уже 2 ячейки.

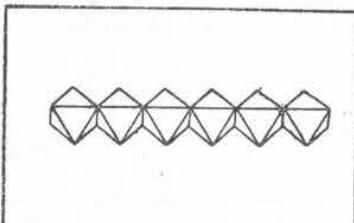
Согласно известному кристаллографическому правилу, короткости размежа элементарной ячейки соответствует вытянутость кристалла — удлиненный габитус в том же направлении. Это направление обычно принимается за вертикальную ось  $c$ , и тогда рутилоподобный кристалл изобразится фиг. 11.

При описании  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  было отмечено, что в кристаллах аналогичного  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переплетающиеся под углом  $120^\circ$  полосы октаэдров

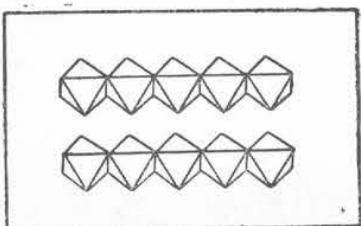
являются естественным местом прирастания игольчатых (из полос) кристаллов рутила  $\text{TiO}_2$ . Того же мы могли бы ожидать от кристаллов (игольчатых)  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  в отношении гексагональных пластин  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Чтобы иллюстрировать это, на фиг. 12 приведены 5 элементарных ячеек в несколько ином виде, особенно удобном для «прилипания».



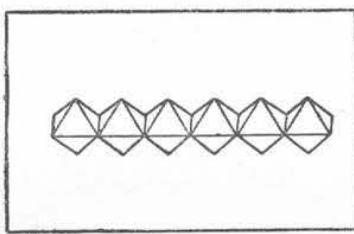
Фиг. 11. Структура  $\text{IrO}_2$  с вертикальной четверной осью.



*a*



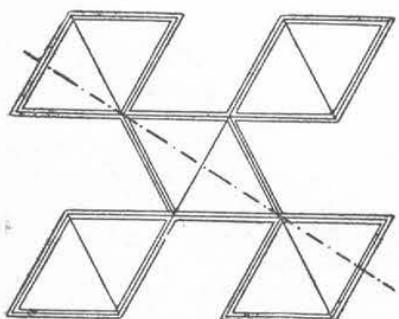
*b*



*c*

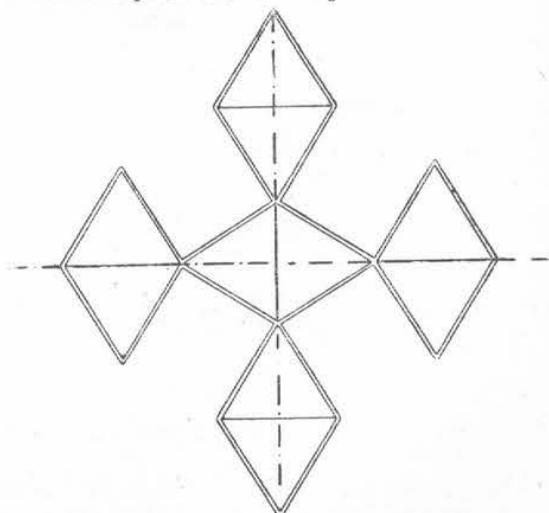
Фиг. 12. Вторая форма элементарной ячейки  $\text{IrO}_2$ .

На фиг. 13 приведен разрез структуры, взятый перпендикулярно выбранной только что оси  $c$ , если исходить из гексагональной упаковки октаэдров. Если



Фиг. 13.

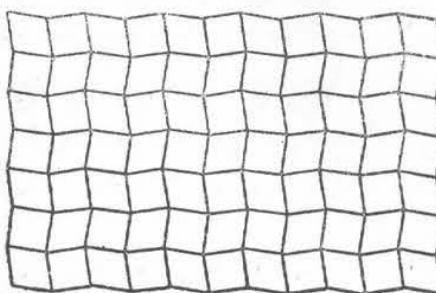
итти по стороне ромба в вершине ячейки, то короткая диагональ среднего ромба окажется продолжением стороны первого ромба и т. д.



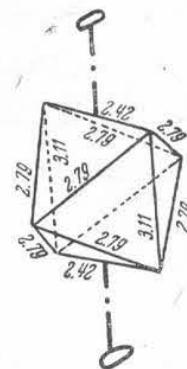
Фиг. 14. Квадратизация мотива  $\text{IrO}_2$ .

Особенность структуры рутила, а за ней  $\text{IrO}_2$  и др., в том, что эти структуры квадратизируются. Все октаэдры (в горизонтальной проекции — ромбы) так поворачиваются вокруг центра, что длинная диагональ одного ромба продолжается короткой диагональю другого и т. д. (фиг. 14 и 15) (фиг. 13-й близко отвечает структуре марказита  $\text{FeS}_2$ ).

Исходная структура была лишь ромбической, новая — строго квадратная. Легко видеть, что она квадратная не за счет квадратных элементов,



Фиг. 15. Основной квадратный мотив  $\text{IrO}_2$  (рутила) (в каждом ромбе отношение диагоналей  $1 : \sqrt{2} = 1 : 1.414$ ).



Фиг. 16. Координационный октаэдр ирида в  $\text{IrO}_2$ .

но за счет «квадратного комбинирования» ромбов в вершине ячейки и в ее центре. Если два таких ромба наложить друг на друга, получится квадратный (дитетрагональный) рисунок, отвечающий тому, что мы видим в макромире. В микромире элементы симметрии и два сорта ромбов расходятся по разным точкам элементарного квадрата ( $D_{4h}^{14} = P \frac{4}{m} nm$ ), в частности, через центр и вершины последнего проходят лишь двойные оси и только посреди между четырьмя (двумя парами) двойными осями идет винтовая ось  $4_2$ .

На координации вокруг  $\text{Ir}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ru}$  эта квадратизация не отражается, поскольку октаэдр остается октаэдром. Изменяется зато координация атома  $\text{O}^{2-}(\text{F}^-)$  в отношении себе подобных. В плотнейшей упаковке каждый атом  $\text{O}$  окружен двенадцатью себе подобными атомами. Здесь в результате указанного поворота один атом  $\text{O}$  из 12 соседних сильно отходит, и на то же расстояние приближается новый, 13-й атом, т. е. координация  $\text{O}$  в отношении себе подобных равна 11, а если учитывать 12-й и 13-й атомы, то — 13.

Обратившись к октаэдру вокруг  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ru}$ , увидим у него характерное изменение: согласно правилу Паулинга, сильно укорачиваются те два ребра, которые являются общими с верхним и нижним октаэдром. Четыре соответствующих расстояния  $\text{Me} - \text{O}$  возрастают, а два других (горизонтальные) укорачиваются (фиг. 16).

Координационное число  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pd}$  в отношении  $\text{O}$  или  $\text{F}$  равно 6.

Координационный полизеидр — это октаэдр, поставленный так, что вертикальной осью является двойная ось, четверная же ось располагается горизонтально и вырождается также в двойную ось.

Размеры элементарной ячейки и расстояния в аналогичных соединениях группы  $\text{IrO}_2$  — рутила (пространственная группа  $D_{4h}^{14} = P \frac{4}{m} nm$ , 2 молекулы в ячейке) приведены в табл. 2.

На фиг. 17 приведена (по этажам) структура типа рутила в шарах, чтобы сгладить впечатление о «каналах» внутри структуры, могущее создаться при неумеренном пользовании моделью из паулинговских октаэдров.

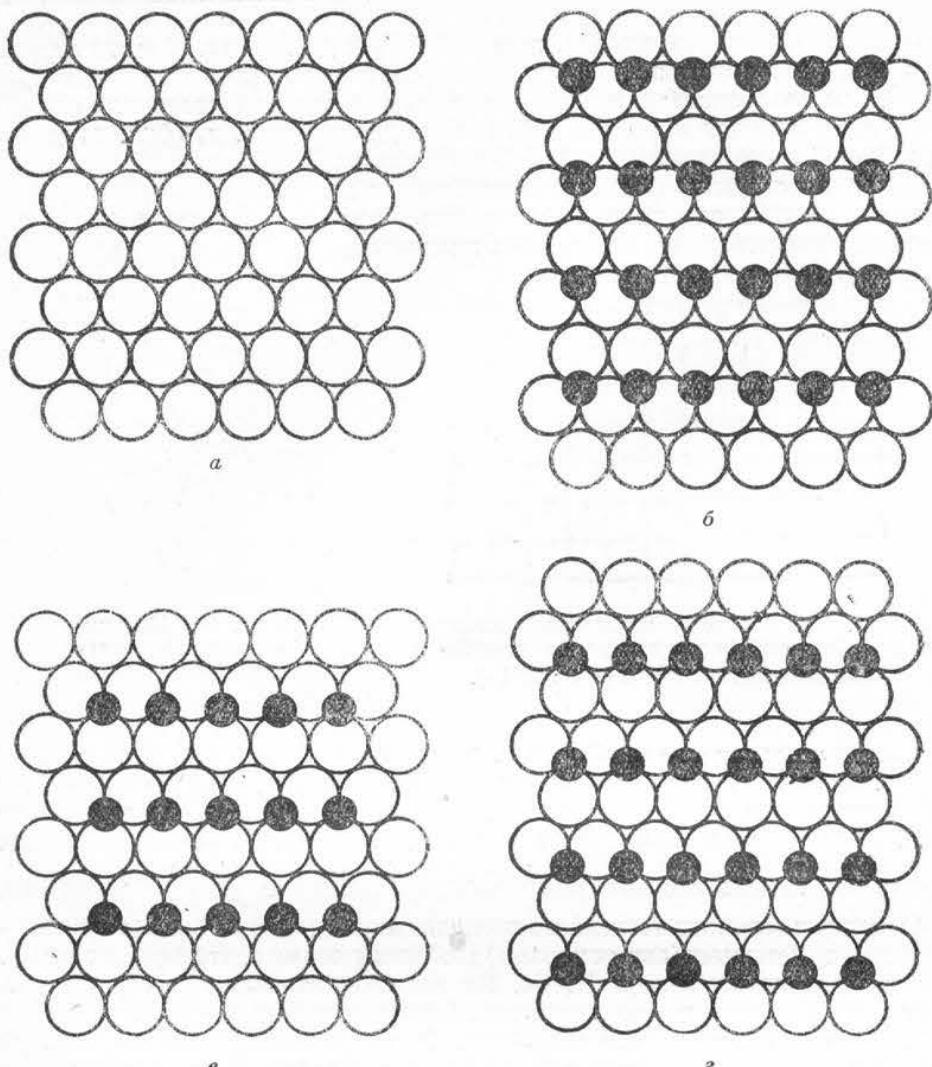
Фиг. 17. Кислородная упаковка  $\text{IgO}_2$  с проложенными катионами  $\text{Ig}$ .

Таблица 2

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния	
	$a$	$c$	$c/a$	$\text{Me} - \text{O}$	$\text{O} - \text{O}$
$\text{RuO}_2$ . . .	4.51	3.11	0.690	1.98	2.42; 2.79; 3.11; 3.41
$\text{OsO}_2$ . . .	4.51	3.19	0.710	1.99	2.39; 2.81; 3.10; 3.40
$\text{IrO}_2$ . . .	4.49	3.14	0.700	1.97	2.40; 2.79; 3.14; 3.39
$\text{PdF}_2$ . . .	4.29	3.38	0.685	2.25	
$\text{MgF}_2$ . . .	4.64	3.06	0.659	2.05; 1.96	2.47; 2.78; 3.06; 3.50
$\text{ZnF}_2$ . . .	4.72	3.14	0.665	2.10; 1.99	2.47; 2.90; 3.14; 3.56
$\text{MnF}_2$ . . .	4.87	3.30	0.678	2.11	2.66; 3.00; 3.30; 3.69
$\text{FeF}_2$ . . .	4.83	3.36	0.696	2.12	2.60; 2.99; 3.36; 3.65
$\text{CoF}_2$ . . .	4.70	3.19	0.679	2.09; 2.01	2.46; 2.90; 3.19; 3.54
$\text{NiF}_2$ . . .	4.71	3.11	0.660	2.06; 2.00	2.53; 2.88; 3.11; 3.56
$\text{TiO}_2$ . . .	4.58	2.95	0.644	2.01; 1.92	2.46; 2.78; 2.95; 3.46
$\text{SnO}_2$ . . .	4.72	3.17	0.672	2.07; 2.03	2.54; 2.90; 3.17; 3.56
$\text{PbO}_2$ . . .	4.96	3.39	0.683	2.16	2.69; 3.22; 3.39; 3.75
$\text{VO}_2$ . . .	4.54	2.88	0.634	1.93	2.57; 2.81; 2.88; 3.46
$\text{NbO}_2$ . . .	4.77	2.96	0.621	2.01	2.73; 2.83; 2.69; 3.64
$\text{TeO}_2$ . . .	4.79	3.77	0.787	2.22	2.34; 2.83; 3.77; 3.58
$\text{MoO}_2$ . . .	4.86	2.70	0.574	2.00	2.87; 2.83; 2.79; 3.72
$\text{WO}_2$ . . .	4.86	2.77	0.570	2.00	2.87; 2.82; 2.77; 3.72
$\text{MnO}_2$ . . .	4.40	2.87	0.652	1.89	2.55; 2.67; 2.87; 3.34
$\text{GeO}_2$ . . .	4.59	2.89	0.663		

## ЛИТЕРАТУРА

 $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ 

1. Goldschmidt V. M. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mathem.-Naturw. Kl. (1926), № 1.
2. Lunde G. Z. anorg. Chem. 163, 345 (1927).

 $\text{PdF}_2$ 

1. Ebert F. Z. anorg. Chem. 196, 395 (1931).

 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ 

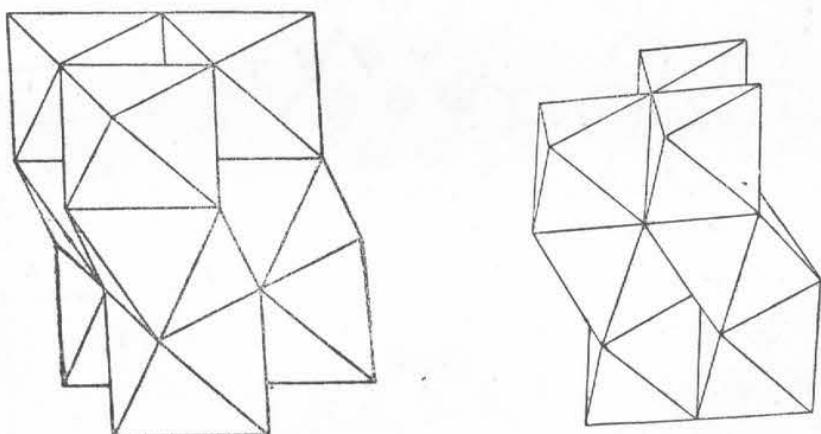
1. Vegard L. Phil. Mag. 32, 65, 505 (1916).
2. Haga H., Jaeger F. M. Proc. Acad. Sci. Amst. 18, 1201 (1916).

Фториды, а также более редкие двуокиси

1. Goldschmidt V. M. (по измерениям Захариасена). Geochem. Verteilungsgesetze, VI, 1926.

СТРУКТУРЫ:  $\text{PtSn}$ ,  $\text{PtSb}$ ,  $\text{PdTe}$ ,  $\text{PdSb}$  — ТИП  $\text{NiAs}-\text{FeS}$ 

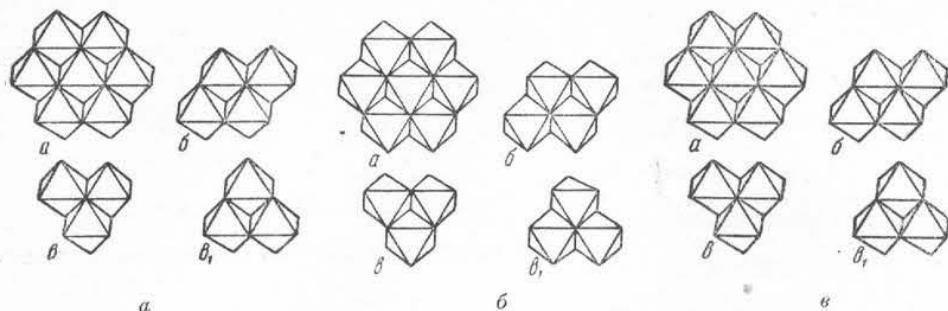
С соединениями типа  $\text{AX}$  у четырехвалентной платины (и вообще у элемента из VIII группы) мы можем встретиться лишь в том случае, если второй партнер, Sn, Sb, Te, будет полуметаллоидного характера из IV или еще более высокой группы периодической системы. Соответственные соединения ближе к металлическим сплавам, т. е. компоненты сильно поляризованы, и потому мы имеем характерный для полуметаллических соединений структурный тип  $\text{NiAs}$ . Это гексагональная плотнейшая упаковка анионов, в которой заселены катионами все октаэдры (фиг. 18 и 19).

Фиг. 18—19. Структура  $\text{PtSn}$  в паулинговских октаэдрах.

Если в  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  общность ребра  $i$ , особенно, грани у двух октаэдров вела к отталкиванию от общей грани катионов  $i$ , следовательно, к сокращению размеров самой грани, то в  $\text{NiAs}$  взаимное поляризующее действие металлических катионов настолько парализует отталкивание, что мы имеем, наоборот, увеличение размеров общей грани (кроме пирротина  $\text{FeS}$ , где соотношения соответствуют общему правилу).

В частности, хотя уже при геометрически правильных октаэдрах в  $\text{NiAs}$ -структуре расстояние катион — катион меньше ребра октаэдра ( $\sqrt{\frac{2}{3}} : 1 = 0.816$ ), здесь оно еще больше уменьшается за счет расширения общей грани и иногда сравнивается с расстоянием  $\text{Me} - \text{X}$ , например у  $\text{NiSb}$  и  $\text{FeSb}$ .

На фиг. 20 приведены: а) полная гексагональная ячейка структуры, б) обычная гексагональная ячейка (сечение — ромб) и в) две отдельных половины последней.

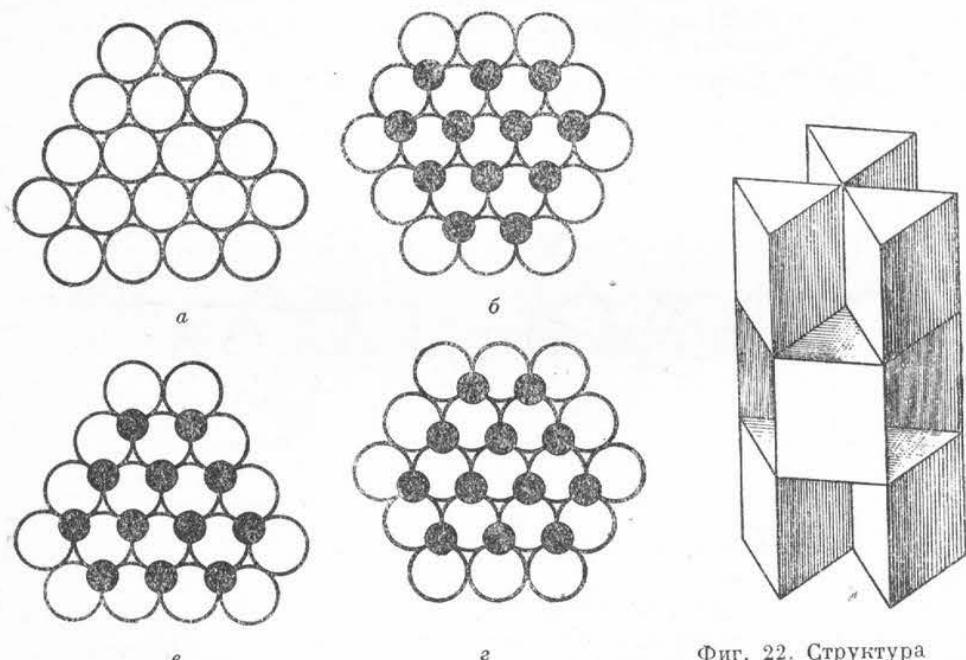


Фиг. 20. Три различных (по объему) ячейки структуры PtSn:

*a* — полная гексагональная ячейка; *b* — обычная гексагональная ячейка; *c* — различные половины гексагональной ячейки.

На фиг. 21 эта же структура дана в шарах.

В виду полуметаллическости соответствующих фаз структуру можно рассматривать и «наоборот», как простую тригональную упаковку (из три-



Фиг. 21. Структура PtSn в виде четырех слоев плотнейшей гексагональной упаковки из крупных шаров Sn, проложенных более мелкими катионами Pt.

Фиг. 22. Структура PtSn, построенная из Pt-призм вокруг Sn.

гональных призм) атомов Pt, в половину призм которой в «шахматном» порядке (применительно к треугольникам) помещены атомы Sn (фиг. 22).

Может быть, можно было бы решить, какая из этих двух структур отвечает действительности, если исходить из отношения  $c/a$ . Это отношение, как легко подсчитать, для укладки из правильных октаэдров должно быть равно  $2\sqrt{\frac{2}{3}} : 1 = 1.633$ ; для структуры же из тригональных призм, у которых все ребра равны, это отношение должно быть равно 2.

У пирротина  $\text{FeS}$   $c/a = 1.688$ , т. е. соответствует модели из октаэдров; у более металлических фаз отношение  $c/a$  меньше; наименьшее оно у  $\text{FeSb}$  и равно 1.264. Гексагональная упаковка, таким образом, обычно (кроме  $\text{FeS}$ ) несколько сжата. Если считать основою структуры призмы, то они чрезвычайно сильно укорочены (боковые грани прямоугольника относятся как  $\frac{1}{2}c : a$ , т. е. для  $\text{FeS}$  — 0.8 и для  $\text{FeSb}$  — 0.632).

Координационное число  $\text{Pt} = 6$ ; несколько сжатый октаэдр, сохраняющий из четырех тройных осей лишь одну вертикальную, с вертикальными плоскостями симметрии, центром симметрии и горизонтальными двойными осями. Углы между связями  $\text{Me}-\text{X}$  вместо прямого: у  $\text{PtSn}$  —  $98^\circ$ , у других фаз см. табл. 3.

Таблица 3

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния			Угол
	$a$	$c$	$c/a$	$\text{Me}-\text{Me}$	$\text{Me}-\text{X}$	$\text{X}-\text{X}$	
PtSn . . .	4.103	5.428	1.323	2.714	2.730	4.103	
PtSb . . .	4.130	5.472	1.325	2.736	2.750		$98^\circ$
PdSb . . .	4.070	5.582	1.371	2.791	2.732		$98^\circ$
PdTe . . .	4.127	5.663	1.372	2.732	2.768		$98^\circ$
FeS . . .	3.43	5.79	1.688	2.89	2.45	3.43; 3.51	
CoS . . .	3.37	5.14	1.525	2.57	2.33	3.36; 3.22	
NiS . . .	3.42	5.30	1.550	2.65	2.38	3.42; 3.30	
FeSe . . .	3.61	5.87	1.626	2.94	2.55	3.61; 3.60	
CoSe . . .	3.59	5.27	1.468	2.63	2.46	3.59; 3.25	
NiSe . . .	3.66	5.33	1.456	2.67	2.50	3.66; 3.40	
CoTe . . .	3.89	5.36	1.378	2.68	2.62	3.89; 3.50	
NiTe . . .	3.95	5.36	1.357	2.68	2.64	3.95; 3.52	
NiAs . . .	3.61	5.03	1.393	2.52	2.43	3.61; 3.27	
CrSb . . .	4.11	5.46	1.328	2.73	2.74	4.11; 3.62	
MnSb . . .	4.12	5.78	1.404	2.89	2.78	4.12; 3.74	
FeSb . . .	4.06	5.13	1.264	2.57	2.67	4.06; 3.48	
CoSb . . .	3.87	5.19	1.341	2.60	2.58	3.87; 3.42	
NiSb . . .	3.92	5.11	1.304	2.56	2.60	3.92; 3.41	
AuSn . . .	4.41	5.62	1.275	2.81		4.41	

## ЛИТЕРАТУРА

## NiAs

1. Aminoff G. Z. Kristallogr. 58, 203—219 (1923).
2. Faber W. Z. Kristallogr. 84, 408 (1933).

## FeS, CoS, NiAs, NiS

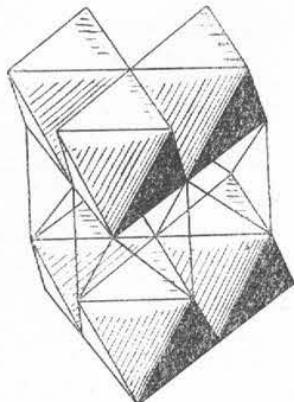
1. Alsen. Geol. Fören i Stockholm, 47, 19 (1925).
2. Goldschmidt V. M. (по измерениям J. Oftedal). Geochemische Verteilungsgesetze, VIII, 1927.

## PtSn — PtSb — PdSb — PdT

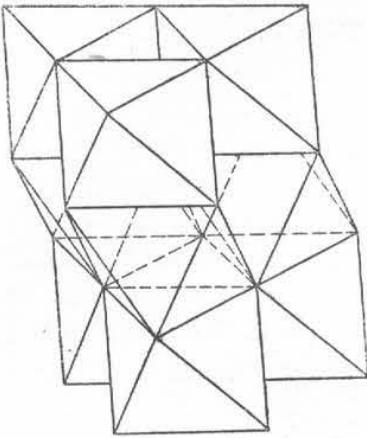
1. Oftedal T. Z. physik. Chem. 128, 137—158 (1927).
2. Oftedal T. Z. physik. Chem. 132, 208—216 (1927).
3. Thomassen L. Z. physik. Chem. 135, 383—392 (1928).
4. Idem. Z. physik. Chem. (B), 2, 349—379 (1929).
5. Thomassen L. Ibid. 4, 277—287 (1929).
6. Jaeger F. M., Bottema J. A. Proc. Acad. Sci. Amst. 35, 352 (1932); Rec. trav. chim. Pays-Bas, 52, 89 (1933).

**СТРУКТУРЫ: PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub> — ТИП CdJ<sub>2</sub> — БРУСИТА Mg(OH)<sub>2</sub>**

В основании этого типа, как и двух предыдущих, лежит плотнейшая гексагональная упаковка анионов, причем заселена только половина составляющих ее октаэдров. Но если в типе TiO<sub>2</sub> эта половина выделялась чередующимися полосами в каждом горизонтальном слое, то здесь выделение пустых и заселенных октаэдров происходит сплошными горизонтальными слоями. В вертикальном направлении вдоль тройных осей упаковки чередуются сплошные слои то заселенных, то пустых октаэдров. Для данного структурного типа, таким образом, характерна слоистость, поскольку



Фиг. 23. Структура PtS<sub>2</sub>.

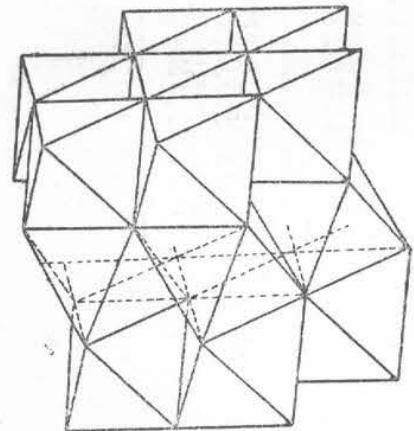


Фиг. 24. PtS<sub>2</sub> во втором аспекте.

верхние и нижние основания пустых, незаселенных октаэдров ввиду отсутствия катионов сцепляются друг с другом лишь остаточными, вандерваальсовскими силами.

В полиэдрическом изображении (фиг. 23, 24, 25, 26) при чередовании слоев из сплошных октаэдров со слоями из прозрачных пустых слоистость выражается слишком утрировано. Поэтому при описании этой структуры необходимо еще раз остановиться на том, что скрывается за принятным нами методом изображения.

Как и в Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или IrO<sub>2</sub>, мы и здесь имеем сплошную плотнейшую упаковку из анионов, но только «начинка» из катионов то целиком существует между двумя слоями анионов, крепко связывая последние в «пакеты» J — Cd — J, то полностью отсутствует. Слои анионов, связанные



Фиг. 25. Слоистая структура PtS<sub>2</sub> из заселенных и пустых октаэдров.

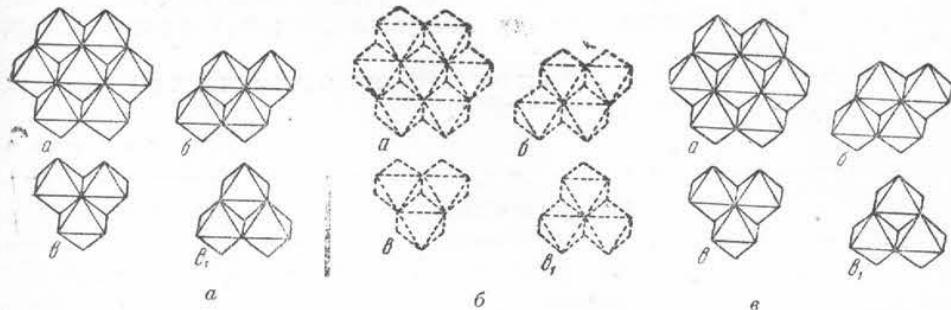
не катионами, а лишь «остаточными» силами, легко расслаиваются, сообщая соединению «совершенную» спайность (фиг. 27).

Гексагональная плотнейшая упаковка требует, чтобы пустой октаэдр ложился своим основанием на верхнюю грань нижележащего октаэдра (в отличие от следующего структурного типа). Это отвечает периоду в 2 слоя и совпадает с периодом самой гексагональной упаковки (NiAs).

Симметрия структуры, однако, гораздо ниже, чем у NiAs. Так как по общей грани сходятся пустой и заселенный октаэдры, то пропадают горизонтальные плоскости симметрии и остаются лишь вертикальные. Точно

так же пропадают те три двойные оси (из шести), которые у NiAs лежали в исчезнувшей горизонтальной плоскости симметрии, и остаются только те три двойные оси, которые проходят через центры симметрии, т. е. центры как пустых, так и заселенных октаэдров.

Итак, набор симметрии включает  $L_3 + C + 3L_2 + 3P$  — тригональная голоэдрия, но с гексагональной, а не ромбоэдрической решеткой Бравэ — пространственная группа  $D_{3d}^3 = C3m$ .

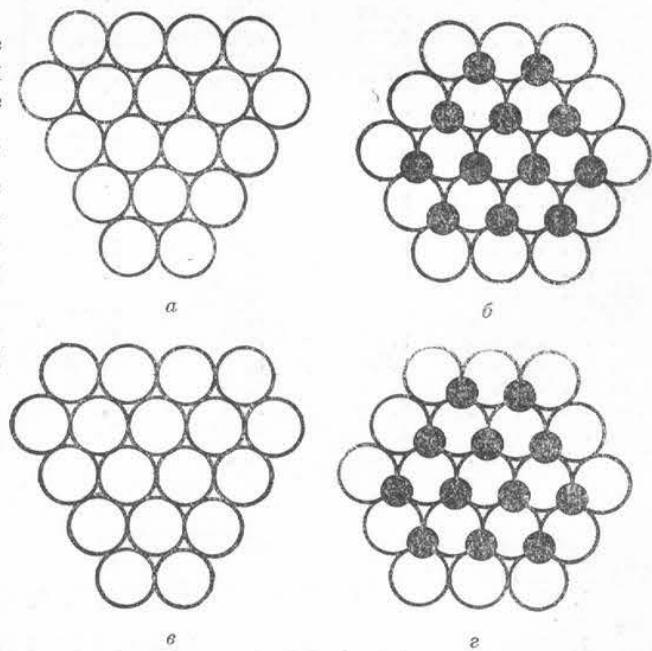


Фиг. 26. Три последовательных слоя четырех различных ячеек структуры  $\text{PtS}_2$ .  
а — полная гексагональная с тремя молекулами в элементарной ячейке; б — обычная гексагональная с одной молекулой в ячейке; в — различные половины гексагональной ячейки.

В этом структурном типе кристаллизуется большое количество дисульфидов (селенидов, теллуридов), некоторое количество галогенидов и, кроме того, много гидроокисей.

Первые два класса характеризуются  $c/a$ , близким к тому, которое отвечает гексагональной плотнейшей упаковке  $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.633$ ; последний класс характеризуется сильно уменьшившимся  $c/a$ , свидетельствующим о сжатии упаковки в вертикальном направлении за счет сильно поляризующихся анионов OH (табл. 4). Этим же укороченным  $c/a$  характеризуются и все «дихалкогениды» Pt и Pd, а именно  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PtSe}_2$ ,  $\text{PtTe}_2$  и  $\text{PdTe}_2$ . Соответственно сжимается и координационный октаэдр вокруг катиона, т. е. расстояния в основаниях октаэдра превышают величины боковых ребер октаэдров.

Хотя это и не обусловлено пространственной группой, размеры пустых и заселенных октаэдров во всех изученных структурах этого типа идентичны.



Фиг. 27. Структура  $\text{PtS}_2$  в виде четырех слоев плотнейшей гексагональной упаковки шаров S с приложенными катионами Pt.

Координационное число Pt(Pd) — 6; октаэдр с вертикальной тройной осью. Октаэдр сжат вдоль этой оси, что делает углы между тройкой связей вверху или внизу вместо  $90^\circ - 92^\circ 16'$  ( $\text{PtS}_2$ ),  $96^\circ 30'$  ( $\text{PtSe}_2$ ),  $101^\circ 10'$  ( $\text{PdTe}_2$ ),  $98^\circ 45'$  ( $\text{PdTe}_2$ ). Горизонтальные двойные оси и перпендикулярные к ним плоскости симметрии определяют ромбоэдрическую симметрию этого октаэдра —  $D_{3d}$ .

Известна одна антизоморфная структура  $\text{Tl}_2\text{S}$ , в которой положения плотнейшей упаковки заняты крупными металлическими атомами Tl, в октаэдрических пустотах между которыми послойно располагаются более мелкие атомы S.

Размеры элементарной ячейки и расстояния в аналогичных соединениях группы  $\text{PtS}_2 - \text{CdJ}_2$  приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Me—X	X—X
$\text{PtS}_2$	3.537	5.019	1.419	2.397	3.537
$\text{PtSe}_2$	3.724	5.062	1.359	2.495	3.724
$\text{PtTe}_2$	4.010	5.201	1.277	2.655	4.010
$\text{PdTe}_2$	4.028	5.118	1.271	2.654	4.028
$\text{CdJ}_2$	4.240	6.84	1.613	2.99	$4.24 ; 4.21$
$\text{PbJ}_2$	4.590	6.86	1.495	3.12	$4.59 ; 4.33$
$\text{CaJ}_2$	4.480	6.96	1.68	2.83	$3.96 ; 4.03$
$\text{CoJ}_2$	3.860	6.65	1.67		
$\text{FeJ}_2$	4.040	6.75	1.64		
$\text{MnJ}_2$	4.160	6.82	1.66	2.64	$3.72 ; 3.74$
$\text{CoBr}_2$	3.685	6.120	1.65	—	—
$\text{FeBr}_2$	3.740	6.171	1.62	—	—
$\text{MnBr}_2$	3.820	6.188	1.64	—	—
$\text{MgBr}_3$	3.815	6.256	1.516	2.09	$3.12 ; 2.77$
$\text{Mg(OH)}_2$	3.120	4.73	1.405	2.42	$3.58 ; 3.26$
$\text{Ca(OH)}_2$	3.580	5.03	1.337	2.39	$3.47 ; 3.07$
$\text{Cd(OH)}_2$	3.470	4.64	1.401	2.30	$3.34 ; 3.24$
$\text{Mn(OH)}_2$	3.340	4.68	1.380	2.23	$3.24 ; 3.05$
$\text{Fe(OH)}_2$	3.240	4.47	1.461	2.18	$3.19 ; 2.97$
$\text{Co(OH)}_2$	3.190	4.66	1.500	2.11	$3.07 ; 2.91$
$\text{Ni(OH)}_2$	3.070	4.605			
$\text{Zn(OH)}_2$	3.140	5.12	1.674	2.42	$3.40 ; 3.46$
$\text{TiS}_2$	3.400	5.69	1.700	2.53	$3.53 ; 3.63$
$\text{TiSe}_2$	3.530	6.00	1.702	2.72	$3.79 ; 3.89$
$\text{TiTe}_2$	3.790	6.45	1.590	2.58	$3.62 ; 3.62$
$\text{ZrS}_2$	3.680	5.85	1.631	2.58	$3.79 ; 3.79$
$\text{ZrSe}_2$	3.790	6.18	1.616	2.55	$3.59 ; 3.59$
$\text{ZrTe}_2$	3.620	8.85			

## ЛИТЕРАТУРА

- $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PtSe}_2$ ,  $\text{PtTe}_2$ ,  $\text{PdTe}_2$
1. Thomassen L. Z. physik. Chem. (B), 2, 349 (1929).
- $\text{CdJ}_2$
1. Bozorth R. M. J. Am. Chem. Soc. 44, 317 (1922).
- $\text{PbJ}_2$
1. van. Arkel A. E., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 45, 437 (1926).
  2. Ferrari A. e Giorgio F. Rendi conti Accad. Lincei, 10, 522 (1929).
- $\text{CaJ}_2$
1. Blum H. Z. physik. Chem. (B), 22, 298 (1933).
- $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ ,  $\text{TiTe}_2$
1. Oftedal J. Z. physik. Chem. 134, 301 (1928).
- $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{ZrSe}_2$ ,  $\text{ZrTe}_2$
1. van. Arkel A. E., Physica, 4, 286 (1924).

**Mg(OH)<sub>2</sub> и аналоги**

1. Natta G. Gazz. chim. ital. 58, 344—358 (1928).
2. Natta G., Cassara E. Rendi conti Accad. Lincei, 5, 803—807 (1927).

**Диодиды и дигромиды**

1. Ferrari A. e Giorgio F. Rendi conti Accad. Lincei, 9, 782—789 (1929).
2. Ferrari A. e Giorgio F. Rendi conti Accad. Lincei, 10, 522—527 (1929).
3. Ketelaar J. A. A. Z. Kristallogr. 88, 26—34 (1934).

**СТРУКТУРЫ:** RuCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>2</sub>, IrCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub> — ТИП CdCl<sub>2</sub>

Это слоистая структура, вполне аналогичная типу CdJ<sub>2</sub> в том смысле, что в вертикальном направлении (вдоль тройной оси) имеется чередование горизонтальных слоев из сплошь заселенных октаэдров с такими же слоями из сплошь пустых, но сочетаются между собой эти слои не по закону плотнейшей гексагональной, а по закону плотнейшей кубической упаковки, т. е. октаэдры верхнего слоя (например, пустого) укладываются не на октаэдры нижнего (заселенные), но на пустоты между октаэдрами (на пустые тетраэдры), имеющиеся между октаэдрами.

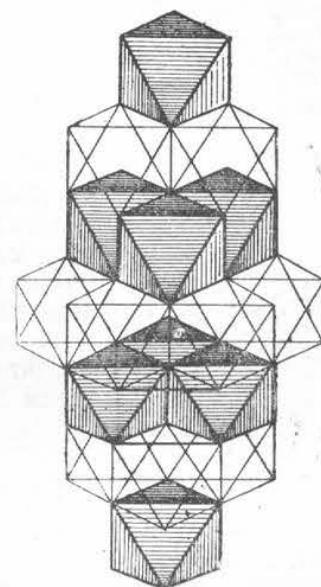
Так как период повторяемости самой кубической упаковки равен 3 слоям, а период: пустые октаэдры — заселенные равен 2 слоям, то период повторяемости всей структуры  $2 \times 3 = 6$  слоев; ячейка, таким образом, высокая, как в корунде (фиг. 28).

Слоистость и совершенная спайность соответствующих соединений, очевидно, такие же, как у соединений типа CdJ<sub>2</sub> — Mg(OH)<sub>2</sub> и вызываются теми же причинами. Изменяется лишь микросимметрия, а именно, решетка Бравэ ромбоздрична, комплекс же элементов симметрии тот же, хотя и другого происхождения: не от гексагональной голоэдрии, а от куба, поставленного так, чтобы его тройная ось была вертикальная ( $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ ).

В структуре имеется множество тройных поворотных осей. Если взять отдельный октаэдр (безразлично, пустой или заселенный), то эти тройные оси проходят не только через его центр, но и через каждую из шести вершин октаэдра. Кроме того, через центр каждого октаэдра проходит по три горизонтальных двойных оси и по три перпендикулярных к этим осям вертикальных плоскости симметрии.

Этот структурный тип ограничивается лишь рядом галогенидов и, главным образом, хлоридов некоторых двувалентных переходных элементов.

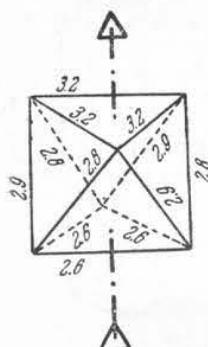
Как и в случае CdJ<sub>2</sub>, упаковка и здесь обычно несколько ската в вертикальном направлении. В ромбоздрической структуре это отступление, кроме  $c/a$ , можно характеризовать еще углом элементарного ромбоздра  $\alpha$ . Если бы решетка основывалась на идеальной кубической плотнейшей упаковке, то мы имели бы для этого угла  $\alpha = \text{arc cos } \frac{5}{6} = 33^\circ 33'$ . Приблизительно такой угол мы имеем у MgCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>. У прочих соединений угол больше и, следовательно, соответственные октаэдры приземистее, ребра в основаниях их длиннее боковых ребер (табл. 5). Октаэдры, заселенные и пустые, тождественны по размерам.



Фиг. 28. Структура RuCl<sub>2</sub>. Плотнейшая кубическая упаковка с чередующимися слоями заселенных и пустых октаэдров.

Таблица 5

Вещество	Размеры ячейки					расстояния	
	гексагональная ромбоэдрическая					Ме—Х	Х—Х
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a'</i>	$\alpha$		
RuCl <sub>2</sub> . . . . .	Точных данных нет						
RhCl <sub>2</sub> . . . . .							
IrCl <sub>2</sub> . . . . .							
PtCl <sub>2</sub> . . . . .							
NiBr <sub>2</sub> . . . . .	3.715	18.30	4.93	6.46	33°20'	2.58	3.71; 3.58; 3. 9
NiJ <sub>2</sub> . . . . .	3.895	19.63	5.04	6.92	32°40'	2.78	3.80; 3.97
CdCl <sub>2</sub> . . . . .				6.85	36°02'	2.74	3.99; 3.67
MgCl <sub>2</sub> . . . . .				6.22	33°36'		
ZnCl <sub>2</sub> . . . . .				6.82	34°48'		
MnCl <sub>2</sub> . . . . .					35°10'		
FeCl <sub>2</sub> . . . . .					34°10'		
CoCl <sub>2</sub> . . . . .				6.13	33°30'		
NiCl <sub>2</sub> . . . . .				6.12	33°30'		



Фиг. 29. Координационный октаэдр рутения в RuCl<sub>2</sub>.

Координационное число Ме равно 6; октаэдр с одной тройной осью; октаэдр сжат вдоль этой оси, и потому угол между связями не 90°; у CdCl<sub>2</sub> он равен 93°30'. Сохраняются все двойные горизонтальные оси и им перпендикулярные вертикальные плоскости симметрии, т. е. октаэдр по своей «островной» симметрии тот же, что и в структуре CdJ<sub>2</sub> — (ромбоэдрическая голоэдрия *D*<sub>3d</sub>) (фиг. 29).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze, VI, 1926; VII, 1926; VIII, 1927.
2. Brunni G., Ferrari A. Z. physik. Chem. 130, 488—494 (1927).
3. Ferrari A. Rendi conti Accad. Lincei, 6, 56—59 (1927).
4. Pauling L. Proc. Nat. Acad., 15, 709—712 (1929).
5. Pauling L., Hoard L. Z. Kristallogr. (A), 74, 546—551 (1930).
6. Ferrari A., Giorgio F. Rendi conti Accad. Lincei, 9, 782—789 (1929).
7. Ketelaar J. A. A. Z. Kristallogr. (A), 88, 26—34 (1934).

#### СТРУКТУРА K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>

В «Strukturbericht» эта структура описывается совместно со структурой ряда гидратов двувалентных щелочноземельных металлов: CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; SrJ<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; BaJ<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Во всяком случае эти гидраты являются ключом к структуре K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>. В них как катионы Ca, Sr, Ba, так и анионы Cl, Br, J каждый занимает положение внутри октаэдра из 6H<sub>2</sub>O.

Амфотерный характер частицы H<sub>2</sub>O делает понятным этот парадокс. Октаэдры эти укладываются горизонтальными слоями в общей гексагональной упаковке с чередованием заселенных и пустых таким образом, что катионы дают «карбонатный (кальцитовый) мотив», а анионы — галоиды дают «корундовый мотив», причем пустые октаэдры галоидных слоев лежат на заселенных октаэдрах из катионных слоев (фиг. 30).

Период повторяемости — всего 2 слоя. За счет исчезновения горизонтальных плоскостей симметрии и «корундового» мотива от группы плотнейшей гексагональной упаковки мы приходим к группе без горизонтальных

плоскостей симметрии, но с гексагональной решеткой Бравэ  $D_{3d}^1 = H\bar{3}m$  (тригональная голоэдрия). Такова структура гидратов.

У  $K_2Pt(SCN)_6$  в октаэдрах корундового мотива сидят атомы K, в октаэдрах кальцитового мотива — атомы Pt. Роль же частиц воды играют группы SCN, вытянувшись параллельно шестерной оси (зеркальноповоротной) таким образом, что каждый атом (ион) Pt окружен шестью атомами S и каждый атом K — шестью атомами N. Обычно в структурном анализе атомы C и N не разделяются друг от друга и, как это принято в химии, рассматриваются совместно как один «комплексный галоид» (таков KCN со структурой типа KCl — NaCl).

В отличие от  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  в структуре роданата между октаэдрами корундового мотива и октаэдрами кальцитового мотива расположены ряд прямых тригональных призм, которые сами по себе пусты, но в каждом ребре которых между атомами S (со стороны Pt) и N (со стороны K) сидит по атому C.

Таким образом и построена схема структуры по слоям (фиг. 31) и общий вид последней (фиг. 32).

Хотя атом Pt значительно меньше атома K, но зато атом S значительно больше N(CN), что и облегчает совместное существование октаэдров, вообще говоря, разного сорта.

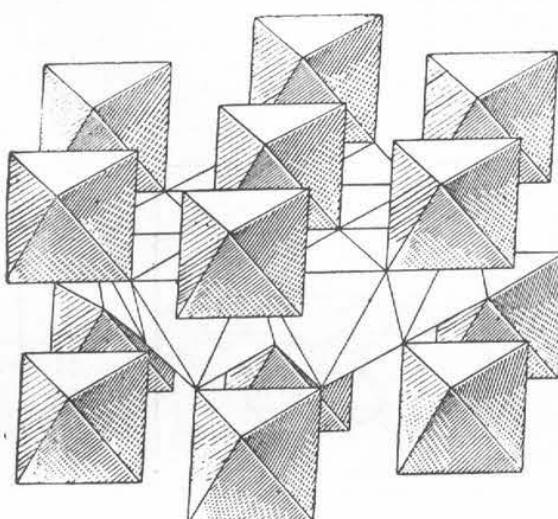
За счет удлиненного аниона SCN ячейка  $K_2Pt(SCN)_6$  по сравнению с  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  приобретает значительную вытянутость. У  $K_2Pt(SCN)_6 c/a = 1.55$ , т. е. значительно больше 1. У  $CaCl_2 \cdot 6H_2O c/a = 0.497$ , т. е. меньше даже 0.5.

Координационное число Pt — 6; правильный октаэдр с расстоянием Pt — S = 3.89 Å и Pt — Pt = 6.77 Å. Расстояния K — CN не установлены.

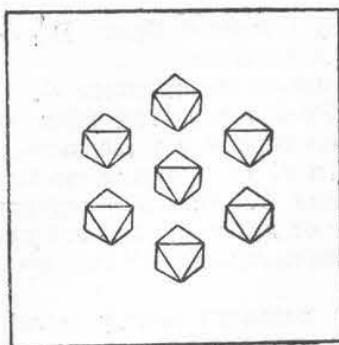
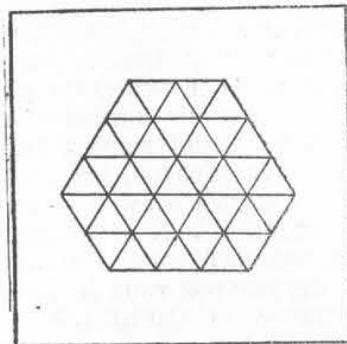
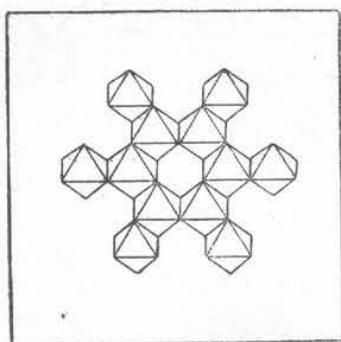
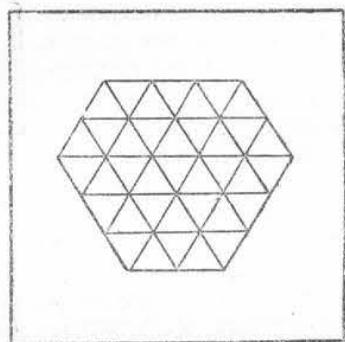
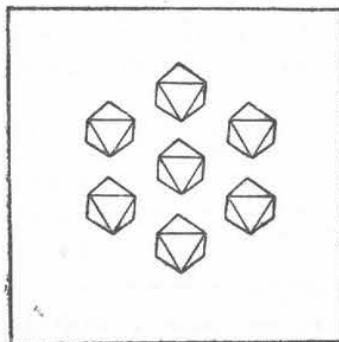
Для аналогичных соединений расстояния приведены в табл. 6.

Таблица 6

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Pt — S	Pt — Pt
$K_2Pt(SCN)_6$	6.73	10.26	1.525	1.76	6.73
$(NH_4)_2Pt(SCN)_6$	7.77	10.45	1.543	1.78	6.77
$Rb_2Pt(SCN)_6$	6.75	10.47	1.551	1.78	6.75
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	7.86	3.90	0.497		
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	7.97	3.97	0.498		
$CaJ_2 \cdot 6H_2O$	8.40	4.25	0.510		
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	7.91	4.07	0.515		
$SrBr_2 \cdot 6H_2O$	8.21	4.15	0.505		
$SrJ_2 \cdot 6H_2O$	8.51	4.29	0.504		
$BaJ_2 \cdot 6H_2O$	8.90	4.60	0.520		



Фиг. 30. Структура  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (корундовый мотив из ионов Cl и кальцитовый мотив из октаэдров кальция).

*a**b**c**d**e*

Фиг. 31. Структура  $K_2Pt(SCN)_6$  (по слоям).