

Г. Б. БОКИЙ

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ\***

В своем докладе мы не предполагаем затрагивать общих вопросов такой большой проблемы как кристаллохимия комплексных соединений. Свою задачу мы значительно ограничили и собираемся познакомить сбравшихся только с результатами наших работ, сделанных в 1944 г. и касающихся лишь отдельных частных вопросов кристаллохимии комплексных соединений. Некоторые из затронутых в докладе на конференции вопросов теперь уже опубликованы, поэтому их мы здесь коснемся лишь мельком, отослав интересующихся к соответствующим журнальным статьям. Опустить их совсем мы считали нецелесообразным, так как это создало бы неправильное представление о круге вопросов, обсуждавшихся на конференции.

**1. Классификация структур комплексных соединений**

Комплексные соединения по своему строению занимают промежуточное положение между бинарными неорганическими соединениями и сложными органическими. Они содержат в себе свойства как тех, так и других. В предложенной классификации структур учитываются эти особенности комплексных соединений. Она базируется прежде всего на строении самого комплекса и в этой части близка к классификации структур органических соединений. Принимая же весь комплекс за одну структурную единицу и сочетая его с ионами внешней сферы, мы попадаем в русло хорошо разработанной классификации структур бинарных неорганических соединений.

До последнего времени классификация структур комплексных соединений не была еще разработана. Это затрудняло последовательное описание их и в известной мере мешало изложению и сопоставлению фактов, добывших в результате экспериментальных рентгеноструктурных исследований в этой интереснейшей области неорганической химии.

В основу предлагаемой классификации положено строение самого комплекса. Следуя разработанной уже классификации структур органических соединений, можно предложить деление структур комплексных соединений на три группы:

- структуры с трехмерными комплексами, например  $K_2[PtCl_6]$ ;
- структуры с плоскими комплексами, например  $K_2[PtCl_4]$ ;
- структуры с линейными комплексами, например  $K[Ag(CN)_2]$ .

За структурную единицу целесообразно принять целиком весь комплексный ион  $[PtCl_6]^{2-}$  или  $[PtCl_4]^{2-}$ , как это делалось многими авторами для такого типа ионов и особенно часто в тех случаях, когда рентгеновским методом не удавалось определить размеры координат всех атомов комплекса, например  $[N(CH_3)_4]$  или  $[NH_4]$ . Однако такой подход поч-

\* Доклад прочитан 14 ноября 1944 г. на третьем Совещании по химии комплексных соединений.

ти не использовался для целей классификации. Взяв это положение в основу систематики, мы приходим к хорошо разработанной В. М. Гольдшмидтом классификации простейших структур по типу химической формулы:  $AX$ ,  $AX_2 = A_2X$ ;  $AX_3 = A_3X$ ;  $A_2X_3 = A_3X_2$  и т. д. и далее по координационным числам. Например, для типа  $AX$  структуры с к. ч. = 8, затем 6, затем 4 и т. д. Для типа  $AX_2$ : структуры с координационными числами (8.4), затем (6.3) и т. д.

Этот метод простейших структур, использованный сейчас нами для классификации, можно в известной мере противопоставить методу классификации структур по типу плотнейших упаковок, особенно подробно разработанному В. Л. Бреггом, Л. Паулингом и Н. В. Беловым. Так, например, структуру  $K_3[Co(NO_2)_6]$  мы будем рассматривать как структуру типа  $A_3X$ , где под символом  $X$  будем подразумевать весь комплексный ион  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ , в то время как в методе Паулинга-Белова мы должны в основу плотнейшей упаковки положить упаковку ионов  $O^{2-}$ . В приведенном примере в первом случае ионы калия распадаются на две группы  $2K$  и  $K$  с координационными числами в отношении комплексного иона соответственно 4 и 6. При втором способе рассмотрения те же катионы имеют координационные числа в отношении кислорода 12 и 12, геометрически незначительно отличающиеся друг от друга. В ряде случаев, как, например, и в приведенном, сами комплексные ионы составляют плотнейшую упаковку, однако это требование не является совершенно обязательным. Тем более необязательным является требование плотнейшей анионной упаковки, поэтому онтизоморфные вещества по нашей схеме будут относиться к одному структурному типу, что представляет определенное удобство. Кроме того, некоторые структуры не точно отвечают типам простейших структур Гольдшмита, а являются только известным к ним приближением. Например,  $Ba[SiF_6]$  является тригонально-искаженной структурой типа  $CsCl$ . Предлагаемый метод классификации не претендует, конечно, на такую универсальность, как метод плотнейших упаковок, но для целей классификации анизодесмических структур, каковыми являются, в частности, структуры подавляющего большинства комплексных соединений, он кажется нам более удобным.

Большое преимущество его мы видим также и в том, что он не требует предположения о ненаправленности химической связи, а, применительно к обычным неорганическим соединениям, допущения о чисто электростатической природе химической связи между атомами в структуре, к которому почти неизбежно приводит метод плотнейших анионных упаковок. Во всех случаях, когда расположение аддендов вокруг центрального атома беспорно говорит о наличии направленной валентности и, следовательно, о большой доле ковалентной составляющей химической связи, трактовка структур по методу плотнейших упаковок всегда сопряжена с большими натяжками. Например, это имеет место в структуре  $K_2PtCl_4$ . Комплексный ион плоский, что было бы невозможно, если бы характер химической связи между Pt и Cl был бы чисто ионный. В этом случае конфигурация иона была бы тетраэдрической.

Предлагаемая систематика свободна от указанного дефекта. Она, наоборот, подчеркивает разницу в характере связи между аддендами и комплексообразующим атомом, с одной стороны, и всем комплексом в целом с ионами внешней сферы, с другой, и поэтому может способствовать детальным исследованиям природы химической связи в комплексных соединениях.

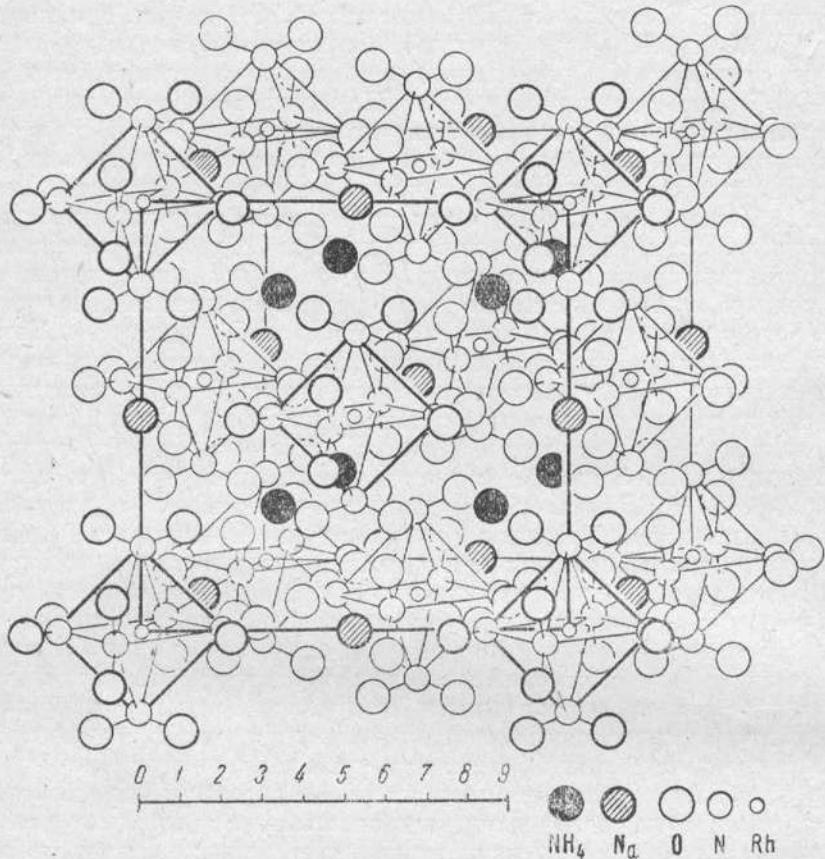
В дальнейшем предложенная классификация учитывает неравнценность аддендов комплекса и усложнения структуры вследствие неравнценности ионов внешней сферы.

## 2. Рентгенографическое исследование структуры $(\text{NH}_4)_2\text{NaRh}(\text{NO}_2)_6$

Во второй части доклада я позволю себе коснуться кристаллохимии указанного комплексного соединения, синтезированного В. В. Лебединским и исследованного нами совместно с Л. А. Поповой [2] в 1943—1944 гг.

Не буду останавливаться на методической стороне вопроса, отослав интересующихся к указанной работе, но скажу несколько слов о некоторых кристаллохимических выводах.

Общий вид структуры приведен на фиг. 1. Изученная структура позволяет, как нам кажется, ответить на поставленный стереохимиками



Фиг. 1. Общий вид структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{NaRh}(\text{NO}_2)_6$ .

вопрос о том, почему возможно существование комплексных солей,  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhNO}_2]_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{NaRh}(\text{NO}_2)_6$  и невозможно существование  $(\text{NH}_4)\text{Na}_2\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ .

Результаты структурного исследования трехаммонийной соли кобальта, проведенного Ван-Дрилем и Фервилем, показали, что три иона аммония кристаллохимически неравнозначны, хотя все они и имеют координационное число 12 в отношении атомов кислорода из нитрогрупп, но два иона  $(\text{NH}_4)\text{I}$  с координатами  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  окружены двенадцатью кислородными атомами из двенадцати групп  $\text{NO}_2$ , а один  $(\text{NH}_4)\text{II}$  (с координатами  $\frac{1}{2} 0 0$ ) — двенадцатью кислородными атомами из шести групп  $\text{NO}_2$ . Расстояние  $(\text{NH}_4)\text{II} - \text{O}$  равно 3.05 Å, а расстояние  $(\text{NH}_4)\text{I} - \text{O}$  равно 3.24 Å, что

указывает на различный размер пустот в упаковке из комплексных ионов  $[Me(NO_2)_6]$ . Вполне естественно, что меньший по размеру ион  $Na^+$  ( $Na^{1+} = 1.45 \text{ \AA}$  и  $Na^{1+} = 0.98 \text{ \AA}$ ) располагается в этой меньшей же по размеру пустоте и невероятно предположить возможность существования подобной же структуры для соединения  $Na_2NH_4[Me(NO_2)_6]$ . В этом случае два меньших по размеру иона ( $Na$ ) должны были бы расположиться в больших пустотах, а больший по размеру ион аммония — в меньшей пустоте.

Такая структура устойчивой быть не может. Для структуры  $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$  расстояние  $NH_4 - O$  равно  $3.17 \text{ \AA}$ , а расстояние  $Na - O$  равно  $2.93 \text{ \AA}$ .

### 3. Определение радиусов ионов по константам решеток изоструктурных комплексных соединений

Суммирование ионных (или атомных) радиусов остается до сих пор единственным простым способом грубого определения межатомных расстояний. Знание же этих расстояний делается все более необходимым в повседневной работе химика. Вследствие этого нам представляется бесспорным, что «ионные радиусы» еще себя не изжили. Несмотря на то, что недостаточность и слишком большая упрощенность и схематичность наших представлений в этом вопросе становится все более недопустимыми, в настоящее время мы все же не можем отказаться от системы ионных радиусов, как средства для быстрого ориентировочного подсчета межатомных расстояний. В частности, при кристаллохимической работе знание ионных радиусов совершенно необходимо для создания предварительных схем пространственного расположения атомов в структурах, положение которых мы затем стараемся уточнить обычными приемами рентгеноструктурного анализа. Изменение же межатомных расстояний по сравнению с суммой ионных (атомных) радиусов качественно определяется поляризационными свойствами входящих в структуру атомов.

Вследствие того, что в настоящее время мы не располагаем более совершенными методами расчета межатомных расстояний, чем суммирование радиусов (а необходимость в таких расчетах за последние годы не только не уменьшилась, а, напротив, непрерывно возрастает), мы должны, с одной стороны, стремиться сделать методы определения более совершенными и теоретически более обоснованными, с другой — распространить существующую систему ионных радиусов (в частности наиболее простую и самую распространенную — систему Гольдшмидта) на такие элементы, для которых самим Гольдшмидтом не было сделано определений, или же они были сделаны не для всех состояний валентности, известных для данного элемента. Именно этому вопросу и посвящена настоящая статья.

В случае простейших структур (как говорится в структурах без параметров), когда все атомы располагаются в частных положениях, т. е. имеют координаты  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  и т. п., межатомные расстояния получаются непосредственно измерением констант решетки. Рентгеноструктурный анализ является методом, при помощи которого достаточно точно определяются константы решеток. Даже при грубых методах работы точность определения равна  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Она легко может быть повышена до  $0.001 \text{ \AA}$ , а современные прецизионные методы позволяют повысить ее еще в 10 раз. Напротив, определение межатомных расстояний в структурах, определяющихся несколькими параметрами, значительно менее точно. Так, даже для структур с одним параметром, например,

для структур типа  $K_2PtCl_6$ , точность определения координаты атома галоида обычно ограничена переделами 0.23—0.25 $\text{\AA}$  ( $a$ —ребро элементарного куба, приблизительно равное 10 $\text{\AA}$ ), т. е. межатомное расстояние  $M^{IV}-X$  измеряется с точностью  $\pm 0.1\text{\AA}$ . Такова экспериментальная сторона вопроса. Расчеты же межатомных расстояний в сложных, в частности в комплексных соединениях, также еще не могут быть произведены с достаточной точностью, так как до сих пор нет количественной теории, позволяющей учитывать влияние поляризационных свойств атомов (ионов) на межатомные расстояния.

По этой причине В. М. Гольдшмидт при создании своей системы ионных радиусов исходил из межатомных расстояний, определенных в структурах простейших химических соединений, в которых, в частности, можно было пренебречь поляризацией ионов. Несмотря на то, что со времени работ Гольдшмидта прошло около 20 лет, теория поляризации не достигла еще результатов, позволяющих преодолеть трудности вычисления межатомных расстояний в тех случаях, когда нельзя пренебречь поляризацией ионов.

Такое же положение остается и в настоящее время. В данной работе мы не даем метода решения этого вопроса, но предлагаем способ определения ионных радиусов обходным путем, оставляя в стороне решение вопроса о влиянии поляризации на межатомное расстояние.

В качестве примера возьмем структурный тип хлороплатината калия  $A_2MX_6$ . В этом структурном типе кристаллизуется огромное количество комплексных соединений. В частности, для случая, когда комплексообразующий атом (ион) является четырехвалентным элементом  $A=K$ ,  $NH_4$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  и  $Tl$ ;  $X=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  и  $I$ , а  $M=Si$ ,  $Ti$ ,  $Ge$ ,  $Zr$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Se$ ,  $Te$ ,  $Re$ ,  $Pd$ ,  $Os$ ,  $Ir$  и  $Pt$ .

В этой группе определены константы решетки ( $a$ ) выше чем для 50 индивидуальных химических соединений. Среди них для большинства известны размеры ионных радиусов по Гольдшмидту для всех компонентов.

Константа решетки  $a$  (в данном конкретном примере размер ребра элементарного гранецентрированного куба) является функцией размеров  $A$ ,  $M$  и  $X$  и их поляризационных свойств. Вид этой функции, однако, остается неизвестным. Обозревая весь этот фактический материал (табл. 1) легко можно заметить, что изменение размеров любого из компонентов ( $A$ ,  $M$  или  $X$ ) влечет за собой, как правило, изменение в том же направлении размеров константы решетки.

Мы не вправе, конечно, ожидать подобного соответствия во всех случаях, хотя бы потому, что, во-первых, в этом структурном типе кристаллизуются вещества, ионы которых имеют самое различное электронное строение, во-вторых, из-за того, что ионы галоидов деформируются весьма асимметрично, вследствие того, что они располагаются между сильно поляризующим их, малым по размеру, комплексообразующим атомом (ионом) и одновалентными большими слабо поляризующими катионами. Координационное число этих крупных катионов  $A$  равно 12, т. е. тоже совершенно необычно для простейших соединений.

Наконец, одной из причин могут быть даже неточности в определении констант решеток, ибо мы в табл. 1 использовали результаты исследований всех авторов, работавших над определением структур этого типа, независимо от того, сделаны ли они на заре рентгеноструктурного анализа или же в последние годы. Эти работы делались многими авторами в ряде стран, несколько отличающимися друг от друга методами, на различной аппаратуре и часто без должной проверки химического состава вещества. Поэтому тот факт, что большинство случаев удовлетворяет

указанной закономерности, весьма замечателен. Он объясняется, конечно, тем, что все сравниваемые вещества принадлежат к одной изоморфной

Таблица 1

Состав	Константа решетки Å	Литературная ссылка	Состав	Константа решетки Å	Литературная ссылка
$K_2SiF_6$	8.17	18	$(NH_4)_2SeCl_6$	9.94	17
$(NH_4)_2SiF_6$	8.34; (8.38)	1.18 (19)	$Rb_2SeCl_6$	9.98	17
$Rb_2SiF_6$	8.45	18	$Cs_2SeCl_6$	10.27	17
$Cs_2SiF_6$	8.87	18	$K_2SeBr_6$	10.36	20
$Tl_2SiF_6$	8.60; 8.56	18; 13	$(NH_4)_2SeBr_6$	10.46	8
$Rb_2TiCl_6$	9.92; 10.22	12; 17	$K_2TeCl_6$	10.14	17
$Cs_2TiCl_6$	10.22; 10.45	12; 17	$(NH_4)_2TeCl_6$	10.18	17
$Cs_2GeF_6$	8.99	2	$Rb_2TeCl_6$	10.23	12
$Cs_2GeCl_6$	10.21	25	$Cs_2TeCl_6$	10.44; 10.45	9; 12
$Rb_2ZrCl_6$	10.18	17	$Tl_2TeCl_6$	10.11	17
$Cs_2ZrCl_6$	10.41	17	$K_2ReCl_6$	9.86	14
$K_2SnCl_6$	9.98; 9.96	3; 17	$K_2PdCl_6$	9.74	22
$(NH_4)_2SnCl_6$	10.04; 10.05	3; 17	$(NH_4)_2PdCl_6$	8.81	22
$Rb_2SnCl_6$	10.10	12; 17	$Rb_2PdCl_6$	9.99	22
$Cs_2SnCl_6$	10.35	12; 17	$Cs_2PdCl_6$	10.16	22
$Tl_2SnCl_6$	9.97	17	$K_2PdBr_6$	9.92	22
$K_2SnBr_6$	10.48	16	$(NH_4)_2PdBr_6$	9.95	22
$(NH_4)_2SnBr_6$	10.57	16	$Rb_2PdBr_6$	10.25; 10.02	22.7
$Rb_2SnBr_6$	10.58	16	$Cs_2PdBr_6$	10.64	22
$Cs_2SnBr_6$	10.77	16	$K_2OsCl_6$	9.73	15
$Rb_2SnJ_6$	11.60	20	$K_2OsBr_6$	10.30	15
$Cs_2SnJ_6$	11.63	20	$(NH_4)_2IrCl_6$	9.87	23
$(NH_4)_2PbCl_6$	10.14	4	$K_2PtCl_6$	9.73	5; 24; 26
$Rb_2PbCl_6$	10.20	12	$(NH_4)_2PtCl_6$	9.84	6
$Cs_2PbCl_6$	10.42	12	$Rb_2PtCl_6$	9.88	11; 12
$Rb_2SbCl_6$	10.17	21	$Cs_2PtCl_6$	10.19; 10.45	11; 12
$(NH_4)_2SbBr_6$	10.62	21	$Tl_2PtCl_6$	9.75	17
$Rb_2SbBr_6$	10.67	21	$K_2PtBr_6$	10.35	10

(точнее изоструктурной) группе и, следовательно, отношения размеров частиц и их поляризационных свойств не сильно отличаются друг от друга. Границы гомогенных деформаций в структуре, по Гольдшмидту, не перейдены. А раз это так, то, несмотря на то, что мы не знаем количественной стороны закона изменения межатомных расстояний в зависимости от поляризационных свойств атомов и не можем поэтому в каждом отдельном случае произвести соответствующие расчеты, мы можем, однако, исключить это влияние поляризации на том основании, что для сравниваемых между собою веществ оно весьма сходно.

Если у одного из веществ данной кристаллохимической группы размер какого-либо иона неизвестен, то мы можем его определить из сопоставления констант решетки этого вещества с константами решеток таких веществ, у которых известны радиусы всех ионов, и, кроме того, остальные атомы одинаковы с атомами сравниваемого вещества. Так, например, среди четырехвалентных элементов Гольдшмидтом не был определен размер  $Se^{4+}$ . Константа решетки  $K_2SeBr_6$  —  $a = 10.36 \text{ \AA}$ . Сопоставляя этот размер с размерами решетки  $K_2SnBr_6$  ( $a = 10.48 \text{ \AA}$  и  $Sn^{4+} = 0.74 \text{ \AA}$ ) и  $K_2OsBr_6$  ( $a = 10.30 \text{ \AA}$  и  $Os^{4+} = 0.67 \text{ \AA}$ ) и предполагая прямую пропорциональность изменения константы решетки с изменением размеров  $M^{IV}$  (что будет тем законнее, чем меньше разность размеров констант решеток сравниваемых соединений) легко получить искомую величину радиуса иона; в нашем примере радиус  $Se^{4+} = 0.69 \text{ \AA}$ .

По данным табл. 1 мы можем провести контрольные определения размеров иона  $\text{Se}^{4+}$ , сравнивая константы решеток  $(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeCl}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{SeCl}_6$  с константами решеток аналогичных соединений Sn и Pt. Во всех трех случаях мы получаем ту же величину для  $\text{Se}^{4+}=0.69 \text{ \AA}$  с точностью до  $0.01 \text{ \AA}$ , т. е. с той же точностью, с какой обычно определяются ионные радиусы.

Имеющиеся экспериментальные данные для размеров констант решеток солей палладия то несколько выше, то несколько ниже соответствующих значений для аналогичных солей платины. Таким образом, можно считать размеры их радиусов ионов приблизительно равными  $\text{Pd}^{4+} \approx \text{Pt}^{4+} = 0.64 \text{ \AA}$ . Как видно из данных табл. 1, отклонения значений констант решеток названных соединений достигает  $0.03 \text{ \AA}$ . Эта величина дает представление о степени точности определения ионных радиусов предложенным способом. Она, как и следовало ожидать, ниже точности определения радиусов ионов с благородногазовой электронной оболочкой, достигающей обычно  $0.01 \text{ \AA}$ ; хотя в единичных случаях даже и здесь экспериментально определенные межатомные расстояния отличаются от суммы ионных радиусов на значительно большую величину.

#### ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ 1

1. Bozorth R. M. J. Am. Chem. Soc., **44**, 1066—1070 (1922).
2. Wyckoff R. W. G., Müller J. U. Am. J. Sci., **18**, 347—352 (1927).
3. Dickinson R. G. J. Am. Chem. Soc., **44**, 276—298 (1922).
4. Wyckoff, Dennis I. M. Am. J. Sci., **12**, 503—509 (1926).
5. Scherer, Stoll P. Z. anorg. Chem., **121**, 319—320 (1922).
6. Wyckoff R. W. G., Posnjak E. J. Am. Chem. Soc., **43**, 2292—2309 (1921).
7. Stoll P. Dissertation, Zürich (1926).
8. Sieg L. Z. anorg. allg. Chem., **207**, 93—96 (1932).
9. Natta C., Pirani R., Rend. Acad. Lincei, **16**, 265—270 (1932).
10. Mathien M. C. r. Acad. Sci. Paris, **188**, 1611—1612 (1929).
11. Natta G., Pirani R. Rend. Acad. Lincei, **15**, 92—93 (1932).
12. Kopfermann U. Naturwiss., **21**, 704 (1933).
13. Fibet M. Gazz. Chim. Ital., **63**, 679—680 (1933).
14. Aminoff B. Z. Kristallogr. (A), **94**, 246—248 (1936).
15. McCullough S. D. Z. Kristallogr. (A), **94**, 143—149 (1936).
16. Ketelaar A. A., Rietdijk A. A., Staveren A. Van. Rec. trav. chim. Pays-Bas, **56**, 907—908 (1937).
17. Engel C. Z. Kristallogr. (A), **90**, 341—373 (1935).
18. Ketelaar A. A. Z. Kristallogr. (A), **92**, 155, (1935).
19. Сорнер, Kraus O. Z. Kristallogr. (A), **88**, 223—225 (1934).
20. Werker W. Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 257—258 (1939).
21. Jensen K. A. Z. anorg. u. allg. Chem. B., **232**, 193 (1937).
22. Ketelaar u. Walzen. Rec. trav. chim. Pays-Bas, **57**, 7—8, 964—966 (1938).
23. Бокий Г. Б., Усиков П. И. Известия АН СССР. XXXVI, No. 8 (1940).
24. Frederickse W. F., Verweel U. J. Rec. trav. chim. Pays-Bas, **47** (1938).
25. Laubengager A. W., Billings O. B. a. Newkirk A. E. J. Am. Chem. Soc., **62**, 546—548 (1940).
26. Ewing F., Pauling B. Z. Kristallogr., **68**, 223—230 (1928).

Резкое отклонение констант решеток  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$  от соответствующих значений палладиевых солей требует еще повторного их определения, прежде чем можно будет сделать какие-либо выводы.

По данным табл. 1 удается еще определить размер иона  $\text{Re}^{4+} = 0.71 \text{ \AA}$ , сравнивая константы решетки  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  с константами решеток соответствующих солей Sn и Pt и размер иона  $\text{Sb}^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$ , сравнивая константы решетки  $\text{Rb}_2\text{SbCl}_6$  с константами решеток соответствующих солей Pb и Sn.

Полученные значения для рения и сурьмы следует считать лишь ориентировочными, так как они получены только для одного вещества, а желательно, конечно, получить размеры ионных радиусов, как среднюю величину из нескольких экспериментальных значений, как это делалось всегда В. М. Гольдшмидтом даже для простых структур.

Что касается самого существования соединений четырехвалентной сурьмы, взятых под сомнение в результате измерений Элиотом магнитных свойств, то это не является темой настоящего исследования. Нас в настоящей работе интересует лишь формальная сторона вопроса о размерах ионов, о которой мы говорили в начале § 3. Пользуюсь, однако, случаем указать, что оба предположения Элиота: существование связи  $Sb - Sb$  или существование ионов  $Sb^{3+}$  и  $Sb^{5+}$  не нашли подтверждения в работе Иенсена [21], исследовавшего структуры  $(NH_4)_2SbBr_5$  и  $Rb_2SbBr_6$ . Таким образом, представляло бы интерес проверить еще раз диамagnetизм этих соединений.

Предложенный способ определения ионных радиусов, как нам кажется, позволит дополнить систему ионных радиусов Гольдшмидта, сделает ее более универсальной и поэтому еще более удобной для ориентировочных подсчетов межатомных расстояний. Потребность подобных подсчетов все больше и больше ощущается в работе современного химика.

Для подобных определений прежде всего необходимо использовать многочисленные опубликованные в литературе данные по константам изоструктурных веществ. Однако в тех случаях, когда нельзя пренебречь явлениями контроля или же когда есть основания считать, что у отдельных представителей, принадлежащих к одному структурному типу, характер химической связи между аналогичными структурными единицами резко отличается (например, в случае крайних представителей прочных — истинных комплексов и непрочных), пользоваться предложенным способом определения ионных радиусов, конечно, нельзя.

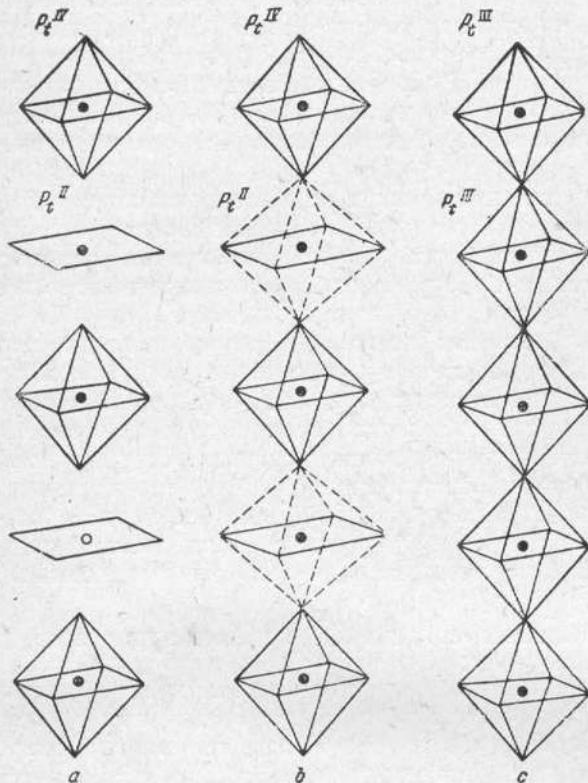
#### 4. Кристаллохимия комплексных соединений с пятью аддендами

В главе, посвященной классификации комплексных соединений, нами не было приведено ни одного примера комплексного соединения с координационным числом пять, хотя в предложенной классификации места для подобных соединений нетрудно было предусмотреть. Это объясняется тем, что ни у одного из исследованных до сих пор соединений с пятью аддендами не найдено структуры, в которой комплексообразующий атом (ион) имел бы координационное число пять. Комплексные соединения как бы «избегают» координационного числа пять, а вместо него реализуются координационные числа шесть или четыре. Осуществляется это различными способами. Во-первых, в структуре появляется цепь октаэдров, имеющих две противоположные общие вершины. Этот случай мы имеем в структуре  $Tl_2[AlF_6][3]$ . В другом случае, как это имеет место, например, в структуре  $Cs_3[CoCl_5][4]$ , изученной Поузлом и Уэллсом, координационный многогранник комплексообразующего атома (иона) имеет форму тетраэдра. Пятый атом (ион) хлора располагается отдельно, на значительно большем расстоянии от Co, чем четыре других, составляющих тетраэдр.

В третьем случае вместо группы атомов  $AX_5$  в структуре реализуются две изолированные группы (два комплекса)  $AX_4$  и  $AX_6^-$  — тетраэдрической и октаэдрической формы. Так, например, в структуре кристаллического  $PCl_5$ , по данным Поузла и Кларка [5], мы имеем комплексы  $[PX_4]^+$  и  $[PX_6]^-$ .

Не исключена возможность обнаружить структуру, где вместо октаэдра и тетраэдра будут существовать октаэдр и квадрат. Этого

случае мы можем ожидать в двухъядерных комплексных соединениях четырех и двухвалентной платины (фиг. 2, а.) В том случае, когда предполагается существование соединений трехвалентной платины (которые, как известно, характеризуются тем, что всегда имеют 5 аддендов), скорее следует ожидать существования в структуре цепей (фиг. 2, с), чем изолированных комплексов  $\text{PtX}_5$ , имеющих форму полуоктаэдров, как это предполагается некоторыми стереохимиками. Нам кажется, что если бы удалось провести полный рентгеноструктурный анализ



Фиг. 2.

подобного платинового комплексного соединения, то удалось бы дать однозначный ответ на вопрос о существовании трехвалентной платины. В самом деле, если в структуре окажутся октаэдры двух сортов (сплошные и пунктирные на схематическом рисунке 2, б), то это явится доказательством существования двухъядерного комплекса с двух- и четырехвалентной платиной. Если же все октаэдры окажутся одинаковыми (случай фиг. 2, с) и расстояния от центров октаэдров до их вершин ( $\text{Pt} - \text{X}$ ) будут иметь размеры, промежуточные между  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{X}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{X}$ , то вещества с такими структурами следует трактовать как соединения трехвалентной платины. Следует ожидать у таких веществ из ряда выдающихся физических свойств.

Итак, мы видим, что до

сих пор не найдено комплексных соединений, у которых комплексообразующий атом (ион) имел бы координационное число пять. Можно ли, однако, поэтому категорически утверждать, что таких структур и быть не может? Повидимому все-таки нельзя. Слишком мал тот экспериментальный материал, которым мы сейчас располагаем, его следует значительно увеличить, прежде чем делать какие-либо серьезные выводы. Есть некоторые основания считать, что подобные соединения все же могут существовать. Известны, например, среди элементов такие кристаллические структуры, которые имеют координационное число 5. (См., например, структуру Ga [6]). Из соединений первого порядка координационное число 5 в виде полуоктаэдра реализуется в структуре природного минерала миллерита  $\text{NiS}$  [7]. В структуре  $\text{CuS}$  [8] атомы серы двух сортов, причем один из них имеет координационное число 5 в форме тригональной дипирамиды.

В статье, посвященной классификации структур комплексных соединений, мы указывали, какое огромное значение имеют для понимания

структур комплексных соединений структуры простейших бинарных соединений тех элементов, которые являются хорошими комплексообразователями. Исходя из тех соображений, которые там были высказаны, мы вправе ожидать, что дальнейшее исследование комплексных соединений с пятью аддендами может привести в конце концов к обнаружению структур, в которых все эти пять аддендов будут располагаться вокруг комплексообразующего атома (иона). Подобная структура являлась бы монстром среди остальных структур комплексных соединений. Конечно, подобные соединения не смогут оказать никакого влияния на какие-либо статистические закономерности в кристаллохимии комплексных соединений.

### 5. О причине статистического преобладания среди одноосных кристаллов оптически отрицательных над положительными\* [9]

Если комплексные соединения являются тем «мостом», который связывает структуры простейших неорганических соединений с органическими, то, установив общие черты для структур самых разнообразных соединений, можно сделать попытку объяснения некоторых статистических закономерностей в физических свойствах твердых тел. Так, например, давно было известно преобладание среди одноосных кристаллов оптически отрицательных над положительными и равенство тех и других среди двуосных кристаллов. Объяснение этого явления следует искать в особенностях структуры кристаллов.

Распределение кристаллов по типам оптической индикатрисы, на основании данных Ларсена и Бермана для 1700 минералов, представлено в табл. 2. Среди одноосных кристаллов, число которых равно 350, бросается в глаза резкое преобладание оптически отрицательных над оптически положительными.

Та же закономерность имеет место и среди одноосных кристаллов искусственных соединений (неминералов). По нашим данным [10], из 820 одноосных кристаллов положительных оказалось 311, а отрицательных—487 (у остальных знак неизвестен).

Объяснение этому явлению следует искать в особенностях структуры кристаллов.

Структурными особенностями соединений с линейными и трехмерными комплексами нельзя объяснить статистического преобладания одноосных отрицательных кристаллов над положительными.

Наличие в структуре плоских мотивов, располагающихся параллельно друг другу, может обусловить появление перпендикулярной к ним оси симметрии высшего порядка. Такие кристаллы будут принадлежать к одной из средних сингоний и иметь отрицательную одноосную индикатрису.

Если упомянутые плоские мотивы своими плоскостями располагаются косо по отношению к главной оси, то знак индикатрисы, вообще говоря,

Таблица 2

Кристаллы	Знак	%
Изотропные . . . . .		14.9
Одноосные . . . . .	+	6.8
	-	13.8
Двуосные . . . . .	+	30.3
	-	31.8
Минералы с неясным оптическим характером . . . . .		2.4

\* Весь статистический материал, положенный в основу настоящей главы, взят из нашей книги «Кристаллооптический анализ», ч. I [10].

будет определяться величиной угла наклона этих мотивов, и, следовательно, равно вероятно ожидать как положительного, так и отрицательного характера индикатрисы. Существенным является здесь то обстоятельство, что в случае косого расположения плоских мотивов будет очень маловероятным сохранение симметрии средней сингонии (гексагональной или тетрагональной). Кристалл в этом случае будет принадлежать к одной из низших сингоний, и индикатриса у него будет двуосной. Отсюда становится понятным преобладание оптически отрицательных кристаллов именно в средних сингониях.

Если высказанные соображения правильны, то преобладание оптически отрицательных одноосных индикатрис должно статистически чаще наблюдаться в кристаллах гексагональной сингонии, чем в тетрагональной, потому что, во-первых, комплексы  $[MX_3]$  обычно плоские, а  $[MX_4]$  бывают плоскими только в редких случаях; последние обычно построены по тетраэдру (например,  $[SO_4]$ ,  $[PO_4]$  и др.) и в этом случае, следовательно, не могут обусловить преобладания отрицательных кристаллов над положительными; во-вторых, среди органических ароматических соединений скорее следует ожидать гексагональных структур, чем тетрагональных; в третьих, среди слоистых решеток имеется большое разнообразие гексагональных и только два типа тетрагональных.

Правда, поскольку все же встречаются и плоские ионы  $[MX_4]$ , и слоистые решетки тетрагональной сингонии, и тетрагональные же бесконечные мотивы, причем для них нет линейных аналогов с той же симметрией, постольку для кристаллов тетрагональной сингонии мы тоже

Таблица 3

Сингония	По данным Ларсена и Бермана для минералов		По Бокию для искусственных соединений	
	число случаев	%	число случаев	%
Тетрагональная . . . . .	+29 -53	100 183	+141 -173	100 123
Гексагональная:				
а) тригональная подсингония .	+32 -69	100 216	+112 -186	100 166
б) гексагональная подсингония	+39 -92	100 236	+ 58 -128	100 221
Всего . . . . .	314	-	798	-

вправе ожидать преобладания оптически отрицательных над положительными, но это преобладание не должно быть столь резко выраженным, как в случае гексагональных кристаллов.

Справедливость высказанных выше соображений подтверждается приведенным в табл. 3 статистическим материалом по оптике одноосных кристаллов для разных сингоний.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы в области кристаллохимии комплексных соединений еще очень много.

1. Прежде всего необходимо просто увеличить число изученных структур комплексных соединений. Мы не имеем до сих пор ни одной структуры соединений с четырьмя ионами во внешней сфере; до сих пор нет ни одной структуры соединения, где на два комплексных иона приходилось бы три иона во внешней сфере. Я не говорю уже о более сложных соединениях. Ничтожно количество структур, в которых комплексы были бы представлены различными аддендами. Совершенно недостаточно изучено структур комплексных соединений с пятью-семью аддендами. Известны только одна-две структуры двухъядерных комплексных соединений. Нет ни одной сделанной до конца структуры цис- и трансизомеров одного вещества. Этот список можно было бы значительно продолжить.

2. Точное измерение межатомных расстояний комплексных соединений при различных заместителях, находящихся в цис- или трансположении, должно дать, в частности, весьма ценный материал для понимания механизма трансвлияния и вообще для понимания всей проблемы химической связи. Соединения двухвалентной платины со своими плоскими комплексами являются «классическим» примером несостоятельности чисто электростатических представлений о природе химической связи. Поэтому изучение комплексных соединений, с точки зрения идей о направленной валентности, является также одной из задач кристаллохимии.

3. Большую роль должна будет сыграть кристаллохимия в общем ходе развития стереохимии. Достаточно указать хотя бы на пример одного соединения  $\text{PtPy}_2\text{Cl}_2$ , где для стереоизомера-транс можно представить себе по крайней мере три разновидности: 1) молекулы пиридина располагаются своими плоскостями в плоскости всего комплекса, 2) — перпендикулярно к ней или же 3) — врачаются вокруг оси. Все эти случаи, которые следует называть «ориентационной изомерией», с помощью рентгеноструктурного анализа могут быть различимы. Таких примеров, когда кристаллохимические данные могли бы уточнить наши стереохимические представления, можно было бы привести много.

4. Поскольку рентгеноструктурное исследование весьма длительно и дорого, постольку в качестве самостоятельной задачи в области кристаллохимии комплексных соединений следует предложить более широкое использование кристаллографических, кристаллооптических и других не рентгеновских данных для решения кристаллохимических вопросов.

5. Само собою разумеется, что перед кристаллохимией комплексных соединений стоят также общие задачи кристаллохимии, как то: изучение зависимости структур от химического состава, расчет физических свойств соединений по структурным данным и проблема создания твердых тел с заранее заданными свойствами. Это в равной мере относится как к отдельным комплексным соединениям, так и к новым статистическим закономерностям.

6. В заключение следует пожелать использования комплексных соединений в промышленности не только в качестве химического сырья или в качестве промежуточных продуктов при получении металлов, а использования их ради тех физических свойств кристаллов, которые не могут наблюдаться на иных соединениях. Такая задача еще не ставилась, но ее безусловно следует уже поставить.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б. Классификация структур комплексных соединений. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, **6**, 317 (1944).
2. Бокий Г. Б. и Попова Л. А. Рентгенографическое исследование структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ . Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, **2**, 89 (1945).
3. Grosset C. Z. anorg. allg. Chem., **235**, 139—147 (1937).
4. Powell H. M. a. Wells A. F. The Structure of Caesium Cobalt Chloride ( $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ ). J. Chem. Soc., 359—362 (1935).
5. Powell a. Clark. Nature, **145**, 189 (1940).
6. Laves. Naturwiss., **20**, 472 (1932).
7. Kolkmeyer N. H., Moesveld A. L. Th. Z. Kristallogr., **80**, 91—102 (1931).
8. a) Roberts H. S., Ksanda C. J. Am. J. Sci., **17**, 489—503 (1929).  
b) Alsen N. Geol. Fören, i. Stockholm Förh., **53**, 111—120 (1930).  
c) Oftedal J. Z. Kristallogr., **83**, 9—25 (1932).
9. Бокий Г. Б. О причине статистического преобладания среди одноосных кристаллов оптически отрицательных над положительными. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, **4**, 263 (1944).
10. Бокий Г. Б. Кристаллооптический анализ, ч. 1, Изд. АН СССР (1944).