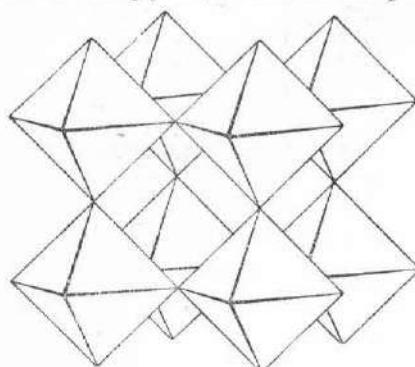


Можно еще описать такой примитивный куб, как куб хлористого натрия, в котором удалены все октаэдры из центров шести граней. Легко видеть, что тем самым удаляется из 4 анионов элементарной ячейки один центральный, а остается 3 — в середине каждого ребра. Наоборот, катионов удаляется 3, и остается $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ в вершинах.

С такой ячейкой хорошо согласуется габитус соответственных веществ — это почти кубические ромбоэдры с углами: $84^\circ 48'$ у RhF_3 , $84^\circ 29'$ у PdF_3 , $88^\circ 20'$ у AlF_3 , $88^\circ 14'$ у FeF_3 и $87^\circ 20'$ у CoF_3 . Таким образом, примитивный куб всегда несколько вытянут вдоль одной какой-либо диагонали.

Во втором приближении кубы оказываются «свернутыми», «скрученными» вокруг тройной оси и при том разные кубы в двух противоположных направлениях. Чтобы получить полную ромбоэдрическую ячейку, приходится брать вдоль диагонали не один, а два последовательных кубооктаэдра (ср. фиг. 36 и 37); элементарный ромбоэдр, таким образом, становится очень острым ($< 60^\circ$, см. выше). Кроме того, кубооктаэдры сильно смяты с боков, что вместе с указанным скручиванием кубооктаэдров позволяет их рассматривать в гексагональной плотнейшей упаковке, а именно, как кальцитоподобную структуру CaCO_3 , но, конечно, без аналогов С. Это значит, что в последовательных слоях октаэдров последние распадаются на



Фиг. 77. Структура RhO_3 как прототип структуры RhF_3 .

заселенные и пустые по антикорундовому закону, т. е. заселенным октаэдрам в Al_2O_3 отвечают пустые в CaCO_3 (RhF_3 , PdF_3) и наоборот.

Точно так же в вертикальном направлении один заселенный чередуется с двумя пустыми.

Легко видеть, что в данном случае действительна период повторяемости большой: ячейка высокая — 6 слоев плотнейшей упаковки.

В CaCO_3 тройка О между двумя незаселенными октаэдрами стягивалась вокруг С в группу CO_3 ; в RF_3 — PdF_3 тройки F, наоборот, сильно расширяются, с образованием широкой «дырки», как показывает фиг. 78, и, обратно, тройки F над и под октаэдрами суживаются. Во всяком случае характерной особенностью структуры являются указанные полости, в которых весьмаочно размещается 1 или 2 молекулы воды, в результате чего, например, $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не может отдать своей воды вплоть до температуры красного каления. RhF_3 и PdF_3 в этом отношении, повидимому, вполне аналогичны AlF_3 .

Указанные «сворачивания» структуры вокруг тройной оси, позволяющие разбирать ее как в кубической, так и в гексагональной плотнейшей упаковке, лишают структуру вертикальных плоскостей, и мы имеем не ромбоэдрическую голоэдрию, как у кальцита, а трапециоэдрическую гемиэдрию $D_3^7 = R32$.



Фиг. 78. Общий вид структуры RhF_3 .

Координационное число Pd и Rh в отношении F — 6; октаэдр, сохранивший одну тройную ось за счет сплющивания вдоль последней.

Размеры элементарной ячейки и расстояния в аналогичных соединениях группы RhF_3 — FeF_3 приведены в табл. 18.

Таблица 18

Вещество	Размеры ячейки					Расстояния	
	ромбоэдрическая с 2 молекулами		гексагональная с 6 молекулами			Rh — F	F — F
	a	α	a	c	c/a		
RhF_3	5.34	$54^{\circ}20'$				1.98	2.79; 2.82
PdF_3	5.36	$54^{\circ}00'$				2.06	2.90; 2.92
FeF_3	5.39	$58^{\circ}00'$				2.07	2.84; 3.02
CoF_3	5.30	$57^{\circ}00'$				2.02	2.78; 2.92
AlF_3	5.029	$58^{\circ}31'$	4.914	12.46	2.534	1.71; 1.89 *	2.53; 3.04

* Катион Al^{3+} так мал, что из середины октаэдра забивается в одно из днищ, отчего его расстояния и разбиваются на тройку больших и тройку меньших.

Вероятно такую же структуру имеют RuF_3 , CrF_3 , NiF_3 , MnF_3 , GaF_3 , VF_3 , TiF_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferragi A., Scherillo A. Gazz. chim. ital. 59, 927 (1929).
2. Ketelaar J. A. A. Nature, 128, 303 (1931).
3. Ebert F. Z. anorg. Chem. 196, 395 (1931).
4. Nowacki W. Z. Kristallogr. 82, 355 (1932).
5. Braekken H. Z. Kristallogr. 78, 484 (1931).
6. Ketelaar J. A. A. Z. Kristallogr. 85, 119 (1933).

КАЛИЕВЫЙ ОСМИАМАТ KOsO_3N — ТИП ШЕЕЛИТА CaWO_4

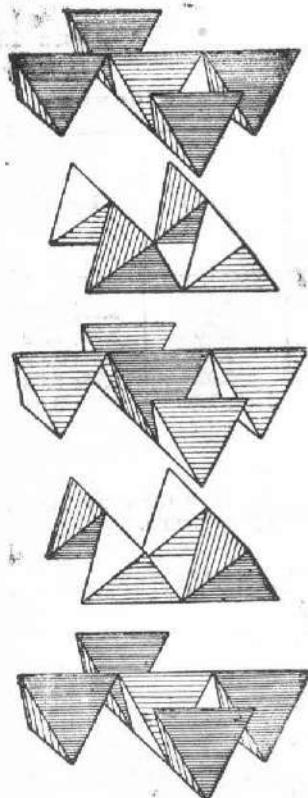
Редкий случай соединений, в которых азот выступает в роли крүпного трехвалентного аниона N^{3-} , настолько подобного (в особенности, в смысле объема) аниону O^{2-} , что в разбираемом типе структуры N^{3-} неотличим от O^{2-} . Поэтому нужно предположить, что общая плотнейшая упаковка составлена на $\frac{3}{4}$ атомами кислорода и на $\frac{1}{4}$ атомами азота, которые перемешаны между собой статистически, т. е. чисто случайно попадая на те или иные совершенно равнозначные положения.

Замечательно, что в том же типе шеелита кристаллизуется и целый ряд других соединений, а именно, фторокисей (CsCrO_3F , KCrO_3F), в которых так же статистически чередуются двувалентные O^{2-} и одновалентные F^{1-} .

В первом приближении (фиг. 79) структура может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка (ионов O^{2-} в случае шеелита, ионов O^{2-} и N^{3-} совместно в случае осмиамата), с вертикальной четверной осью. Из этой упаковки выделяется $\frac{1}{8}$ всех ее тетраэдров слоями, подобными слоям ZnS , но эти слои не скреплены между собой в вертикальном направлении, а разделены такими же слоями из сплошь пустых тетраэдров.

Каждый слой заселенных тетраэдров не вполне повторяет тип ZnS , но ближе к типу халькопирита CuFeS_2 ; это значит, что в каждом слое вдоль плоской диагонали чередуются тетраэдры двух сортов: в случае осмиамата это будут тетраэдры вокруг Os и вокруг K, в случае шеелита — тетраэдры вокруг W и Ca.

В группе шеелита-осмиамата, как и в халькопирите, полный цикл чередования в вертикальном направлении составляет 4 слоя заселенных тетраэдров (а вместе с пустыми — 8 слоев), связанных между собой четверной винтовой осью (4).



Фиг. 79. Основной мотив структуры $KOsO_3N$ из двух сортов паулинговских тетраэдров.

тетраэдрами в этих структурах несколько отличен.

Результатом сжатия тетраэдров является сжатие кубической упаковки в вертикальном направлении приблизительно на 15%, причем на те же 15% сжимаются вдоль вертикальной оси и сами тетраэдры $[WO_4]^{2-}$ $[OsO_3N]^{1-}$.

Общий вид структуры из двух сортов полиэдров приведен на фиг. 82а и 82б.

На фиг. 81 структура дана в гранецентрированной ячейке.

Пространственная группа $C_{4h}^6 = I_{\alpha}^{41}$. Это значит, что хотя сетка-решетка

Бравэ квадратная, но поворотных четверных осей нет. Есть лишь винтовые, с четырьмя ступенями каждая. На фиг. 81а и 81б они проходят через центры каждой четверти основного квадрата и создают винты как из тетраэдров Os, так и из бисфеноидов K.

Координационное число Os — 4; тетраэдр, сплющенный по вертикальной двойной оси (ср. с PdI в PdS).

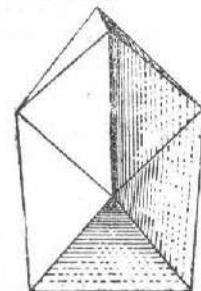
Размеры элементарной ячейки и расстояния для этой группы соединений приведены в табл. 19.

Тетраэдр OsO_3N довольно сильно сжат вдоль одной из двойных осей, т. е. координация Os в OsO_3N не так далека от квадрата, который мы имеем в K_2PtCl_4 или K_2PdCl_4 . Причина одна и та же, а именно, как то показано

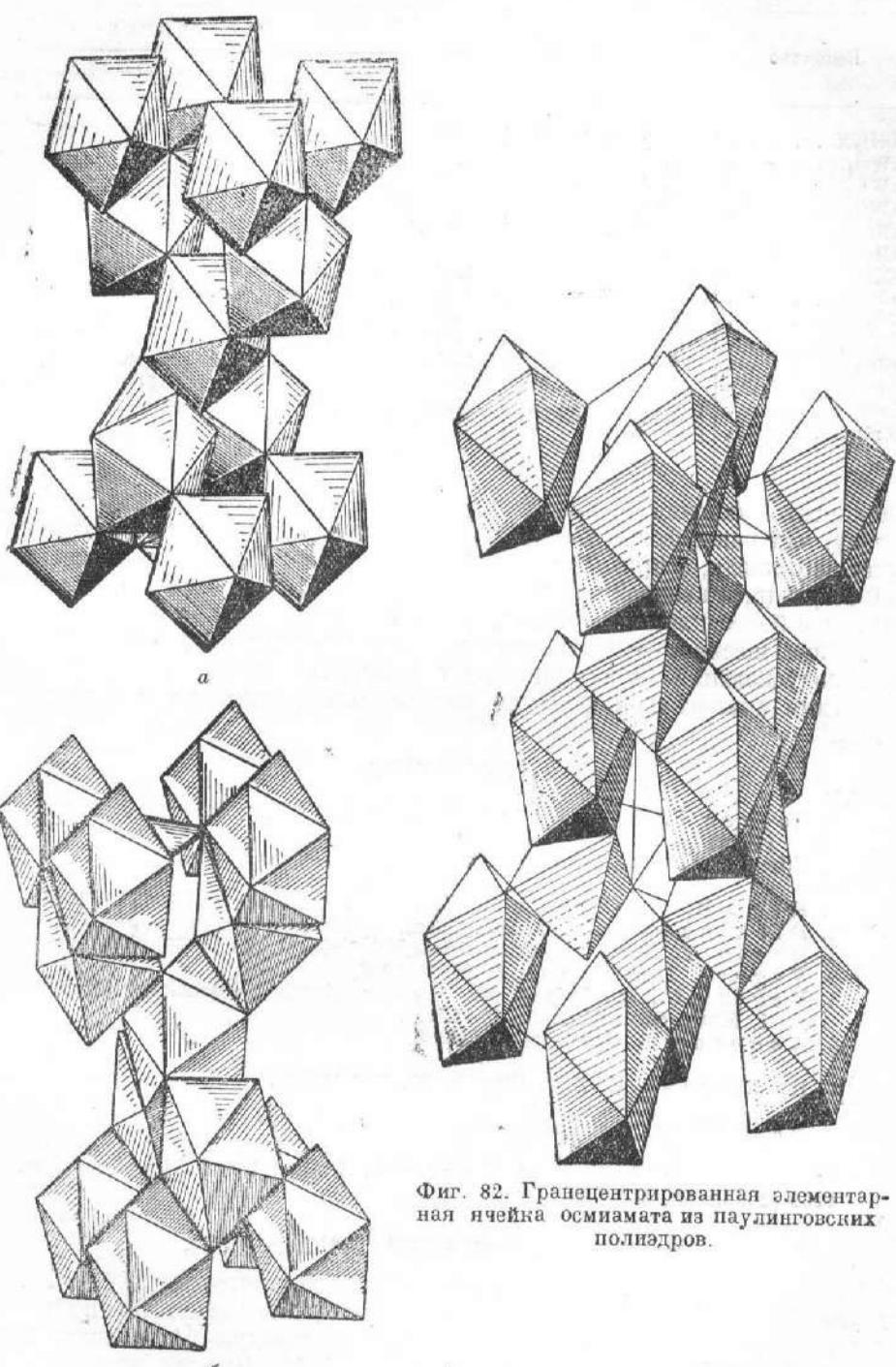
Второе приближение к структуре диктуется очевидным соображением, что тетраэдры вокруг Ca и W и точно так же вокруг K и Os должны быть сильно различны по размерам. Ионы K и Ca настолько крупны, что, выйдя за пределы своего тетраэдра, подтягивают к себе нижнюю пару атомов O (+ N) от двух вышележащих тетраэдров Os (W) и верхнюю пару атомов O (+ N) от двух нижележащих. Эти 4 новых вместе с 4 основными координационными партнерами располагаются вокруг центрального K (Ca) почти на равных расстояниях в виде полиэдра, приведенного на фиг. 80.

Кристаллографически наиболее характерной чертой такого полиэдра будет четверная зеркально-поворотная ось. Этот полиэдр можно представить как искаженный куб. Для этого у последнего смещаем два противоположных вертикальных ребра книзу и два других вертикальных кверху, слегка наклоняя каждую пару и связывая новым горизонтальным ребром (по диагонали бывшего квадратного основания куба).

Совершенно такие же полиэдры мы имеем в структурах циркона $ZrSiO_4$ и ангидрита $CaSO_4$, однако способ сочетания 8-вершинников с



Фиг. 80. Координационный полиэдр калия в осмиаматах.



Фиг. 81. Калиевый осмиамат в паулинговских полиэдрах в двух ориентациях.

Фиг. 82. Гранецентрированная элементарная ячейка осмиамата из паулинговских полиэдров.

Таблица 19

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Me ^I —II—O(N)	Me ^{VI} —VIII—O(N)
KOsO ₃ N	5.65	13.08	2.312	1.62	3.04; 3.07
CaWO ₄	5.24	11.38	2.17	—	— —
BaWO ₄	5.60	12.69	2.28		
PbWO ₄	5.44	12.01	2.21		
CaMoO ₄	5.23	11.44	2.19		
BaMoO ₄	5.56	12.76	2.30		
PbMoO ₄	5.41	12.08	2.23		
NaJO ₄	5.32	11.93	2.24		
KJO ₄	5.75	12.63	2.20	1.80	2.76; 2.81
NH ₄ JO ₄	5.944	12.804	2.159	1.50	3.02; 3.10
AgJO ₄	5.368	12.013	2.238		
KReO ₄	5.615	12.50	2.216		
KCrO ₃ F	}	5.715	14.50	2.540	
CsCrO ₃ F					

Паулингом, наличие большого числа активных *d*-электронов приводит к тому, что равновесной фигурой у Mo и Os при шестерной координации будет не октаэдр, а призма; при четверной же координации — не правильный тетраэдр, а квадрат или же очень сплюснутый тетраэдр (ср. аналогичный, еще более плоский тетраэдр у Pd I в PdS).

Группа шеелита — осмиатов поэтому образует особый изоморфный ряд, допускающий (в ограниченных размерах) изоморфные замещения с другими аналогичной формулы соединениями, например с ангидритом CaSO₄.

ЛИТЕРАТУРА

- KOsO₃N
 1. Jaeger F. M., Zanstra J. E. Proc. Acad. Amsterdam, 35, 610—624 (1932).
 2. Idem. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 51, 1013—1053 (1932).
- CaWO₄
 1. Haga H., Jaeger F. M. Proc. Acad. Amsterdam, 18, 1350 (1916).
 2. Dickinson R. G. J. Am. Chem. Soc. 42, 85 (1920).
 3. Barth T. Norsk geologisk tidsskrift, Oslo, 9, 23 (1926).
 4. Vegard L. Phil. Mag. 1, 1151 (1926).
 5. Vegard L., Refsum A., Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Math.-Nat. Klas. № 10 (1927).
 6. Aanerud K. Ibid. № 13 (1931).
- KJO₄
 1. Hylleraas E. Z. f. Physik, 39, 308 (1926).
- NH₄JO₄
 1. Brækken H., Norsk. vid. skr. Förh. 1, 149 (1928).
- KCrO₃F, CsCoO₃F
 1. Ketelaar J. A. A. et Wegerif E. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 57, 1269 (1938); 58, 948 (1939).

РУТЕНИЕВЫЙ ПУРПУР Fe³⁺RRu³⁺(CN)₆

Структура рутениевого пурпурна тождественна структуре берлинской лазури Fe³⁺ RFe³⁺(CN)₆, где R обозначает щелочногатом. Она получится из структуры (NH₄)₃AlF₆, если в последней октаэдры Al заменить октаэдрами Ru, а октаэдры NH₄ — октаэдрами Fe³⁺. Что же касается NH₄ в кубооктаэдрах, то в пигментах эти кубооктаэдры замещены щелочными элементами лишь наполовину, в шахматном порядке, т. е. если в верхней половине элементарной ячейки (NH₄)₃AlF₆ заселены кубооктаэдры по одной диагонали, то в нижней половине заселенные кубооктаэдры расположены по перпендикулярной ей диагонали (крест-накрест).

Структура близка к $\text{AlF}_3 - \text{RhF}_3$, если последние описывать в аспекте кубической плотнейшей упаковки.

Наличие пустых кубооктаэдров (могущих, как то указывалось при описании AlF_3 , замещаться частицами H_2O), повидимому, существенно для цветовых особенностей соединений. В пользу этого говорит аналогия с соединениями типа ультрамарина, для которых также характерно наличие кубооктаэдров, причем половина последних остается пустыми [ультрамариновые кубооктаэдры, однако, отличны от кубооктаэдров $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; первые федоровские параллехедры, вторые — архимедовы — не являются параллехедрами]. Соединение $\text{Fe}^{2+}\text{R}_2\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$, в котором все кубооктаэдры заселены, — белого цвета (благодаря тождеству двух сортов Fe^{2+} — это структура перовскита CaTiO_3) — нечто вроде лейкооснования в теории красителей.

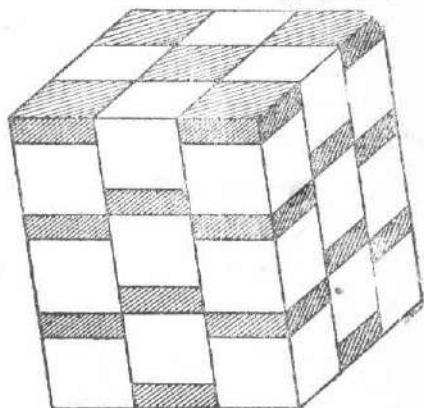
Окисляя $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, приходим (выбрасывая щелочи и освобождая кубооктаэдры) к берлинской лазури и, далее, к прусской зелени $\text{Fe}_2^{3+}(\text{CN})_6$, в которой пусты все кубооктаэдры и которая аналогична по структуре AlF_3 .

Щелочными атомами R могут быть $\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$, но не Li и не Cs , ибо Li , очевидно, слишком мал, чтобы им можно было заполнить кубооктаэдр, Cs — слишком велик.

Координационное число Ru — 6; правильный октаэдр из 6 групп CN.

Таблица 20

Вещество		Ребро элемент. куба a
Название	Формула	
Рутеневый пурпур	$\text{Fe}^{3+}\text{RRu}^{2+}(\text{CN})_6$	10.4
Берлинская лазурь	$\text{Fe}^{3+}\text{RF}^{2+}(\text{CN})_6$	10.2
	$\text{Cu}^{2+}\text{RF}^{3+}(\text{CN})_6$	<10.2

Фиг. 83. Структура PdO в виде упаковки из кубов.

ЛИТЕРАТУРА

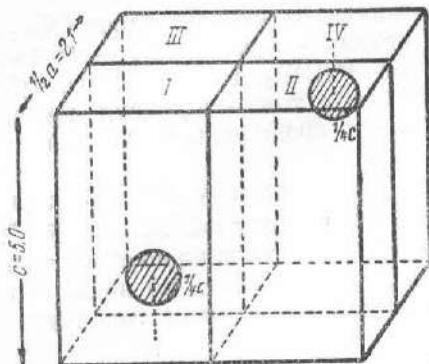
Kegg J. P., Miles F. D. Nature, 137, 577—578 (1936).

СТРУКТУРА PdO

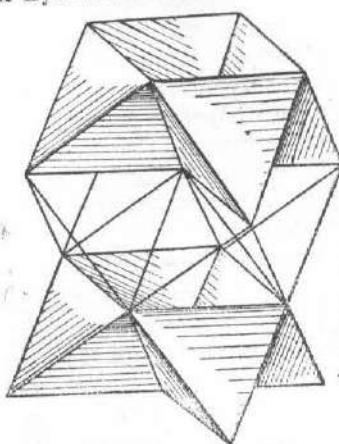
Четырехвалентный Pd размещается преимущественно в октаэдрах. Двувалентному Pd с увеличившимся ионным радиусом, во-первых, тесно в октаэдре и потому он размещается в полиздрах с 8 вершинами — в кубах. Во-вторых, двувалентный ион асимметричен и (ср. K_2PdCl_4) ион Pd^{++} спускается в одно из оснований куба, но не до самого дна, как в K_2PdCl_4 , а лишь до $1/4$ расстояния от соответственного основания (верхнего или нижнего). На фиг. 83 те части кубов, куда смещаются атомы Pd, отмечены черными полосами. Возникает своеобразная структура, образованная квадратными слоями атомов кислорода, к которым в шахматном порядке сверху и снизу «прилипают» атомы Pd (фиг. 84).

Кубы в PdO очень вытянутые; это прямоугольные призмы с отношением высоты к основанию равным 2.44. В связи с полуметалличностью структуры

ее удобно рассматривать в ином аспекте, а именно, как кубическую плотнейшую упаковку из металлических Pd с вертикальной четверной осью. В тетраэдрических пустотах этой упаковки размещаются атомы O. Заселена только половина наличных тетраэдрических пустот послойно.

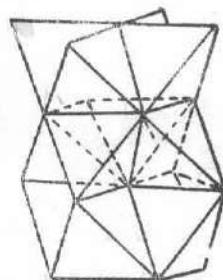


Фиг. 84. Два сорта атомов палладия в структуре PdO.

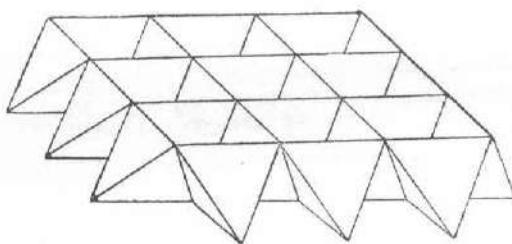


Фиг. 85. Структура PdO в виде тетраэдров из четырех Pd вокруг O.

Структура слоистая, и каждый слой из заселенных тетраэдров имеет характерную форму «вафельница» (фиг. 85, 86, 87).



Фиг. 86. Структура PdO в виде тетраэдров из четырех Pd вокруг O.



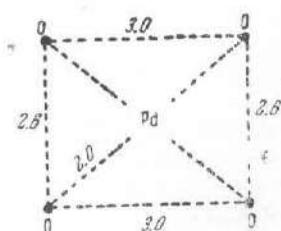
Фиг. 87. Отдельный слой из структуры PdO («вафельница»).

В случае PdO все-таки и при таком истолковании c/a слишком велико (1.73 против теоретического $\sqrt{2} = 1.414$), т. е. соответственные тетраэдры вытянуты вдоль вертикальной двойной оси.

В случае, однако, SnO и PbO, у которых отношение $c/a = 1.27$ и 1.26, тетраэдры, наоборот, становятся сжатыми. В случае PdO в пользу этого предположения говорит уменьшенное расстояние O—O = 2.12 вместо 2.70. В структурах SnO и PbO расстояния O—O нормальные.

Как видим, второй и третий представители этого структурного типа также представляют собой закиси с катионом в состоянии низшей валентности и потому несимметричном.

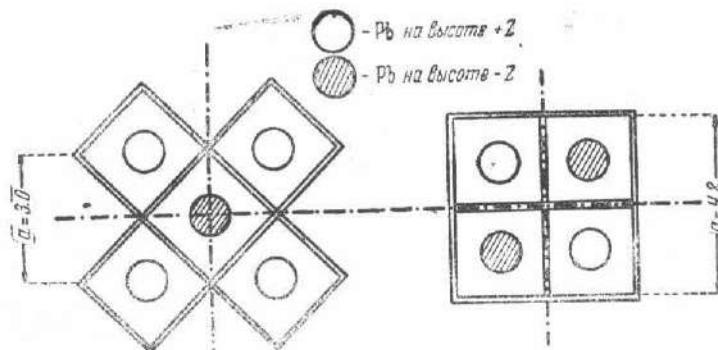
Известно много «антиструктур», т. е. таких конструкций, которые геометрически тождественны PbO, SnO(PdO), но в которых положения Pb заняты анионами, а позиции O из PbO — катионами.



Фиг. 88. Координационный прямоугольник вокруг Pd в PdO.

Таков LiOH , в котором кубическую плотнейшую упаковку образуют гидроксилины OH^- . Эти структуры, конечно, нужно изображать во втором, тетраэдрическом аспекте, с мелкими катионами Li^+ в тетраэдрах. Другие антиструктурные: NaOH , KOH , NH_4HS .

Координационное число $\text{Pd} = 4$ (квадрат), однако, Pd располагается не в плоскости этого квадрата, а над ним или под ним в вершине тетрагональной пирамиды (фиг. 88).



Фиг. 89. Двумолекулярная примитивная ячейка PdO .

Фиг. 90. Четырехмолекулярная базоцентрированная элементарная ячейка PdO .

Расстояние: $\text{Pd}-\text{O} = 1.99 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{O} = 2.12 \text{ \AA}$. Угол между связями $\text{Pd}-\text{O}$ равен 64° .

Как всегда в тетрагональной системе, описание ячейки возможно либо с примитивным квадратом (2 молекулы), либо с базоцентрированным (4 молекулы) (фиг. 89, 90).

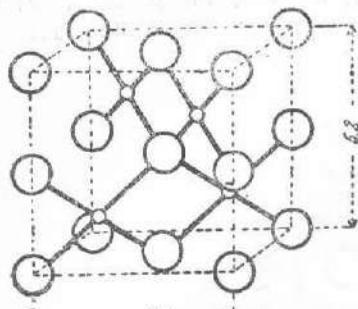
Таблица 21

Вещество	Размеры ячейки					Расстояния	
	2-молекулярная			4-молекулярная		$\text{Me}-\text{O}$	$\text{O}-\text{O}$
	a	c	c/a	a'	c/a'		
PdO	3.00	5.20	1.73	4.23	1.23	1.99	2.12
SnO	3.80	4.81	1.27	5.36	0.90	2.25	2.69
PbO	3.98	5.01	1.26	5.63	0.90	2.33	2.81

Изложенное представление о структуре PdO , как об аналоге PbO и SnO , вошло во все справочники по структурам. В 1934 г. Паулинг на основании теоретических заключений пришел к выводу, что такая структура мало вероятна, поскольку двувалентный катион Pd^{2+} по законам атомной квантовой механики (столь успешно примененным Паулингом для объяснения особенностей структуры соединений с Mo^{4+} , Pt^{2+} и др), должен создавать вокруг себя квадратную плоскую координацию.

Выше мы видели, что отношение осей c/a у PdO резко отлично от PbO и SnO (1.75 и 1.26), и, действительно, сотруднику Паулинга Хаггинсу удалось показать, что, повидимому, правильнее приписать PdO структуру куперита PtS , в которой каждый атом Pd находится в центре (в идеальном

случае) квадрата из 4 атомов O. Эти квадраты идут в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, чередующихся вдоль вертикальной оси (см. подробнее в описании структуры PtS). В случае идеальных квадратов отношение c/a было бы 2.0. В структуре PdO $c/a = 1.75$, т. е. квадраты сжаты по вертикали, превратились, таким образом, в прямоугольники.



Фиг. 91. Структура PdO по Хаггинсу.

На фиг. 91 приведена 4-молекулярная базоцентрированная ячейка. Относительно примитивной она повернута на 45° , и потому цепочки идут поочередно то вдоль одной диагонали квадрата, то вдоль другой.

ЛИТЕРАТУРА

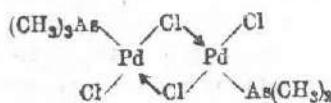
- PdO
- Levi G., Fontana C. Gazz. chim. ital., 56, 388—396 (1926).
 - Zachariasen W. Z. physik. Chem. 129, 412—416 (1927).
- SnO, PbO
- Levi G. Nuovo cimento 1, 335—346 (1924).
 - Levi G., Natta E. G. Ibid., 3 (1926).
 - Dickinson R. G., Friauf J. B. J. Am. Chem. Soc. 46, 2437—2462 (1924).
 - van Arkel A. E. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 652—654 (1925).
 - Halla F., Paulek F. Z. physik. Chem. 128, 49—70 (1927).
 - Weiser H. B., Milligan W. O. J. Phys. Chemistry, 36, 3039 (1937).
 - Pauling L. and Huggins M. L. Z. f. Kristallogr. 87, 235 (1934).
 - Huggins M. L. Chem. Review, 10, 427 (1932).

ДИХЛОРОБИС (ТРИМЕТИЛАРСИН) — μ -ДИХЛОРОДИПАЛЛАДИЙ И СООТВЕТСТВУЮЩИЙ БРОМИСТЫЙ АНАЛОГ



Данное соединение является типичным представителем целого класса комплексных соединений, у которых экспериментально определенный (во всех растворителях) молекулярный вес оказался в 2 раза больше молекулярного веса, получающегося из эмпирической формулы.

Для объяснения этого явления Вернер и Пфейфер в 1923 г. создали представление о «мостиках», связывающих две «эмпирические» молекулы в одну за счет ковалентных связей:

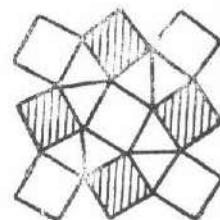


Соединение оказывается полиядерным, в данном случае двуядерным, с двумя «мостиками» (bridged compounds) между «полумолекулами».

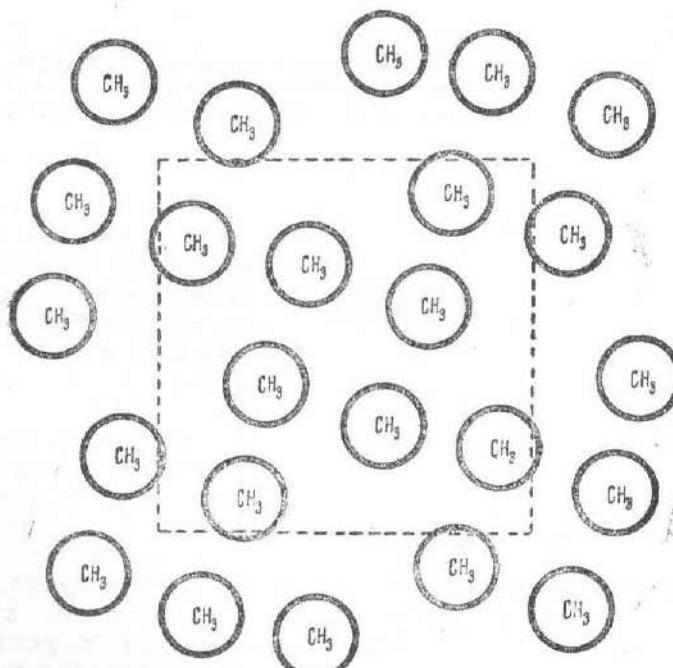
В представлении о четверной координации вокруг атома Pd связи, указанные стрелками и просто черточками, далее слились вместе, что и подтверждается реферируемой, чрезвычайно детально выполненной работой.

Основной мотив данной тетрагональной структуры (пространственная группа $C_{4h}^5 = I\frac{4}{m}$) — горизонтальные плоскости симметрии, но без горизонтальных двойных осей) тот же кеплеровский, что и у зеленой соли Магнуса: чередование кубов с двойным количеством тригональных призм. Узлы этих кубов и призм, т. е. «фон» структуры, составляют метильные группы CH_3 , а именно, $\frac{2}{3}$ от всего числа групп CH_3 (фиг. 92 и 93).

Как и в структуре соли Магнуса, половина кубов остаются пустыми. В заселенных полиэдрах располагаются, однако, не катионы, а анионы BrI и BrII и, кроме того, третья треть групп CH_3 . Вторую половину кубов из CH_3 заселяют атомы BrI , парами располагающиеся в диагонально-противоположных половинах одного и того же куба, т. е. можно считать каждый куб распавшимся на 2 призмы с прямоугольными треугольниками в основаниях. В четырех призмах, окружающих каждый заселенный куб, располагаются: по



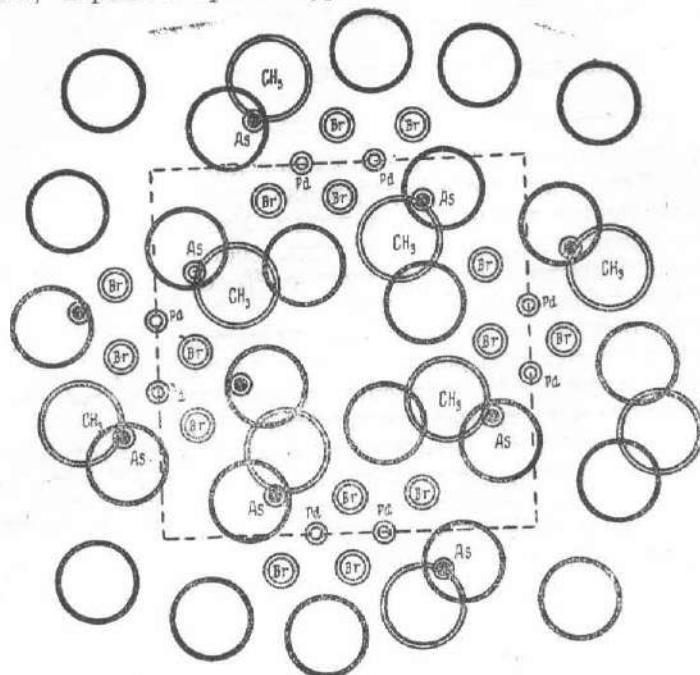
Фиг. 92. Основной мотив $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]_2\text{Pd}_2\text{Br}_4$ в паулинговских кубах и тригональных призмах.



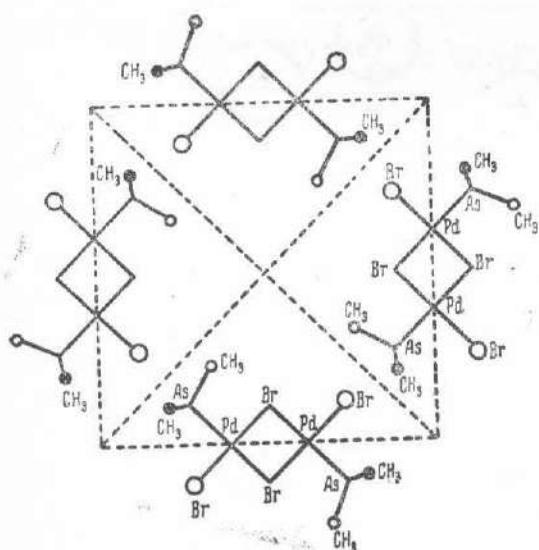
Фиг. 93. Упаковка двух третьей метильных групп в $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]_2\text{Pd}_2\text{Br}_4$.

концам одной диагонали квадрата пара атомов BrII и по концам второй — пара добавочных (третья треть) групп CH_3 . На фиг. 94 видно, что заселенные кубы значительно разрастаются за счет незаселенных.

Катионы, как это достаточно часто происходит в молекулярных соединениях, играют в архитектурном смысле роль вспомогательную.



Фиг. 94. Полиная структура $[(\text{CH}_3)_3\text{As}_2]_2\text{Pd}_2\text{Br}_4$: сплошные круги — простая кубическая упаковка двух третей CH_3 ; 1-й, 3-й и 5-й слои структуры; тонкие двойные круги — прочие атомы во 2-м слое; 4-й слой аналогичен, но повернут на 90° .



Фиг. 95. Ориентация молекул $[(\text{CH}_3)_3\text{As}_2]_2\text{Pd}_2\text{Br}_4$ в двух слоях элементарной ячейки.

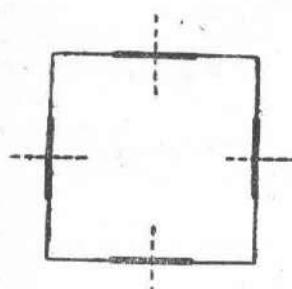
вляющих вершины куба вокруг какой-либо молекулы $[(\text{CH}_3)_3\text{As}_2]_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$, в состав этой молекулы входят только 4; остальные 4 входят парами в молекулы из выше- и нижележащего кубов. Хотя в двух последовательных слоях структуры пустующие кубы располагаются под

Подобно тому как в нитритах узлами упаковки являются атомы O, а атомы N лишь «стягивают» пары O, внедряясь между атомами O ковалентно, так и здесь атомы As внедряются ковалентно между трех групп CH_3 (две на одном из ребер призмы и третья внутри призмы), соединяя их в trimetilarsиноевую группу $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Атомы Pd подобным же образом склеивают в одно целое 3 атома Br (2BrI и 1 BrII) плюс еще один из атомов As. Геометрически атомы Pd попадают в углы квадрата 2 и 4, если считать диагональ 1—3 занятой двумя BrI (фиг. 94, 95).

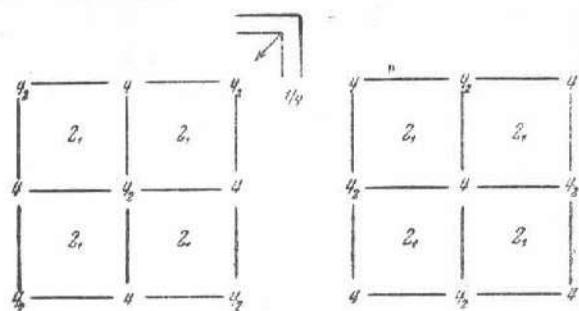
Из 8 групп CH_3 , соста-

пустующими же и заселенные под заселенными, но пары атомов Pd оказываются повернутыми своими осями одна пара в отношении другой на 90° . Другими словами, в призмах, расположенных одна над другой, чередуются то атомы Br II, то группы CH_3 , а в кубах атомы Pd и Br I. Благодаря этому повороту над Pd сверху и под ним оказывается по атому Br и можно говорить о вытянутом октаэдре вокруг Pd из $5 \text{Br} + 1 \text{As}$ (фиг. 96).

На языке геометрической кристаллографии заселенные и взаимно повернутые на 90° кубы сочленяются между собой в двухходовую четверную винтовую ось (4_2). Решетка объемноцентрированная, и кубы одного сорта составляют один комплекс (например в вершинах элементарной ячейки и в ее телесном центре), а кубы другого сорта второй (в серединах вертикальных ребер и в центрах оснований). Оси 4_2 переводят один комплекс в другой (фиг. 97). Итого в ячейке $2 \times 2 = 4$ молекулы.



Фиг. 96. Схема расположения молекул в вертикальном направлении:
— молекула на высоте $c = \frac{1}{2}$
---- молекула на высоте $c = 0$.



Фиг. 97. Чередование поворотных и винтовых осей в структуре $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]_2\text{Pd}_2\text{Br}_4$.

Удобнее в вершинах и центре ячейки помещать пустые кубы, через которые проходят поворотные четверные оси, и тогда ось 4_2 проходит через середины горизонтальных ребер, причем если на каких-либо ребрах порядок кубов 1, 2, 1, то на них перпендикулярный порядок 2, 1, 2 (фиг. 97).

Пустые кубы, располагающиеся один под другим, образуют как бы каналы, пронизывающие всю структуру параллельно четверной оси. В этих каналах легко задерживаются частицы органических растворителей, если будет подходить соответствующий размер молекулы, например диоксан, но не алкоголь.

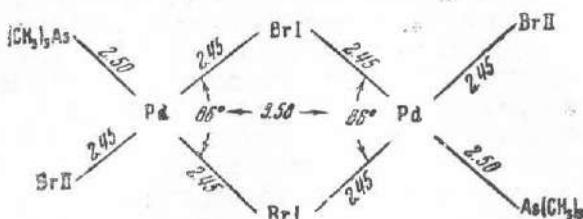
Если CH_3 внутри призмы тесно связан с двумя из вершин с помощью «проклеивающего» атома As, то атомы Br внутри своих призм связаны со своими CH_3 исключительно вандерваальсовскими «остаточными» силами. Слабость этих связей при наличии каналов определяет спайность по (110), настолько совершенную, что при обычной тонкоигольчатой структуре этих атомов соответственные иглы при одном боковом нажатии уже распадаются на сплошные пучки нитей.

Замечательно, что группа $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ располагается в отношении линии связи Pd — As не симметрично, как мы того могли бы ожидать и как это, вероятно, имеет место в жидкости, но, как то показывает фиг. 95, две группы CH_3 (ребро призмы) оказываются по одну сторону линии Pd — As и одна группа CH_3 по другую. Происходит это, как выше было отмечено, чтобы удовлетворить требованиям упаковки.

Координационное число Pd — 4; несколько вытянутый (за счет взаимоотталкивания 2 Pd *) квадрат, совершенно плоский, с углом 86° между связями Pd — Br.

* Ср. укорочение общего ребра в 2 полиэдрах ионной структуры. Здесь эффект меньше за счет замены ионных связей ковалентными.

Расстояния даются на схеме:



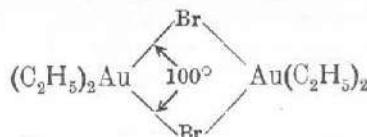
Кроме того, над и под атомом Pd располагаются по одному атому Br. Два таких атома дополняют координацию Pd до октаэдра (это атомы Br из ниже- и вышележащей «молекулы»), но очень вытянутого, так как соответствующие расстояния Pd—Br равны 3.74 Å. Если первые 4 расстояния мы назовем интрамолекулярными, то последние два будут интермолекулярными. Разница между двумя сортами расстояний близка к разнице между ковалентными и ионными расстояниями.

Таблица 22

Вещество	Размеры ячейки		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
$[(\text{CH}_3)_3\text{AsPdCl}_2]_2$ { из спирта	16.00	7.22	2.215
из диоксана	16.25	7.31	2.220
$[(\text{CH}_3)_3\text{AsPdBr}_2]_2$ из диоксана	16.60	7.48	2.222

Приимечание. Для хлорида, вполне изоморфного бромиду, детализированных расстояний нет.

Известно аналогичное соединение золота с вызывающим сомнения углом 100° между связями.*



ЛИТЕРАТУРА

Wells A. F. Proc. Roy. Soc. London, A., 167, 169—189 (1938).

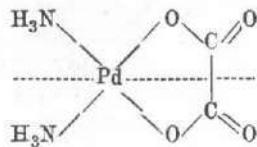
CIS-ДИАММИНООКСАЛАТ ПАЛЛАДИЯ $[(\text{NH}_3)_2\text{PdC}_2\text{O}_4]$

При обработке желтого (или красного) изомера получающегося при 200° *trans*- $[(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2]$ раствором $\text{K}_2(\text{COO})_2$ на холода количественно получается оксалат $[(\text{NH}_3)_2\text{PdC}_2\text{O}_4]$, при обработке же раствором NaNO_2 получается динитрит $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2]$, также количественно. Рентгеновский анализ, результаты которого ниже приводятся, показал, что первый является *cis*- а второй *trans*-соединением, т. е. мы имеем в процессе реакции при обычной температуре интерконверсию *trans-cis* в исходном ядре.

cis-диамминооксалат палладия $[(\text{NH}_3)_2\text{PdC}_2\text{O}_4]$ представляет собой очень четкую структуру с координационным числом — 4, характерную для слу-

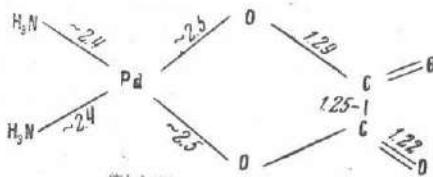
* Pauling and Huggins. Z. Kristallogr. 87, 228 (1934).

чая *cis*. В ней находятся конкретные молекулы, каждая из которых вполне отвечает формуле:

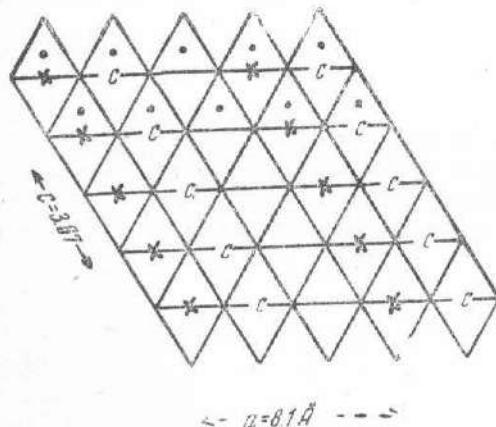


с зеркальной плоскостью симметрии, проходящей через атом Pd.

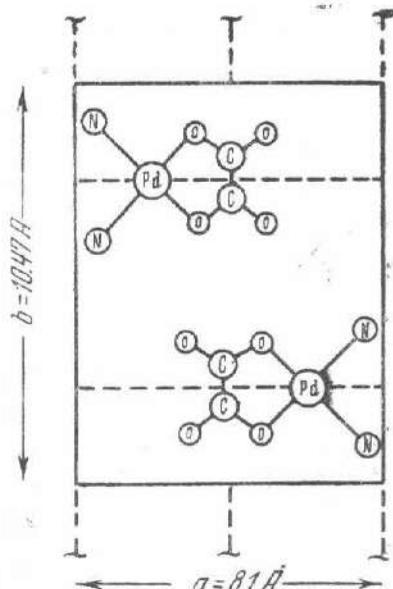
Соответствующие расстояния:



С другой стороны, структура близко напоминает PdCl_2 и, как в последней, мы придем к лучшему представлению о пространственной укладке, если исходить из псевдокубов, в диагональные плоскости которых уходят поочередно то Pd, то спаренная группа C — C.



Фиг. 98. Основной мотив *cis* = $[(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2]$ в паулинговских призмах:
X — атомы Pd; C — группы C—C.



Фиг. 99. Чередование молекул *cis*- $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$ в одном горизонтальном слое. Пунктиром даны зеркальные плоскости симметрии. Разрез по плоскости *ab* является общей гранью сдвоенных призм.

У C — C кубов все 8 вершин «куба» даются атомами O, у Pd-кубов 4 вершины NH_3 и 4 вершины O. Такие кубы тянутся параллельно грани *bc* сдвоенными слоями и в направлении оси *a* разделяются одиничными пустыми слоями из «кубов» — сдвоенных призм (фиг. 98). Угол призм очень близок к идеальному значению, а именно, вместо 120° он равен $122^\circ 23'$.

В вертикальном направлении (вдоль двойной винтовой оси) выше лежащий слой сдвоенных призм соединяется с нижележащим слоем по закону плотнейшей упаковки, т. е. образуя промежуточный слой из пустых тетраэдров и октаэдров. Последние показаны точками в двух верхних рядах, и, кроме того, порядок $Pd - (C - C) - Pd$ и т. д. (фиг. 99).

Две призмы + 2 слоя из тетраэдров и октаэдров делают ячейку по высоте на 20% большей, чем по оси c (три ширины призмы): $b = 10.47 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $C_{2h}^2 = P\frac{2}{m}$, т. е. хотя плоскость симметрии и зеркальная, но двойные оси все винтовые. Размеры a и c отвечают одной молекуле, размер b — двум молекулам в элементарной ячейке. Кристаллы удлинены по оси c (цепочки из призм) и легко расщепляются по (010).

Координационное число $Pd = 4$ (трапеция); большое основание трапеции отвечает $2N$ с расстоянием $Pd - N \approx 2.4$, меньшее отвечает 2 атомам О с расстоянием $Pd - O \approx 2.5$. Кроме того, еще имеется также $2N$ с расстоянием $Pd - O = 3.2$ и 2 О с расстоянием $Pd - O \approx 3.2$; 4 N и 4 O образуют вокруг Pd куб со стянутой одной из диагональных плоскостей.

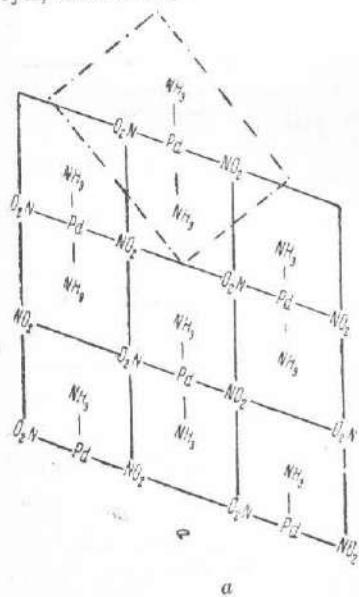
ЛИТЕРАТУРА

Mann F. G., Crowfoot D., Gattiker D. C., Wooster N. J. Chem. Soc., 1642—1652 (1935).

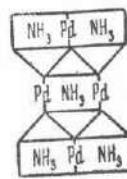
TRANS-ДИАММИНОДИНИТРИТ ПАЛЛАДИЯ $[(NH_3)_2Pd(NO_2)_2]$

В отличие от cis-формы, элементарная ячейка которой содержит 8 молекул, элементарная ячейка trans-формы содержит лишь 1 молекулу, но зато структура триклиническая; из элементов симметрии имеется лишь один центр симметрии.

Несколько идеализированная структура такова: плоский слой из сжатых по вертикальной оси кубов (ширина 4.5 Å, высота 2.1—2.3 Å). В центре каждого куба расположена группа NH_3 , в вершинах кубов лежат атомы О, стянутые парами вдоль вертикальных ребер кубов в группы NO_2 . Как показано



a



б



в

Фиг. 100. Основной мотив структуры *trans*-диамминодинитрата палладия $[(NH_3)_2Pd(NO_2)_2]$. Пунктиром выделена квазиромбическая элементарная ячейка
а — горизонтальная проекция, б — вертикальная проекция, в — полидр вокруг NH_3 .

На фиг. 100а и б, в стенах кубов поочередно сидят атомы Pd. Пунктиром выделена квазиромбическая элементарная ячейка (6.64×6.2). Вышележащий слой связан с нижележащим таким образом, что нижние ребра верхних кубов (сжатых квадратных призм) образуют с верхними

ребрами нижележащих трехгранных призмы, лежащие на боковой грани (фиг. 100в).

Различные расстояния $Pd - NH_3$ и $Pd - NO_3$ делают структуру триклинной.

$$\begin{array}{ll} a = 6.94 & \alpha = 65^{\circ}20' \\ b = 4.97 & \beta = 80^{\circ}00' \\ c = 6.2 & \gamma = 53^{\circ}46' \end{array}$$

Малая высота кубов делает то, что NH_3 в отношении О приобретает координацию вместо 4 даже 12 (полиэдр, показанный на фиг. 100 в виде куба, сделанного сверху и снизу трехгранный призмой).

Координация $Pd - 4$ в отношении 2 N из аминогрупп NH_3 и 2 N из нитритных групп NO_2 (ромб с расстояниями $Pd - NH_3 \approx 2.4 \text{ \AA}$, $Pd - NO_2 \approx 2.8 \text{ \AA}$).

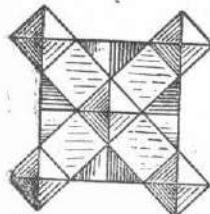
Если рассматривать расстояния $Pd - O \approx 2.95 \text{ \AA}$ как самостоятельные, то координация Pd будет в виде сжатого сбоку октаэдра с экватором из прямоугольника 4 O и с двумя полюсами NH_3 .

ЛИТЕРАТУРА

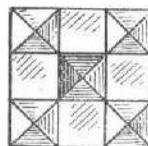
Mann F. G., Crowfoot D., Gattiker D. C. and Wooster N. J. Chem. Soc. London, 1642—1652 (1935).

ПЕНТАММИНЫ $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ Co- и Cr-СОЕДИНЕНИЯ

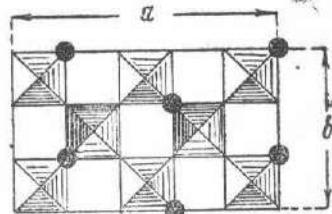
Выше мы видели, что фторидные аналоги K_2PtCl_6 допускают замену в них одного из 6 F на H_2O без изменения структурного типа и то же возможно в гексамминах, где одна из 6 групп NH_3 заменяется на 1 или даже 2 H_2O .



Фиг. 101. Четырехмолекулярная ячейка K_2PtCl_6 .

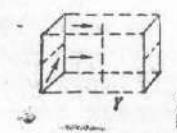


Фиг. 102. Двумолекулярная ячейка K_2PtCl_6 .

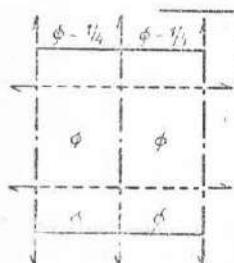


Фиг. 103. Атомы Cl в K_2PtCl_6 , замещаемые группами NH_3 .

Возможность замены в первой координационной сфере одного из NH_3 на Cl, вообще на галоген, также давно известна. Однако соответствующая подстановка происходит уже с конкретным нарушением структурного типа.

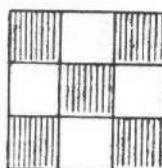


Фиг. 104—105. Пространственная группа V_h^{16} .

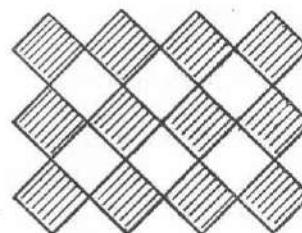


Симметрия кристаллов вместо кубической становится ромбической. В тонкой структуре происходит замещение одного из NH_3 на Cl не случайно-статистически, а по строго определенному закону.

Соответствующие изменения легко выводятся из структуры K_2PtCl_6 . Последнюю изобразим не в виде кубической ячейки, а в виде квадратной (ср. $K_2OsO_2Cl_4$), т. е. не гранецентрированной, а объемноцентрированной. Если ячейку удвоить и, далее, поочередно полосами заменять NH_3 на Cl и оттягивать правые углы квадратов то вверх, то вниз, то мы придем к структуре пентаммина (фиг. 101, 102, 103). В среднем этаже структуры атомы Cl , заменившие NH_3 , располагаются как раз под атомами Cl из верхнего этажа. Вся экваториальная плоскость октаэдра $A(NH_3)_6$ таковой остается и в пентаммине, т. е. Rh , 3 NH_3 и Cl лежат в одной плоскости, являющейся единственной зеркальной в пространственной группе $V_h^{16} = Pn\bar{a}m$ (фиг. 104, 105).



Фиг. 106. Элементарная ячейка K_2PtCl_6 из павлиноговских кубов.



Фиг. 107. Шесть объемноцентрированных ячеек K_2PtCl_6 .

Ясно, что такой способ оттягивания бывшей тетрагональной элементарной ячейки увеличивает один из размеров вдвое. Замечательно, однако, что общим результатом будет не увеличение, а уменьшение объема элементарной ячейки за счет использования при замене 1 NH_3 на Cl пустого октаэдра, рядом находящегося, а также уменьшения размеров центрального катиона при повышении его валентности.

Так, в случае хлористого и иодистого кобальта, для которых существуют и гексаммин и пентаммин, мы имеем:

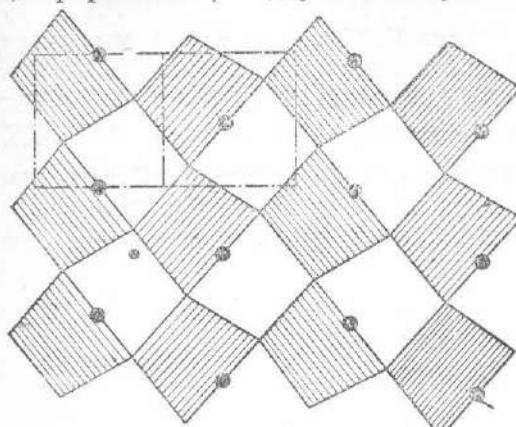
	гексаммины кубические*	пентаммины ромбические
$Co - NH_3 - Cl$.	$14.30 \times 7.15 \times 10.19$	$13.17 \times 6.70 \times 10.29$
$Co - NH_3 - J$.	$15.44 \times 7.72 \times 10.91$	$14.50 \times 7.55 \times 10.79$

Это уменьшение размеров хорошо согласуется с известной повышенной устойчивостью пентамминов Rh и Ig по сравнению с гексамминами. Кроме того, вновь введенный Cl оказывается почти в центре немного деформированного куба из 8 NH_3 (поставленного на ребро), что, очевидно, также благоприятно оказывается на устойчивости соединения.

Если рассматривать структуру гексаммина как флюоритоподобную, т. е. как простую кубическую упаковку из ионов Cl , в половине кубов которой расположились крупные комплексные катионы $A(NH_3)_6$ (так что каждая из 6 групп NH_3 располагается приблизительно в центре грани куба), то соответствующая пентамминовая структура выразится кубами, у которых одна из 6 граней сильно расширена (фиг. 106, 107). По ориентировке этой грани кубы в бывшей CaF_2 -структуре распадаются на два сорта (фиг. 108), которые сливаются в одну структуру с помощью, например, клиноплоскостей скольжения (показанных на рисунке соответственным пунктиром), переводящих кубы одного сорта в кубы другого, лежащие этажом ниже, как раз под пустотами верхнего слоя.

* Соответственные «кубические» размеры, пересчитанные на удвоенную объемноцентрированную ячейку.

Для наиболее хорошо изученного $[Rh(5NH_3 \cdot 1Cl)]Cl_2$ (пространственная группа $V_h^{16} = Pnma^*$) размеры: $a = 13.33 \text{ \AA}$; $b = 6.71 \text{ \AA}$; $c = 10.42 \text{ \AA}$. В ячейке 4 молекулы. Эта полная ячейка разбивается на 2 квазиобъемно-центрированных, с двумя молекулами в каждой.



Фиг. 108. Полиэдрическое изображение структуры пентаммина (4 элементарных ячейки; одна из них выделена жирным пунктиром).

Исследованные рентгенометрически аналогичные соединения приведены в табл. 23.

Расстояния в октаэдре вокруг родия:

$$Rh - Cl = 2.40 \text{ \AA}$$

$$Rh - NH_3 = 2.23 \text{ \AA}$$

Расстояния в группе $5NH_3 + 1Cl$ вокруг Rh:

$$N - N = 2.96 \text{ и } 3.17$$

$$Cl - N = 3.26 \text{ и } 3.54$$

Расстояния между Cl и N из разных групп

$$Cl - N = 3.28; 3.34 \text{ \AA}$$

Расстояния центрального Cl_{II} в кубооктаэдре от каждого из 10 N — 3.44 \AA , от 2 Cl_I — 3.98 \AA .

Таблица 23

Вещество	Размеры ячейки		
	a	b	c
$[Rh(5NH_3 \cdot 1Cl)]Cl_2$. . .	13.32	6.71	10.42
$[Co(5NH_3 \cdot 1Cl)]Cl_2$. . .	13.17	6.70	10.29
$[Co(5NH_3 \cdot 1J)]J_2$. . .	14.50	7.55	10.79
$[Ir(5NH_3 \cdot 1Cl)]Cl_2$. . .	{}	Установлена изоморфность	
$[Cr(5NH_3 \cdot 1Cl)]Cl_2$. . .			

ЛИТЕРАТУРА

West C. D. Z. Kristallogr. 91, 181—186 (1935).

ГЕКСАММИН $Rh(NH_3)_6Cl_3$

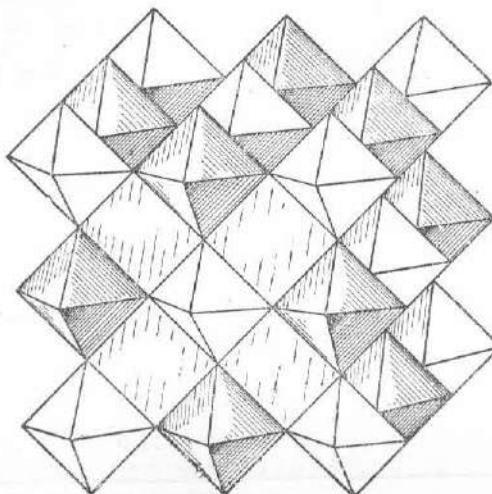
Выше мы видели, что в структуре $(NH_4)_2PtCl_6$, помимо октаэдров, занятых атомами Pt, существует еще такое же число пустых октаэдров; более того, эти пустые октаэдры оказываются, как было отмечено, значительно крупнее заселенных. Это обстоятельство позволяет ввести в эти октаэдры катионы более крупные, в частности, группы аммония NH_4 . Таким образом, мы приходим к структурному типу $(NH_4)_3AlF_6$, $(NH_4)_3FeF_6$, в котором частицы NH_4 двух сортов: $\frac{2}{3}$, как и в $(NH_4)_2PtCl_6$, заселяют кубооктаэдры с координационным числом 12, $\frac{1}{3}$ заселяют укрупненные октаэдры с координационным числом 6. Заметим, что вообще группа NH_4 встречается в поли-

* Эта пространственная группа, если исходить из тетрагональной, берется не в обычном представлении (с центром симметрии по вершинам), но сдвинутом положении — фиг. 105.

эдрах разного объема, например в октаэдрах, кубах и кубооктаэдрах, что объясняется значительной рыхлостью и «поляризумостью» иона NH_4^+ .

В $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ мы имеем как бы антизоморфный случай, и здесь в двух сортах координационных полизидров фигурирует также крупный, но сильно поляризующийся, рыхлый анион хлора (фиг. 109).

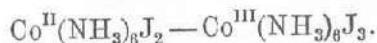
Структура близка к типу перовскита CaTiO_3 , где также мы имеем сплошь заселенные кубооктаэдры Са и октаэдры Ti. В перовските, однако, при тождестве всех октаэдров ячейка примитивная из одного кубооктаэдра и окружающих его $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ октаэдров, тогда как в $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ наличие двух сортов октаэдров (с Cl и с Rh) увеличивает ребро ячейки в два раза (и объем в 8 раз) и делает ее гранецентрированной (из $O_h^1 = Pm\bar{3}m$ у перовскита мы имеем для $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ пространственную группу $O_h^5 = Fm\bar{3}m$).



Фиг. 109. Структура гексаммина $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

Затушеванные — октаэдры и кубооктаэдры, содержащие Cl; белые — октаэдры $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^+$.

Хорошо известно, что подобное внедрение добавочных Cl вызывает уменьшение ячейки, вероятно, за счет уменьшения ионного радиуса катиона с возросшей валентностью:



Координационные числа: Rh — 6, правильный октаэдр из 6 групп NH_3 ; Cl_I — 12, кубооктаэдр из 12 групп NH_3 ; Cl_{II} — 6, правильный октаэдр из 6 групп NH_3 , но более крупный, чем октаэдр вокруг Rh.

Рентгенометрически исследовано небольшое число соединений этого типа (табл. 24).

Известен один случай пентаминопаквосоединения, относящегося к этому типу (статистическое замещение одного из NH_3 на H_2O): $[\text{Co} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{J}_3$ с $a = 10.88 \text{\AA}$.

В многих случаях имеет место замена в кубооктаэдре Cl на целую группу SO_4^2- , BF_4^- , PF_6^- , что должно сопровождаться оговоркой, сделанной для аналогичных структур типа $\text{Me}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$. Среди таких структур два пентаминопаквосоединения:

Таблица 24

Вещество	Ребро куба a	Расстояния				
		Me — X	(NH ₄) — X	(NH ₄) _{II} — X	(X — X) _{Me}	(X — X) _{NH₄}
(NH ₄) ₃ AlF ₆	8.40	1.85	2.54	3.16	2.62	3.60
(NH ₄) ₂ FeF ₆	9.10	1.90	2.60	3.24	2.68	3.65
(NH ₄) ₂ MoO ₃ F ₃	10.89	2.00	3.50	3.90	2.82	3.98
Co(NH ₃) ₆ F ₃	10.89	2.00	3.50	3.90	2.82	3.98
Rh(NH ₃) ₆ O ₃						

установлена изоморфия

Вещество	Ребро элемент. куба a
[Co · 6NH ₃] (ClO ₄) ₃	11.39
[Co · 5NH ₃ · H ₂ O] (ClO ₄) ₃	11.32
[Cr · 6NH ₃] (ClO ₄) ₃	11.54
[Co · 6NH ₃] (BF ₄) ₃	11.21
[Co · 6NH ₃] (PF ₆) ₃	11.67
[Cr · 5NH ₃ · H ₂ O] (ClO ₄) ₃	11.47

В гексамминах одна и даже две частицы NH₃ без нарушения структурного типа могут заменяться на H₂O; точно так же в гексаквосоединениях возможна замена 1—2 частиц H₂O на NH₃, но между самими гексакво- и гексаминосоединениями есть резкий структурный разрыв. Гексаквосоединения описываются далее.

	a	Me — F
(NH ₄) ₃ VF ₆	9.040	1.900
(NH ₃) ₃ CrF ₆	9.010	1.893

ЛИТЕРАТУРА

- Pauling L. J. Am. Chem. Soc. 46, 2738 (1924).
- Menzer G. Z. Kristallogr. 73, 113 (1930).
- Pauling L. Ibid. 74, 104 (1930).
- Hentschel H., Rinne F. Ber. Verhandl. Sächs. Akad. 79, 3, 5 (1927).
- Paserini L., Pianani R. Gazz. chim. ital., 62, 288, 289, 295 (1932).

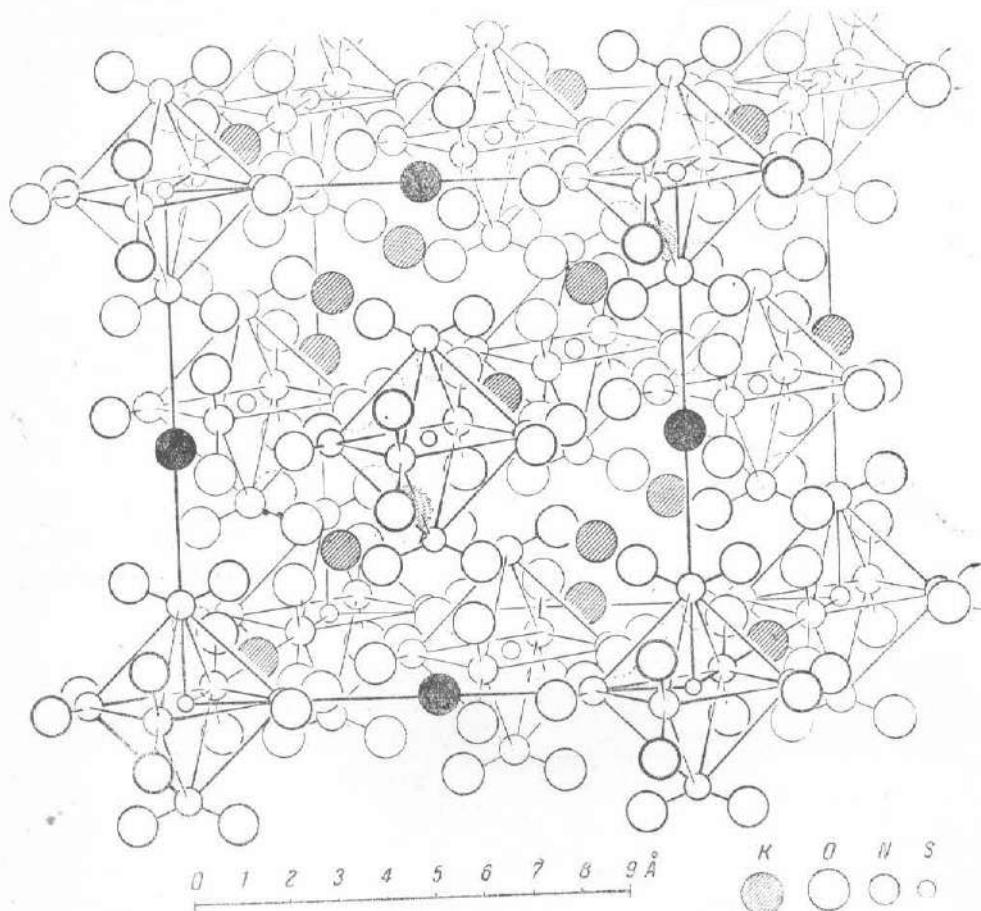
СТРУКТУРА K₃Ir(NO₂)₆

Формально этот структурный тип выводится из предыдущего (NH₄)₃AlF₆ заменой NH₄ на K и F на NO₂. Если взять октаэдр из 6 N, то так как у этого октаэдра 12 ребер, то весьма соблазнительно разместить 12 кислородов посередине этих ребер. Так и поступил первый исследователь нитритов Феррари. Но что поместить тогда на срединах ребер пустых октаэдров? Далее, получаются невозможно короткие расстояния Ir — O. Если один атом внутри кубооктаэдра из крупных атомов можно заменить на небольшую группу, то здесь ведь все F, Cl заменяются на NO₂ и создается упаковка из одних только O. Точно так же, если возможно допустить для NH₄ одновременное нахождение и в кубооктаэдрах и в октаэдрах, то это затруднительнее для более жестких атомов K.

Изучение целого ряда нитритов: NaNO₂, KNO₂, AgNO₂ показало, что группа NO₂ во всех этих соединениях одинакова, а именно, это пара атомов O, уложком скрепленная атомом N. Такова структура, если рассматривать только центры тяжести 1 N — 2 O.

Если же одеть атомы O сферами соответствующих радиусов, то окажется, что соединяющий атом N почти теряется в сферах 2 атомов O.

Таким образом, прежний октаэдр AlF_6 теперь для $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ прекращается в 12-вершинник из 12 атомов O (не считая N) вокруг центрального атома Ir.



Фиг. 110. Общий вид структуры $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ из шаров.

Более подробный структурный анализ показал, что этот 12-вершинник не кубооктаэдр, а весьма близок к правильному икосаэдру — 20-граннику с 12 вершинами. Хотя икосаэдр с его пятерными осями фигура не кристаллографическая, однако кристаллографам давно известно, что они могут его иметь как комбинацию из пентагондодекаэдра (ширитоэдра), имеющего 12 граней, плюс октаэдр, имеющий 8 граней ($12 + 8 = 20$).

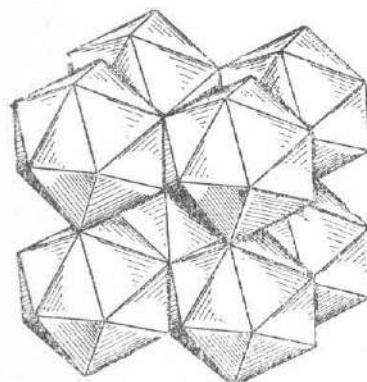
Такой икосаэдр не может в точности быть равен правильному, но кристаллограф обязан считать его симметрию равной симметрии ширита T_h (4 тройных оси + $3L_2 + 3P + C$: груша T_h^3).

В такие же икосаэдры превращаются и те октаэдры, которые пустуют в K_2PtCl_6 и заняты $(\text{NH}_4)_n$ в $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Отличие по существу между двумя сортами икосаэдров будет в том, что, в Ir-полиэдрах атом N лежит на ребре O — O внутри полиэдра, в K-полиэдрах — снаружи.

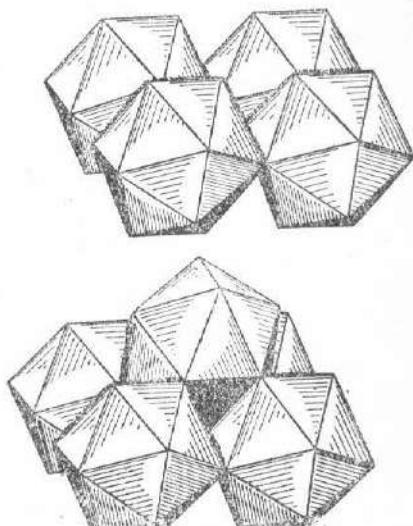
Таким образом, теперь, действительно, всем К предоставляет возможность иметь координационное число 12; более того, 12-вершинные икосаэдры оказываются несколько крупнее кубооктаэдра.

Правда, это же замечание относится и к центральному атому Ir, который тоже находится внутри икосаэдра из 12 атомов O, но « boltzание » Ir в этом икосаэдре несколько компенсируется приближающимися к нему от ребер атомами N.

Икосаэдры разных сортов все связаны между собой общими ребрами $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O}$, как показано на фиг. 110.



Фиг. 111. Структура $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ из икосаэдров.



Фиг. 112—113. Та же структура (см. фиг. 111) с приподнятым верхним слоем икосаэдров.

Элементарная ячейка состоит из 16 икосаэдров: 4 Ir-полиэдров в вершинах элементарного куба и в центрах граней, 4 полиэдров KI (1 в центре ячейки и 3 в серединах ребер) и 8 полиэдров KII в центрах каждого октанта. Первые восемь повернуты относительно других восьми на 90° и, таким образом, ячейка будет не объемноцентрированной (хотя она квазицентрированная) и не примитивной (такой была бы девятка икосаэдров — фиг. 111—113, если бы все икосаэдры были тождественны), а гранецентрированной.

С точки зрения антизодесмии, т. е. с точки зрения преимущественной связи групп NO_2 с центральным Ir или Co, и здесь икосаэдры вокруг Ir и Rh можно считать шароподобными, и структура описывается как плотнейшая кубическая установка из этих крупных шаров, причем, во всех тетраэдрических и октаэдрических пустотах этой упаковки располагаются катионы KI и соответственно KII.

Координационное число Ir или Rh — 6 в отношении атомов N, расположющихся в виде правильного октаэдра, и 12 в отношении лишь немногим более удаленных атомов O в форме почти правильного икосаэдра с расстояниями 2.04 и 2.67 \AA в $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

На фиг. 111—113 приведена $1/8$ ячейки по объему (с ребрами, равными половине ребра ячейки) — октант. Приведенные на рисунках 9 икосаэдров распадаются на три сорта: средний полиэдр KI, который соответствует кубооктаэдру NH_4 в $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; 1, 4, 6, 7 — полиэдры Ir, 6 N и, наконец, 2, 3, 5, 8 — полиэдры KII, отвечающие октаэдрам NH_4 в $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

Известно очень большое число соединений типа $K_3Ir(NO_2)_6$.

Размеры элементарного куба и расстояния приведены в табл. 25.

Таблица 25

Вещество	Ребро куба a	Расстояния				
		Me — N	Me — O	KI — O	KI — N	KII — O
$K_3Rh(NO_2)_6$	10.63	—				
$K_3Ir(NO_2)_6$	10.75	2.75				
$(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$	10.91	—				
$(NH_4)_3Ir(NO_2)_6$	10.73	2.79				
$Tl_3Rh(NO_2)_6$	10.91	—				
$Tl_3Ir(NO_2)_6$	10.73	2.79				
$Rb_3Ir(NO_2)_6$	10.88	—				
$Rb_3Co(NO_2)_6$	10.77	2.80				
$K_3Co(NO_2)_6$	10.46	2.04	2.67	3.05	3.74	2.96
$(NH_4)_3Co(NO_2)_6$	10.78	2.10	2.75	3.15	3.86	3.05
$Tl_3Co(NO_2)_6$	10.72	—				
$Rb_3Co(NO_2)_6$	10.73	—				
$Cs_3Co(NO_2)_6$	11.15	—				
$Cs_3Ir(NO_2)_6$	11.17	2.90				
$Cs_3Rh(NO_2)_6$	11.80	—				

В большом числе соединений два сорта положений атомов К замещаются двумя сортами атомов (табл. 26 и 27).

Таблица 26

Вещество	Ребро элемент. куба a	Расстояния				
		Me —	Me — O	KI — O	KI — N	KII — O
$K_2CaNi(NO_2)_6$	10.34	2.17	2.78	3.02	3.68	2.78
$K_2PbCu(NO_2)_6$	10.65	2.24	2.87	3.11	3.79	2.87
$K_2PbCo(NO_2)_6$	10.40					
$K_2PbNi(NO_2)_6$	10.55					
$K_2CaNi(NO_2)_6$	10.29					
$K_2SrNi(NO_2)_6$	10.49					
$K_2BaNi(NO_2)_6$	10.67					
$K_2CaCo(NO_2)_6$	10.17					
$K_2SrCo(NO_2)_6$	10.23					
$K_2BaCo(NO_2)_6$	10.45					
$(NH_4)_2HgNi(NO_2)_6$	10.46					
$Tl_2HgNi(NO_2)_6$	10.42					
$K_2HgNi(NO_2)_6$	10.29					
$Rb_2HgNi(NO_2)_6$	10.47					
$K_2CdNi(NO_2)_6$	10.28					

Таблица 27

Вещество	α	Вещество	α	Вещество	α
$Cs_2Bi(NO_2)_6$	11.19	$Cs_2NaBi(NO_2)_6$	11.15	$K_2BaFe(NO_2)_3$	10.43
$K_2LiBi(NO_2)_6$	10.54	$Tl_2NaBi(NO_2)_6$	11.01	$K_2PbFe(NO_2)_3$	10.31
$Rb_2LiBi(NO_2)_6$	10.59	$(NH_4)_2NaBi(NO_2)_6$	10.99	$K_2SrFe(NO_2)_3$	10.30
$Cs_2LiBi(NO_2)_6$	10.94	$K_2AgBi(NO_2)_6$	10.95	$K_2HgFe(NO_2)_3$	10.22
$Tl_2LiBi(NO_2)_6$	10.64	$Rb_2AgBi(NO_2)_6$	11.05		
$(NH_4)_2LiB(NO_2)_6$	10.43	$Co_2AgBi(NO_2)_6$	11.19		
$K_2NaBi(NO_2)_6$	10.88	$Tl_2AgBi(NO_2)_6$	11.06		
$Rb_2NaBi(NO_2)_6$	10.98	$(NH_4)_2AgBi(NO_2)_6$	11.10		

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferrari A. e Colla C. Gazz. chim. ital. 63, 507 (1933); 65, 168, 789 (1935).
2. Idem. Rendiconti Accad. Lincei, 17, 390 (1933); ibid. 28, 45 (1933).
3. Drieh M. und Verweel H. J. Z. Kristallogr. 95, 308 (1936).
4. Ferrari A. e Ciccioli Z. Gazz. chim. ital. 66, 581—590 (1936).
5. Ferrari A. e Colla C. Rendiconti Accad. Lincei, 11, 755—760 (1930); ibid. 14, 435—441, 511—514 (1931).

СОЛЬ ЖЕРАРА $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4]$

Подобно тому как структура $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ представляет собой общую плотнейшую упаковку из ионов Cl и ионов NH_4^+ , так и в соли Жерара имеется общая упаковка из ионов Cl и молекул NH_3 . Упаковка эта гексагональная плотнейшая с некоторым искажением, о котором говорилось при описании структуры IrO_2 , OsO_2 — типа рутила TiO_2 .

В колонках из октаэдров, накладывающихся друг на друга в вертикальном направлении по горизонтальному ребру, чередуются два пустых октаэдра и один заселенный (фиг. 114). На рисунке видно, что, таким образом, действительно получается квазицентрированная структура, поскольку хотя один октаэдр оказывается в центре квадратной призмы с 8 октаэдрами по ее вершинам, но этот центральный октаэдр повернут в отношении вершинных на 90° .

В центре каждого заселенного октаэдра находится атом Pt; вершины стоящего вертикально на ребре квадрата заняты атомами Cl; перпендикулярная к этому квадрату горизонтальная ось соединяет 2 группы NH_3 .

Таким образом, каждый заселенный октаэдр образует вполне конкретную комплексную молекулу $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4]$, целиком нейтрализованную уже в первой координационной сфере.

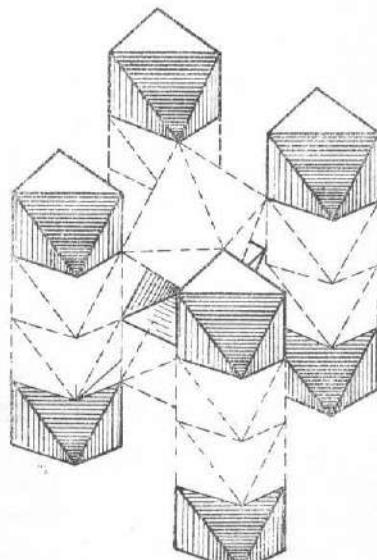
Все элементы симметрии те же, что и у рутила TiO_2 — IrO_2 : пространственная группа D_{4h}^{14} с винтовыми осями 4_2 и также структура характеризуется двумя молекулами в элементарной ячейке.

Координационное число атома Pt — 6; неравноценные атомы, расположенные в виде октаэдра. Поставленный вертикально экватор этого октаэдра образуют 4 Cl; полосами являются 2 группы NH_3 . Экватор, как указано, поставлен своей плоскостью вертикально, т. е. параллельно четверной оси всей структуры — 4_2 , идущей в пустом «канале» (см. оговорку в конце описания структуры рутила) между четырех колонок из октаэдров.

Расстояния Pt — Cl соответствуют тем же расстояниям в $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, т. е. $\text{Pt} - \text{Cl} \approx 2.35 \text{ \AA}$, $\text{Cl} - \text{Cl} \approx 3.6 \text{ \AA}$.

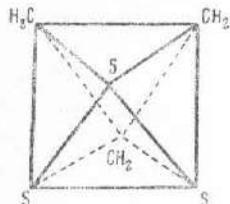
Расстояния Pt — NH_3 примерно те же: $2.4—2.5 \text{ \AA}$. В результате к вадратизации первоначальной гексагональной плотнейшей упаковки (см. IrO_2) каждый NH_3 или Cl имеет не 12 себе подобных соседей, а лишь 11 (13).

Размеры элементарной тетрагональной ячейки: $a = 5.72 \text{ \AA}$; $c = 10.37 \text{ \AA}$; $c/a = 1.813$.



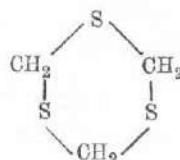
Фиг. 114. Структура соли Жерара из паулинговских октаэдров.

Весьма близок к структуре $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ тритиоформальдегид-тритиометилен $(\text{CH}_2)_3\text{S}_3$. Разница в том, что в данной структуре, если исходить из основной гексагональной укладки октаэдров, искажение происходит не в сторону квадратизации мотива, как в TiO_2 — IrO_2 — $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$, а наоборот, в сторону противоположную, так что симметрия остается ромбической C_{2v}^7 (те же соотношения симметрии существуют между рутилом TiO_2 и марказитом FeS_2).



Фиг. 115. Молекула тритиометиlena $(\text{CH}_2)_3\text{S}_3$ как прототип молекулы соли Жерара.

Кроме того, здесь отсутствует центральный атом в каждом октаэдре, но выделяются уплощенные октаэдры за счет «атомной» связи в неплоском кольце, тогда как вне этих колец связь остаточная, вандерваальсовская (фиг. 115).



ЛИТЕРАТУРА

1. Cox E. G. and Preston G. H. J. Chem. Soc. London, 1089—1093 (1933).
2. Moerman N. F. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 56, 661 (1937).
3. Moerman N. F. und Wiebenge L. Kristallogr. 97, 328 (1937).

ТРИМЕТИЛХЛОРИД ПЛАТИНЫ $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$

Эта структура, не разработанная до конца, представляет, однако, принципиальный интерес. В большинстве исследованных структур оказалось, что нормальная 4-валентная платина имеет октаэдрическое окружение, тогда как 2-валентная Pt характеризуется плоским квадратным или близким к нему окружением.

В случае $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$ мы имеем кубическую структуру с элементарным кубом $a = 10.52 \text{ \AA}$, в котором размещается 8 молекул по закону одной из объемноцентрированных групп без центра симметрии (T^2 , T^3 , T_d^3), причем через Pt должна проходить тройная ось, что исключает квадратный случай окружения и заставляет думать о тетраэдре — правильной трехгранной пирамиде с Cl в вершине и 3 группами NH_3 в основании.

Отсутствие центра симметрии и группа T_d^3 говорит о близости структуры по мотиву к SiF_4 (T_d^3), а не к SnJ_4 (T_h^6 , в которой есть центры симметрии).

ЛИТЕРАТУРА

- Cox E. G., Webster K. C. Z. Kristallogr. 90, 561 (1935).

СТРУКТУРЫ $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaPd}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

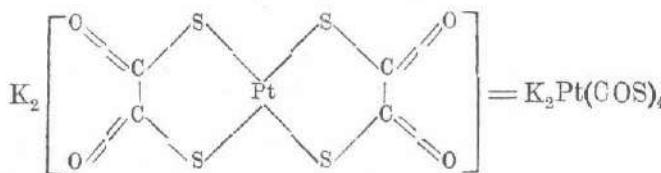
Брассер, Рассенфосс и Пьерар показали, что эти моноклинные двойные соли изоморфны, но наличие кристаллизационной воды затруднило доказательство того, что во всех них имеет место квадратная (прямоугольная) координация вокруг Pt, Pd и Ni. Совершенно отчетливо это показывается на дитиоксалатах, разбираемых ниже.

Отметим также изоморфизм ромбических ($D_2^3 = V^3$) $\text{CaPt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaPd}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Brasseur H., de Rassenfosse A., Piérad. J. Z. Kristallogr. 88, 210—222 (1934).
- Iidem. Bull. Soc. Roy. Sci. de Liège, № 2, 31—33, 1934.
- Brasseur H., de Rassenfosse A. Ibid., 24—33, 68—73, 171—175, (1935).

КАЛИЕВЫЙ ДИТИООКСАЛАТ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И НИКЕЛЯ (БЕЗВОДНЫЙ)



Эти три соединения двувалентных Ni, Pt и Pd с квадратной (точнее — прямоугольной) координацией вокруг ядра все изоморфны между собой.

Данная структура является примером «хелатовых» (по английской терминологии) соединений, когда кислотный радикал занимает (своими двойными «щупальцами» — chelae) 2 места в первой координационной сфере и потому в молекуле образуются внутридядерные кольца.

Плоская координация вокруг центрального атома оказывает доминирующее влияние на всю структуру. Весь сложный анион вокруг Pt, Pd, Ni плоский. Соседние анионы укладываются в той же плоскости и, наконец, в той же плоскости между анионами укладывается соответствующее количество нейтрализующих ионов K (вторая сфера). Так как радиусы ионов O^{2-} и K^{+} примерно одинаковы, то плоскую упаковку можно представить себе как упаковку из крупных атомов (ионов) S^{2-} ($R = 1.8$), проложенную рядами из менее крупных K^{+} и O^{2-} ($R = 1.33$). Ионы S, стягиваемые в квадраты вокруг Ni, Pt, Pd, укладываются в квадратную упаковку, и между ними полосы из K- и O-ионов в плотнейшей упаковке (треугольной).

Квадраты из S^{2-} анионов через один стягиваются четырехвалентным

металлом. Внутри трапеций  помещаются спаренные C — C.

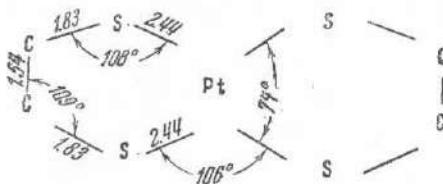
Междуд каждыми двумя атомами O данной молекулы прокладывается по катиону K, который с другой стороны граничит еще с 2 атомами O от 2-й и 3-й молекул. Таким образом, на 2 плотно приставленных атома S мы имеем рядом $2 + 1 = 3$ тесно приставленных K + O, соответственно отношению радиусов (Фиг. 116 и 117). Все слои структуры между собой тождественны, но сдвинуты относительно друг друга на $\frac{1}{4} b$ ($\frac{1}{4} b = \frac{1}{2}$ диаметра S^{2-}) вдоль моноклинной оси и на $\frac{1}{2} a \cos \beta \approx 4\text{\AA}$ (т. е. на $\frac{1}{5}$). Этот сдвиг вызван необходимостью для атомов S из верхнего слоя прийтись над O + K атомами нижележащего, и не непосредственно над ними, а лучше над «дырками» в соответствующих слоях.

Действительно, расстояние между слоями равно $\frac{1}{2} a \sin \beta = 3.4\text{\AA}$. Эта величина значительно меньше диаметра иона S^{2-} .

Так как вдоль оси a , правильнее — вдоль $a \sin \beta$, мы имеем исключительно вандерваальсовскую связь между слоями плотнейшей упаковки,

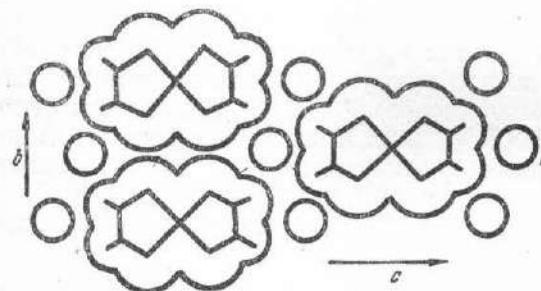
то по соответствующей грани мы имеем совершенную спайность. Упаковка, однако, столь тесна, что очень часты игольчатые кристаллы с осью нити, как раз перпендикулярной плоскостям упаковки. Направление этой оси соответствует минимальному размеру элементарной ячейки.

Координационное число Pt и Pd — 4; прямоугольник из 4 анионов S^{2-} . Расстояния, почти одинаковые для Pt и Pd, приведены в следующей схеме:

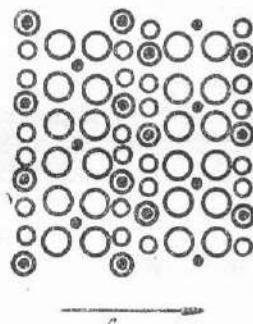


Угол между связями Pt — S около 74° .

Пространственная группа моноклинная $C_{2h}^6 = A\frac{2}{a}$. Это значит, что хотя кристаллы как целое обладают плоскостью симметрии и хотя отдельные молекулы (правильнее — анионы) имеют даже 3 зеркальные плоскости, но во всей кристаллической упаковке зеркальных плоскостей нет, а имеются лишь скользящие плоскости. Атомы Me оказываются поочередно на $\frac{1}{8} b$ то с одной, то с другой стороны вертикальной плоскости. Есть только двойные поворотные оси: они проходят через катионы Me. Соответствующие винтовые двойные оси проходят между атомами K, переводя их один в другой.



Фиг. 116. Структура калийдитиооксалата платины (проекция на плоскость bc).



Фиг. 117. Та же структура (см. фиг. 116), как плотнейшая упаковка атомов K, S, O и группы C_2

В элементарной ячейке 4 молекулы, по 2 на каждом уровне.
Изучены три соединения этого типа (табл. 28).

Таблица 28

Вещество	Размеры элементарной ячейки			
	a	b	c	$\angle \beta$
$K_2Pt(CO_8)_4$	11.16	7.63	22.62	$144^\circ 04'$
$K_2Pd(CO_8)_4$	11.18	7.78	22.56	$144^\circ 05'$
$K_2Ni(CO_8)_4$	10.99	7.80	22.23	$144^\circ 01'$

Основные расстояния: Ni — S = 2.30 Å; Pd — S = 2.44 Å; Pt — S = 2.44 Å; последнее ср. с 2.32 Å в Pt — S; K — O = 2.57 ± 3.0 Å; K — S = 3.73 Å.

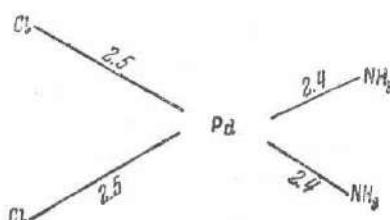
ЛИТЕРАТУРА

Cox E. G., Wardlaw W., Webster K. C. J. Chem. Soc. London, 1475—1480 (1935).

CIS-ДИАММИНОХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ $CIS\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2]$

Желтая (не гринберговская *trans*) соль характеризуется псевдотетрагональной ячейкой с $a = 8.0$ Å и $c = 7.8$ Å при 4 молекулах в элементарной ячейке.

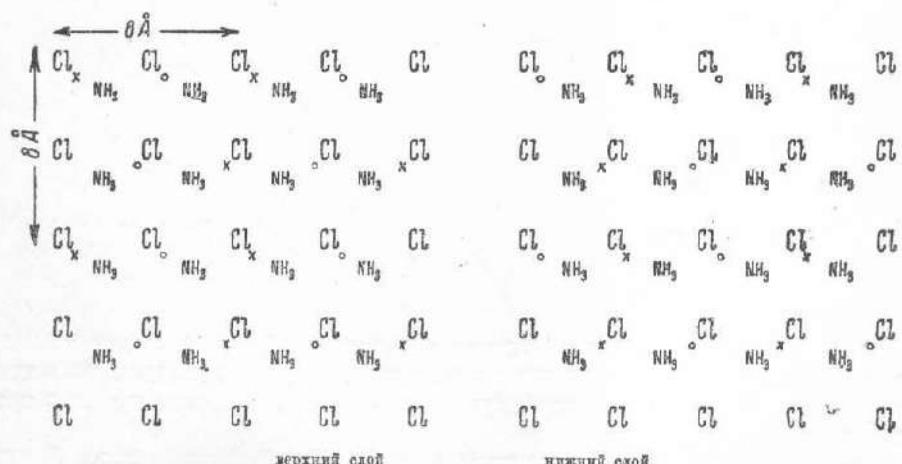
Все сильные отражения указывают на гранецентрированную решетку, и потому в высокой степени вероятна структура из квадратов (трапеций), располагающихся своей плоскостью параллельно вертикальной оси:



Атомы (ионы) Cl образуют простую кубическую упаковку. Группы NH₃ первоначально нужно представить себе по одному в каждом плоском квадрате. Далее, они парами с помощью атома Pd втягиваются в половину кубов. Вторая половина последних остается пустой.

Данная структура близка к типу CaF₂, если в последнем заменить F на атомы Cl, а Ca на группы Pd.2NH₃.

В двух последовательных слоях расположение составляющих атомов таково:



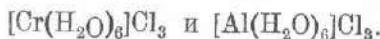
Координационное число Pd = 4; равнобедренная трапеция, основания которой поставлены вертикально, т. е. параллельно четверной оси структуры.

ЛИТЕРАТУРА

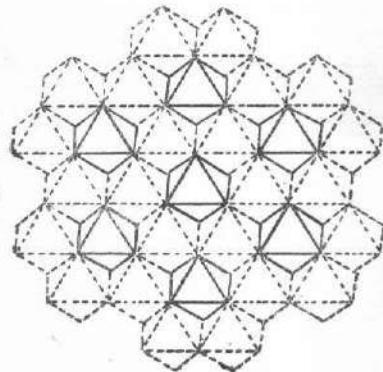
Mann F. G., Crowfoot D., Gattiker D. C., Wooster N. J. Chem. Soc. London, 1642—1652 (1935).

ГЕКСАКВОСОЕДИНЕНИЯ

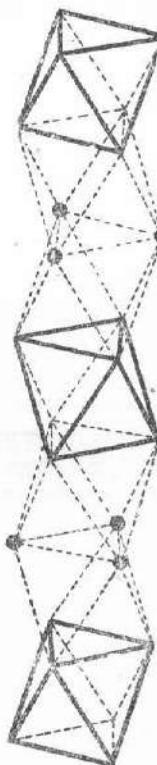
Гексакво-конец ряда $[(\text{Me}(\text{NH}_3)_6)\text{X}_3]$, $[\text{Me}(5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$, ..., $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6\text{X}_3$ в структурном отношении исследован лишь для двух тождественных по строению соединений:



Структура может быть описана как плотнейшая упаковка из частиц H_2O и ионов Cl^{1-} , расположенных по гексагональному закону. Составляем эту упаковку из октаэдров и разделяем ее на колонки по кальцито-корундовому закону (1 : 2) (фиг. 118). Ионы Cr размещаются в кальцитовых колонках в порядке по высоте 0, 3, 6; 1, 4, 7 и т. д., т. е. по высоте в каждом 3-м октаэдре. Каждый Cr окружен 6 H_2O , а общие базисы между пустыми октаэдрами 1 и 2, 3 и 4 занимаются треугольниками из ионов Cl (фиг. 119). Понятно, что последние тройки несколько расширяются. В соседних «кальцитовых» колонках выделение



Фиг. 118. Октаэдры, вырезанные из плотнейшей упаковки по кальцитовому мотиву.



Фиг. 119. Вертикальный мотив $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (мотив AX_3).

заселенных катионами октаэдров происходит по ромбоэдрическому закону, т. е. если в какой-либо колонке выделены 0, 3, 6-й октаэдры, то в трех колонках из шести ближайших будут выделены 1, 4, 7-й октаэдры и в трех остальных 2, 5, 8-й.

Если представить себе все октаэдры плотнейшей гексагональной упаковки, то, как легко видеть, в данной структуре заселена $\frac{1}{9}$ от всего числа октаэдров соответственно формуле $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$.

Пространственная группа та же, что и у кальцита — корунда, т. е. D_{3d}^6 с 2 молекулами в элементарной ячейке.

Известно только 2 таких гексаквосоединения:

	a	α	Расстояния
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$	7.95	97°	$\text{Cr} - \text{H}_2\text{O} = 1.90 \text{ \AA}$
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Al} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$	7.85	97°	$\text{Al} - \text{H}_2\text{O} = 1.87 \text{ \AA}$
			$\text{Cr} - \text{Cl} = 4.3 - 4.5 \text{ \AA}$

ЛИТЕРАТУРА

Andress K. R., Carpenter C. Z. Kristallogr. 87, 446—463 (1934).

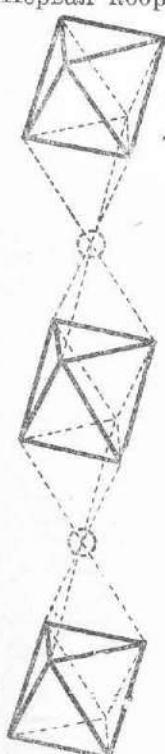
ГЕКСАВО-ГЕКСАММИНОСОЕДИНЕНИЯ

Известно много соединений как типа гексакво-, так и типа гексаммино-, у которых анион также является комплексным. Представителями таких соединений являются:

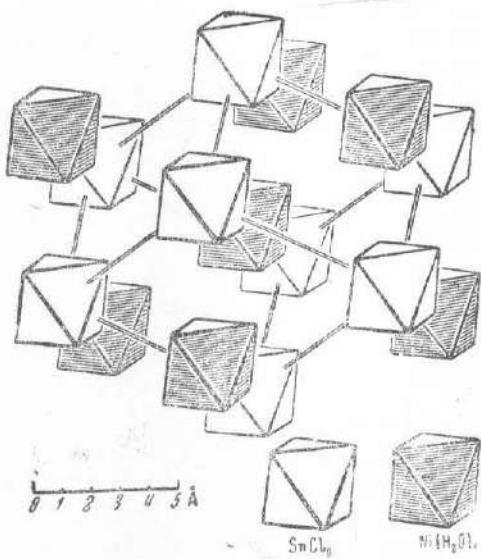


В этих структурах катион и анион являются 6-координационными комплексами. Первая координационная сфера как вокруг аниона, так и вокруг

катиона имеет форму октаэдров, которые далее укладываются в общую плотнейшую кубическую упаковку таким образом, что между каждыми 2 октаэдрами вдоль тройной оси лежит по незанятоему положению плотнейшей упаковки (фиг. 120). Подобные колонки чере-



Фиг. 120. Вертикальный мотив $[\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] [\text{Sn}(\text{OH})_6]$.



Фиг. 121. Общий вид структуры $[\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] [\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

дуются по ромбоэдрическому закону, в результате чего каждый $[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ октаэдр окружен шестью октаэдрами $[\text{Ni} \cdot 6\text{NH}_3]$ и, наоборот, каждый $[\text{Ni} \cdot 6\text{NH}_3]$ окружен шестью $[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ по ромбоэдру, близкому к кубу, но все же несколько сжатому (табл. 29).

Рассматривая структуру как анизодесмическую, т. е. составленную из единиц $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ и $\text{Sn}(\text{OH})_6$, можно говорить о CsCl -подобной упаковке октаэдрических комплексов, с резко подчеркнутой одной из тройных осей, вдоль которой «куб» вытянут ($\alpha = 96^\circ 45'$ вместо 90°) (фиг. 121).

Расстояния:

$$\text{Ni} - \text{H}_2\text{O} \text{ и } \text{Sn} - \text{OH} \approx 2.4 \text{ \AA}$$

$$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = 3.4 \text{ \AA} \text{ и } \text{H}_2\text{O} - \text{Cl} = 3.25 \text{ \AA}.$$

Если рассмотреть совокупность октаэдров обоих сортов и способ их выделения из совокупности всех октаэдров, составляющих кубическую упаковку, то (как, впрочем, следует из приведенной колонки октаэдров) окажется, что заселенные октаэдры составляют $\frac{1}{7}$ часть от всего количества октаэдров упаковки.

Такое выделение из общей массы седьмой части октаэдров приводит к ромбоэдрической симметрии целого и тригональной для каждого плоского слоя октаэдров.

Очень прост способ выделения $\frac{1}{7}$ всех октаэдров: в каждом ряду октаэдров шесть заселенных и один пустой. В каждом последовательном ряду плоского слоя заселенный октаэдр смешен вправо (или влево) на 2 октаэдра (фиг. 122).

У $[\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Sn}(\text{OH})_6]$ эта $\frac{1}{7}$ часть октаэдров в последовательных этажах поочередно занята то Ni, то Sn.

Рассматривая фиг. 122, легко видеть, что среди каждой тройки заселенных октаэдров данного слоя имеется либо одиночное положение — указанное 7-е пустое, либо тройка, на которую и ложится нижнее основание заселенного октаэдра из следующего слоя.

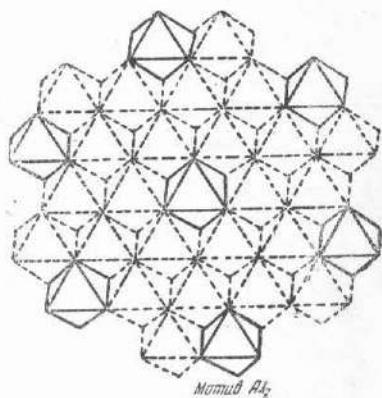
Координационное число Sn и Cl — 6; октаэдр с вертикальной тройной осью.

Пространственная группа $C_{3h}^2 = R\bar{3}$ без плоскостей симметрии и без двойных осей; $a = 7.09$; $\alpha = 96^\circ 45'$.

Известен целый ряд аналогичных соединений. Размеры элементарной ячейки их приведены в табл. 29.

Таблица 29

Вещество	Размеры элемент. ромбоэдрической ячейки	
	a	α
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$	7.09	$96^\circ 45'$
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.75	$96^\circ 40'$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.80	$96^\circ 58'$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.78	$97^\circ 00'$
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.61	$95^\circ 50'$
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.57	$96^\circ 18'$
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.62	$96^\circ 60'$
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{TiF}_6$	5.87	$96^\circ 58'$
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{TiF}_6$	5.75	$96^\circ 40'$
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{ZrF}_6$	5.88	$96^\circ 20'$
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.88	$96^\circ 20'$
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	5.87	$95^\circ 50'$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$	6.54	$97^\circ 16'$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cr}(\text{CN})_6$	6.71	$97^\circ 55'$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\text{Co}(\text{CN})_6$	6.46	$96^\circ 51'$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\text{Fe}(\text{CN})_6$	6.46	$96^\circ 53'$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\text{Co}(\text{CN})_6$	6.46	$95^\circ 50'$



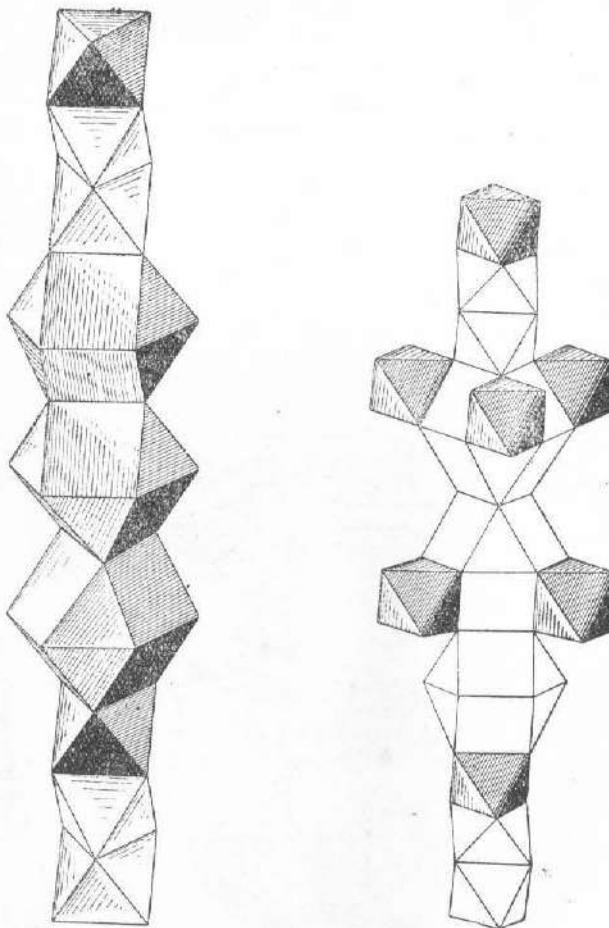
Фиг. 122. Мотив симметрического выделения седьмой части октаэдров из их плоского слоя.

ЛИТЕРАТУРА

СОЛЬ ВИЛЬМА $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ И ЕЕ АНАЛОГИ $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$,
 $\text{Cs}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Cs}_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$

Эта структура имеет много общих черт со структурой $(\text{NH}_4)_3\text{PtCl}_6$ и еще более с $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ — $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, хотя и резко отличается от них по внешней форме элементарной ячейки.

Как и указанные структуры, соль Вильма характеризуется плотнейшей упаковкой, составленной на $\frac{1}{2}$ анионами Cl^{1-} , на $\frac{1}{4}$ анионами O^{2-} и на $\frac{1}{4}$ катионами $(\text{NH}_4)^{1+}$. Отношение числа катионов к числу анионов, составляющих общую плотнейшую упаковку, также равно 1 : 3.



Фиг. 123 и 124. Соль Вильма.

Плотнейшая упаковка в этой структуре, однако, не гексагональная и не кубическая, но более сложного типа — «тетрадимитовая» с периодом повторяемости в 9 слоев: . . . /АВАВСВСАС/ . . . = . . . /КГГКГГКГГ/ . . .

Вытянутая ромбоэдрическая элементарная ячейка составлена тремя кубооктаэдрами и тремя октаэдрами (рис. 123 и 124). Кубооктаэдры двух сортов: 1 архимедов и 2 гексагональных. Все три кубооктаэдра заселены катионами $\text{NH}_4(\text{I})$ в 12-ной координации. Из трех октаэдров один (темно-заштрихованный) заселен $\text{Rh}(\text{II})$, второй $\text{NH}_4(\text{II})$ и третий пятивалентным N^{5+} . Как $\text{Rh}(\text{II})$, так и $\text{NH}_4(\text{II})$ в шестерной координации.

С этой возможностью для рыхлого катиона NH_4^+ создавать вокруг себя как 12-ную координацию, так и значительно меньшую мы встречались на примере $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Что касается катиона N^{5+} , то последний настолько мал, что из центра своего октаэдра смещается в дно. Это дно составлено тремя анионами O^{2-} совместно с которыми N^{5+} образует плоскую треугольную грушу (радикал) $(\text{NO}_3)^{1-}$. Октаэдр вокруг Rh(Ir) составлен исключительно ионами Cl^{1-} , и таким образом положение группы NO_3^- фиксируется совершенно точно.

Структура резко антизодесмическая как в отношении групп $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ — так и группы $(\text{NO}_3)^{1-}$.

Расстояния $\text{NH}_4(\text{I}) - \text{Cl}$ те же, что и в $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

Расстояния $\text{NH}_4(\text{II}) - \text{Cl}$ значительно короче. Расстояния $\text{Rh} - \text{Cl}$ те же, что у $\text{Pt} - \text{Cl}$ в $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. В группе NO_3^- расстояния $\text{N} - \text{O} \approx 1.3 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $C_{3v}^5 = R\bar{3}m$ без центра симметрии за счет несимметрично расположенного октаэдра $[\text{RhCl}_6]$, что в свою очередь определяется необходимостью асимметричного (по высоте ячейке) положения группы NO_3^- .

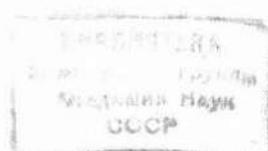
Размеры ячейки:

тексагональной (с 3 молекулами) $a = 6.9 \text{ \AA}$; $c = 24.6 \text{ \AA}$; $c/a = 3.56$;
ромбоэдрической (с 1 молекулой) $a_{rh} = 9.12 \text{ \AA}$; $\alpha = 44^\circ 33'$.

Резкое различие в координации между $\text{NH}_4(\text{I})$ и $\text{NH}_4(\text{II})$ делает понятными формулы Cs-аналогов соли Вильма: $\text{Cs}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ и $\text{Cs}_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$. Крупные одновалентные катионы Cs могут замещать NH_4^+ только в 12-ной координации, но не в 6-ной.

ЛИТЕРАТУРА

Жданов Г. С. и Севастьянов Н. Г. — Бюллетень Всесоюзного Химического общества им. Д. И. Менделеева 1940, № 1—2, стр. 15.
Жданов Г. С. Докторская диссертация. Москва, 1941 г.



Ильин. Чайков