Фиг. 32. Общий вид структуры $K_2Pt(SCN)_6$.

ЛИТЕРАТУРА

Кроме «Strukturbericht» и W y c k o f f R. W. G. «The Structure of Crystals»:

По Pt — SCN-соединениям:

H e n d r i c k s S. B. and M e r w i n H. E. Am. J. of Science, 15, 487—493 (1928).

По гидратам:

N e g m a n n Z. Z. anorg. Chem. 187, 231—236 (1930); 196, 79—84 (1931); 197, —218, 339—349 (1931).

СТРУКТУРА K_2PtCl_6

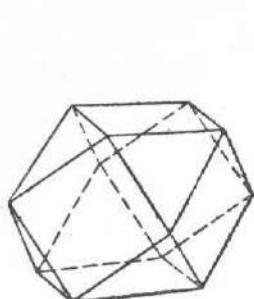
В этом чрезвычайно распространенном структурном типе атомы (ионы) Pt располагаются в совершенно правильном октаэдре, атомы же (ионы) K

занимают совместно с Cl положения плотнейшей кубической упаковки, т. е. координационное число K равно 12.

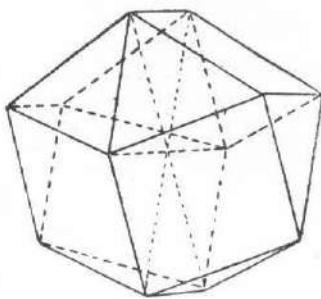
Удобно и для атома K построить соответствующие полизэдры, проведя ребра и грани, соединяющие центры 12 соседей атома K. Получающаяся фигура будет кубооктаэдр с 12 вершинами и 14 гранями; последних 6 квадратных и 8 треугольных: ребра все одинаковой длины.

Такой «полуправильный» — архимедовский — кубооктаэдр на фиг. 33 изображен с вертикальной четверной осью, а на фиг. 34 — с вертикальной тройной осью.

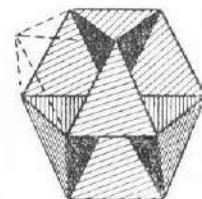
Фиг. 35 показывает, что подобный кубооктаэдр составлен шестью поливинками октаэдров и восемью тетраэдрами; итого 3 целых октаэдра и 8 тетраэдров. Так как в плотнейшей упаковке на 1 октаэдр приходится 2 тетраэдра, то ясно, что кубооктаэдрами сплошь выполнить пространство нельзя (архимедовские кубооктаэдры на являются параллелоэдрами¹). Сплошное выполнение пространства возможно лишь, если на каждый кубооктаэдр будет приходить 1 октаэдр.



Фиг. 33. Координационный полизэдр калия в K_2PtCl_6 (архимедов кубооктаэдр с вертикальной четверной осью).



Фиг. 34—35. Тот же кубооктаэдр (см. фиг. 33) с вертикальной тройной осью.



Такую структуру мы имеем в многочисленных представителях типа первоскита $CaTiO_3$, где все кубооктаэдры заселены атомами Ca и все октаэдры атомами Ti.

В K_2PtCl_6 заселены все кубооктаэдры (атомами K) и половина октаэдров (атомами Pt). Половина октаэдров остается пустыми. Если смотреть вдоль тройной оси, то основным мотивом K_2PtCl_6 будет чередование (фиг. 36 и 37): 1) заселенного октаэдра Pt, 2) заселенного кубооктаэдра K, 3) пустого октаэдра, 4) заселенного кубооктаэдра K и 5) заселенного октаэдра Pt (повторение 1) и т. д.

Вдоль четверной оси тянутся сплошные колонны кубооктаэдров и между ними — цепочки из октаэдров. В последних, в каждой, чередуются заселенные с пустыми, как в вертикальном, так и в обоих горизонтальных направлениях, что и приводит к гранецентрированной структуре K_2PtCl_6 в отличие от примитивной $CaTiO_3$.

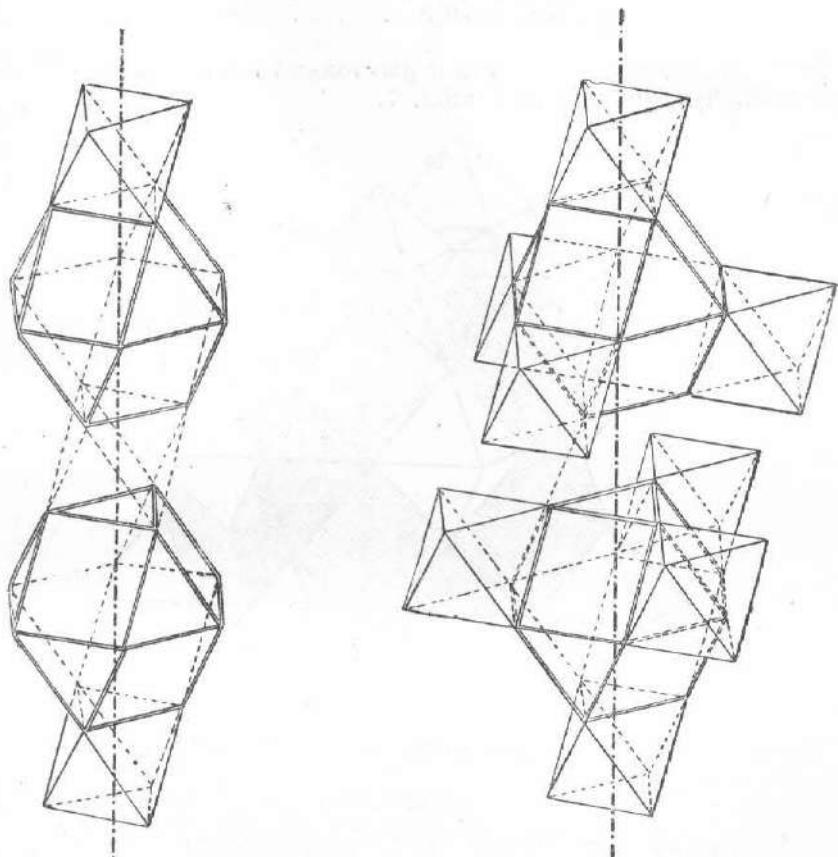
Пространственная группа $O_h^5 = F\frac{4}{m} \bar{6}\frac{2}{m} = Fm\bar{3}m$ (фиг. 38).

K_2PtCl_6 является одной из анизодесмических структур. Это значит, что основной (по количеству атомов и объему) элемент структуры анион Cl^- больше чем половиной своей электровалентности (а именно, $\frac{4}{6} = \frac{2}{3}$) свя-

¹ В отличие от федоровских кубооктаэдров.

зан с Pt и лишь по $\frac{1}{12}$ -й своей валентности связан с каждым из четырех K. Так как каждый Cl связан только с одним атомом Pt, то Pt и все 6Cl вокруг нее образуют прочную грушу — радикал $[PtCl_6]^{2-}$, который может неизменным переходить из одной структуры в другую.

Большая правильность октаэдрического окружения Pt позволяет считать радикал $PtCl_6$ шарошодобным, и тогда структуру K_2PtCl_6 можно представить себе как антифлюоритовую, т. е. мыслить себе гранецент-



Фиг. 36—37. Примитивная элементарная ячейка K_2PtCl_6 .

рированные кубы из K, внутри которых в шахматном порядке расположены крупные шары $PtCl_6$ (фиг. 72), или, еще лучше, как типичную антифлюоритовую структуру Li_2O , а именно, как кубическую плотнейшую упаковку из шаров $[PtCl_6]$, во всех тетраэдрических пустотах которой сидят по катиону K (ср. фиг. 85).

Известно очень большое количество структур типа K_2PtCl_6 ; щелочные катионы в них все примерно одного и того же радиуса: K, NH_4 , Rb, Cs, и поэтому размеры всей структуры определяются ионом в октаэдре. Наибольшие размеры имеют производные Te, наименьшие — Ti (табл. 7). Еще сильнее уменьшаются размеры элементарной ячейки при замене Cl на F с заменой центрального атома Pt на Si.

Координационное число Pt — 6; правильный октаэдр.

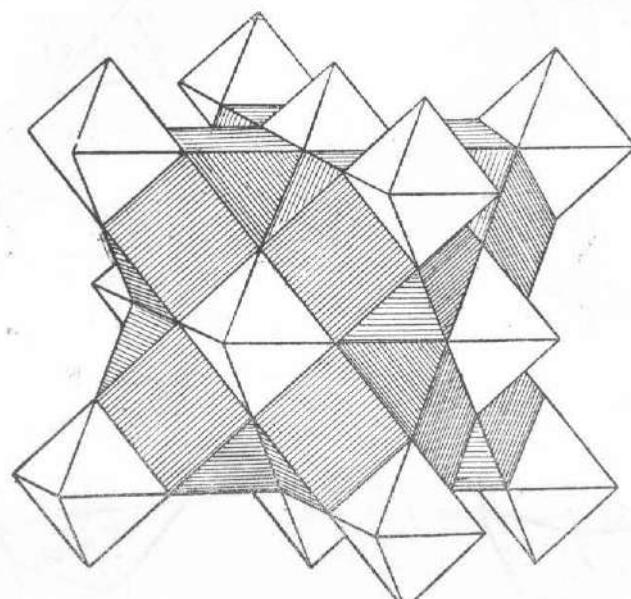
Координационное число K — 12; кубооктаэдр с 12 вершинами и 14 гранями.

Известен ряд водных фторидов формулы $A_2RF_5H_2O$, вполне аналогичных по структуре K_2PtCl_6 , в которых одна из 6 вершин основного октаэдра вместо F заменена H_2O чисто статистически, случайно, без возможности указать ее конкретно в анализе.

Таковы:

	<i>a</i>
$(NH_4)_2VF_5 \cdot H_2O$	8.421
$Rb_2VF_5 \cdot H_2O$	8.421
$Tl_2CrF_5 \cdot H_2O$	8.410
$Rb_2CrF_5 \cdot H_2O$	8.380

Размеры элементарного куба и расстояния в аналогичных соединениях группы K_2PtCl_6 приведены в табл. 7.



Фиг. 38. Гранецентрированная ячейка K_2PtCl_6 .

ЛИТЕРАТУРА

K_2PtCl_6

1. Scherriger P., Stöll P. Z. anorg. Chem. 121, 319 (1922).
2. Arch. sci. phys. nat. 4, 232 (1922).
3. Ewing F. and Pauling L. Z. Kristallogr. 68, 223 (1928).
4. Frederikse W., Verweel H. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 47, 34 (1928).
5. Engel B. Zentralbl. Miner., Geol., Paläontol., 285 (1934).
6. Idem. Naturwiss. 21, 704 (1933).
7. Pirani R. Gazz. chim. ital. 62, 380—378 (1932).
8. Pascerini L. e Pirani R. Gazz. chim. ital. 62, 279—288 (1932).

ГЕКСАММИНЫ И ПЕНТАММИНОАКВОГАЛОГЕНИДЫ



До некоторой степени K_2PtCl_6 -соединениям антизоморфны гексаммины с написанной выше формулой, где X — галоид и R = Cd, Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Mg, Ca. Помимо аналогии с K_2PtCl_6 , эти соединения (гексаммины) важны и потому, что известны соответственные пентаммины для Ir и Rh ($[Ir(5NH_3 \cdot Cl)]Cl_2$), близкие к указанным и рассматриваемые несколько далее.

Таблица 7

Вещество R_2MeX_6	Ребро элемент. куба a	Расстояния		
		Me — X	R — X	X — X (ребро октаэдра)
$K_2PtCl_6^*$	9.725	2.33	3.44	3.29
Rb_2PtCl_6	9.884	2.32	3.50	3.28
Co_2PtCl_6	10.192	2.34	3.61	3.30
Tl_2PtCl_6	9.755	2.29	3.45	3.25
Rb_2PdCl_6	10.020	2.50	3.54	3.44
K_2OsCl_6	9.729	2.36	3.44	3.32
K_2OsBr_6	10.800	2.51	3.64	3.55
K_2PtBr_6	10.350			
Cs_2GeF_6	8.990	1.80	3.15	2.54
K_2SnCl_6	9.960	2.44	3.52	3.46
K_2ReCl_6	9.861	2.37	3.49	3.35
Rb_2SnCl_6	10.100			
Cs_2SnCl_6	10.348			
Tl_2SnCl_6	9.970			
K_2SeBr_6	10.363			
K_2TeCl_6	10.143			
Rb_2PbCl_6	10.198			
Rb_2SeCl_6	9.978			
Rb_2TeCl_6	10.233			
Ra_2TlCl_6	9.222			
Rb_2ZrCl_6	10.178			
Cs_2PbCl_6	10.415			
Cs_2SeCl_6	10.260			
Cs_2TeCl_6	10.449			
Cs_2TiCl_6	10.219			
Rb_2SnJ_6	11.00			
Cs_2SnJ_6	11.630			
Tl_2SiF_6	8.600			
Tl_2SnCl_6	9.970			
Tl_2TeCl_6	10.107			

В разбираемых соединениях в кубооктаэдрах располагаются галоиды, октаэдрические же катионы окружены аминными группами NH_3 ; последнее, повидимому, можно считать сферическими.

Как и в K_2PtCl_6 , группы NH_3 вокруг центрального катиона сильно стягиваются. Ребро заселенного октаэдра $Ni(NH_3)_6$ равно 3.39 \AA ; ребро «пустого» октаэдра из $6NH_3$ равно 3.73 \AA .

Размеры элементарного куба и расстояния в аналогичных соединениях группы гексамминов приведены в табл. 8.

Известно много кубических соединений, повидимому, близких по структуре к K_2PtCl_6 , но в которых один или оба галогена заменены целыми радикалами: SO_4 , ClO_4 , BF_4 , SeO_4 и даже PF_6 , далее ClO_3 , SO_3F . Возможно, что такие стянутые тетраэдрические группы и могут замещать крупный атом Br или I внутри кубооктаэдра, однако вполне точно это до сих пор еще не установлено. В этих соединениях мы часто имеем вместо гексаммино-группы пентамминоаквогруппу, т. е. замену одного NH_3 на H_2O , причем замена эта происходит статистически. Таким образом, структурно (по данным рентгеновского анализа) между $5NH_3$ и $1H_2O$ разницы нет, и она

* У K_2PtCl_6 расстояние $Cl — Cl$ между вершинами пустых октаэдров равно $\frac{1}{\sqrt{2}}(9.72 - 2 \cdot 2.33) = 3.58\text{ \AA}$. Таким образом внутри октаэдра $PtCl_6$ имеется довольно значительное стяжение положений плотнейшей упаковки (анизодесмичность).

Таблица 8

Вещество	Ребро элемент- куба a	Расстояния		
		Me — NH ₃	X — NH ₃	X — X
Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	10.09	2.4	3.57	3.39; 3.73
Ni(NH ₃) ₆ Br ₂	10.48	2.5	3.70	3.54
Ni(NH ₃) ₆ J ₂	11.01	2.6	3.88	3.67
Co(NH ₃) ₆ Cl ₂	9.87 (10.10)	2.5	3.49	3.54
Co(NH ₃) ₆ J ₂	10.94 (10.914)	2.7	3.87	3.83
Co(NH ₃) ₆ Br ₂	10.389			
Cd(NH ₃) ₆ Br ₂	11.540			
Cd(NH ₃) ₆ J ₂	11.046			
Fe(NH ₃) ₆ Cl ₂	10.148			
Fe(NH ₃) ₆ Br ₂	10.468			
Fe(NH ₃) ₆ J ₂	10.965			
Mg(NH ₃) ₆ Cl ₂	10.158			
Mg(NH ₃) ₆ Br ₂	10.468			
Mg(NH ₃) ₆ J ₂	10.978			
Mn(NH ₃) ₆ Cl ₂	10.198			
Mn(NH ₃) ₆ Br ₂	10.519			
Mn(NH ₃) ₆ J ₂	11.037			
Zn(NH ₃) ₆ Br ₂	10.46			
Zn(NH ₃) ₆ J ₂	10.964			
Ca(NH ₃) ₆ Br ₂	10.706			
Ca(NH ₃) ₆ J ₂	11.24			

узнается лишь в результате химического анализа. Соответственные соединения приведены в табл. 9.

Таблица 9

Гексамминосоединения		Пентамминоаквосоединения	
Вещество	a	Вещество	a
Co(NH ₃) ₆ SO ₄ Br	10.51	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]SO ₄ Br	10.45
Co(NH ₃) ₆ ClO ₄ SO ₄	10.95	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]SeO ₄ Br	10.63
Co(NH ₃) ₆ SO ₄ J	10.71	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]ClO ₃ SO ₄	10.73
Co(NH ₃) ₆ SeO ₄ J	10.79	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]ClO ₄ SO ₄	10.89
		[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]SO ₄ J	10.62

ЛИТЕРАТУРА

B a d t k e r - N a s s G., H a s s e l O. Norske Videnskaps Akad. Oslo, № 4, 7 (1933).

СТРУКТУРЫ (NH₃)₆PtCl₆, [N(CH₃)₄]₂PtCl₆

При описании структуры K₂PtCl₆ отмечалось, что гранецентрированность структуры обусловлена способом расположения 4 октаэдров Pt в элементарной ячейке. В каждой элементарной ячейке 8 атомов K и расположены они в кубооктаэдрах. Так как K-полиэдров в 2 раза больше, чем Pt-октаэдров, то (по общим кристаллографическим принципам) симметрия K-полиэдров может быть значительно ниже симметрии Pt-октаэдров.

Если, выражаясь языком кристаллографа, в положения внутри октаэдров могут попадать лишь атомы с максимальной симметрией (отвечающей кубической голоэдрии O_h), то в положения внутри кубооктаэдров могут попадать атомы и группы с симметрией всего лишь цинковой обманки

(T_q) , и все-таки вся структура в целом будет голоэдрична (O_h). Вот почему, без всяких добавочных допущений о врачающемся радикале, атом К может быть заменен группой NH_4 в $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, причем NH_4 можно представлять себе как атом N, окруженный 4 H в виде тетраэдра.

Некоторая отвлеченность этого рассуждения в отношении NH_4 отпадает, когда мы переходим к замещенным аммониям, в частности, к $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$. Здесь четыре метильных группы образуют (благодаря атомным связям, резко сокращающим расстояния N—C и C—C) столь компактную группу $\text{N}(\text{CH}_3)_4$, что последняя укладывается с крупными атомами (ионами) Cl в общую кубическую плотнейшую упаковку, значительно, конечно, раздувая последнюю.

Координационное число Pt = 6; идеальный октаэдр.

Размеры элементарного куба и размеры в аналогичных соединениях группы $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$ приведены в табл. 10.

Таблица 10

Вещество	Ребро элемента куба a	Расстояния	
		Pt—Cl	N—Cl
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	9.830	2.36	3.48
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	10.020	2.41	3.55
$(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$	10.130	2.48	3.58
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	8.380	1.72	2.97
$(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$	10.460	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$	9.935	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$	10.178	—	—
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$	12.650	2.35	4.54
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnCl}_6$	12.870	2.44	4.61

В случае $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SiF}_6$ малый размер ионов F в сравнении с группами CH_3 не позволяет иметь кубической структуры, и мы имеем лишь тетрагональную C_{4h}^5 .

ЛИТЕРАТУРА

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$

1. W uck off R. W. G., Posnjak E. W. J. Am. Chem. Soc. 43, 2292 (1921).
Хлоростаннаты

Dickinson R. G. Ibid. 44, 276 (1921).

Тетраметилзамещенные хлороплатинаты

1. Huggins M. L. Phys. Rev. 27, 638 (1926).

2. Wyckoff R. W. G. A. J. of Science, 18, 437 (1929).

СТРУКТУРА $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ — $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]_2\text{PtCl}_6$

Структуру K_2PtCl_6 нужно считать настолько прочной, что она допускает значительные деформации с потерей прежней симметрии, но с сохранением тесной близости структуры к исходной. Наиболее простые деформации — это растяжение или сжатие либо вдоль прежней тройной оси, либо вдоль четверной, причем те оси, вдоль которых происходит указанная деформация, сохраняются, прочие же оси высшего порядка деградируют.

Если на место атомов K поставить удлиненные группы NH_3CH_3 — все с тригональной симметрией; то за счет вытягивания кубооктаэдров вдоль тройной оси ячейка из кубической становится ромбодиэдральной. Угол грани (100) вместо 90° становится равным всего лишь $80^\circ 40'$; c/a , которое в кубе равняется $\sqrt{6} = 2.45 \text{ \AA}$, увеличивается до 3.17 \AA .

В виду уменьшения симметрии вместо прежней 4-молекулярной гранецентрированной ячейки можно ограничиться примитивной ромбоэдрической со всего лишь 1 молекулой, изображенной на фиг. 36 и 37.

Основной мотив остается тот же, что и в K_2PtCl_6 , т. е. чередование: 1) заселенный октаэдр, 2) заселенный кубооктаэдр, 3) пустой октаэдр, 4) снова заселенный кубооктаэдр и 5) заселенный октаэдр (повторение 1).

Этот мотив одет 6 заселенными октаэдрами до полной ячейки (с $8 \times \frac{1}{8}$ заселенными октаэдрами) (см. фиг. 37).

Координационное число Pt — 6; октаэдр, поставленный на грань, т. е. лишь с одной тройной осью.

Размеры элементарных ячеек у четырех известных соединений этой группы приведены в табл. 11.

Таблица 11

Вещество	Размеры ячейки			
	примитивная ромбоэдрическая с 1 молекулой		псевдокубическая с 4 молекулами	
	ребро a	угол α	ребро a	угол α
K_2PtCl_6	9.725	$60^{\circ}00'$	9.725	$90^{\circ}00'$
$K_2Sn(OH)_6$	5.860	$70^{\circ}10'$	8.620	$97^{\circ}51'$
$(NH_3CH_3)_2PtCl_6$. . .	8.810	$48^{\circ}46'$		
$(NH_3CH_3)_2SnCl_6$. . .	8.420	$50^{\circ}14'$	11.050	$80^{\circ}40'$

Таким образом у $K_2Sn(OH)_6$ по сравнению с $(NH_3CH_3)_2PtCl_6$ эффект противоположен: вдоль тройной оси происходит сжатие октаэдра, тогда как замещенные аммоний растягивают эту ось, как того и следует ожидать из нашего представления о группе NH_3CH_3 .

ЛИТЕРАТУРА

- $K_2Sn(OH)_6$
W u c k o f f R. W. G. Am. J. of Science, 15, 297 (1928).
 (NH_3CH_3) -производные
W u c k o f f R. W. G. Ibid. 16, 349 (1928).

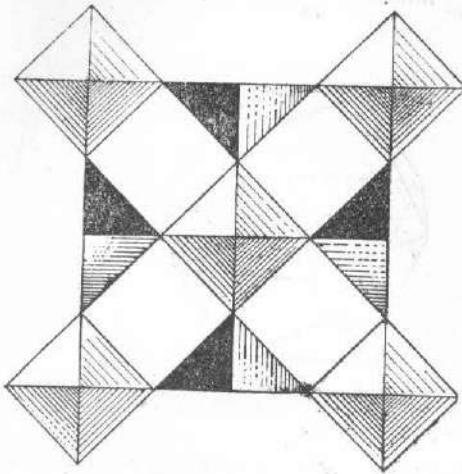
СТРУКТУРЫ $K_2OsO_2Cl_4$, $K_2OsO_2Br_4$

В этом случае искажение исходной структуры K_2PtCl_6 , а именно, сжатие, происходит вдоль четверной оси. Поставив элементарный куб K_2PtCl_6 так, чтобы четверная ось (одна из общего числа трех четверных осей) была вертикальной, и зафиксировав последнюю, мы можем разбить положения Cl на две серии атомов: а) на те, которые лежат в одной плоскости с ионами K, и б) на те, которые лежат между предыдущими плоскостями. Каждый из атомов серии б) лежит в экваториальном квадрате октаэдра $PtCl_6$ (у которого мы зафиксировали одну из осей в качестве вертикальной), тогда как атомы серии а) (которых в 2 раза меньше) являются вершинами-полюсами в этих октаэдрах. Оставив на первых ионы Cl и заменив вторые на ионы O, мы, очевидно, придем уже только к тетрагональной структуре, в которой вдоль четверной оси шары плотнейшей упаковки будут расположены слоями из: а) атомов K + O и б) из атомов Cl.

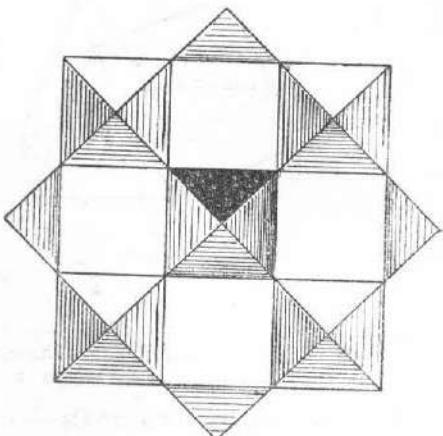
Так как радиусы K и O значительно меньше радиуса Cl (1.33 и 1.75), то произойдет сжатие вдоль четверной оси. В случае $K_2OsO_2Cl_4$ мы имеем c/a равное 0.89 вместо 1 у K_2PtCl_6 . Сжатие это в анизодесмической струк-

туре вызвано втягиванием более мелкого аниона O^{2-} внутрь октаэдра вокруг Os, и потому O^{2-} удаляется от K.

Тем самым 12 атомов, окружающих K, распадаются на две группы: 8 более близких атомов Cl и 4 более отдаленных атома O. Атомы Cl по-

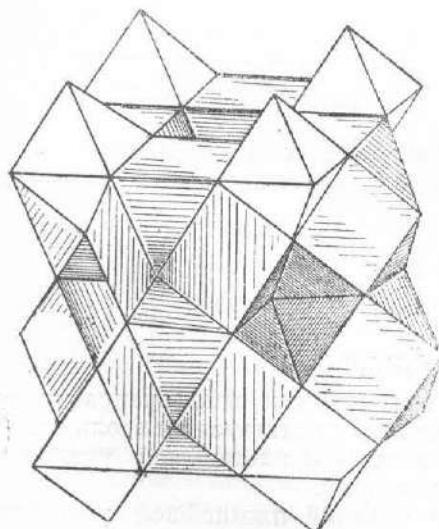


Фиг. 39. Общий вид сверху структуры $K_2OsO_2Cl_4$. Элементарная гранецентрированная ячейка.



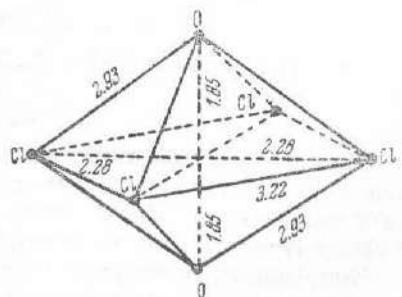
Фиг. 40. Элементарная объемноцентрированная ячейка.

прежнему будут более или менее в контакте, и расстояние K — Cl будет немногим более суммы радиусов 3.31 ($1.33 + 1.82$), тогда как K — O = 3.50. Наоборот, в отношении Os мы будем иметь 2 более близких соседей O и 4 более далеких Cl. Здесь условие контакта будет соблюдено или почти соблюдено, но сумма ионных радиусов Os + Cl = $0.67 + 1.75$ больше суммы радиусов Os + O = $0.67 + 1.33$. На самом деле, мы имеем для Os — Cl вместо 2.42—2.28 и для Os — O 1.85 вместо 2.00.



Фиг. 41. Структура $K_2OsO_2Cl_4$ из паулинговских полиэдров.

В тот момент, когда структура перестает быть кубической, теряет смысл относить ее к 4-молекулярной гранецентрированной ячейке. Ограничиться примитивной одномолекулярной ячейкой, как в случае $K_2Sn(OH)_6$, нельзя, ибо структура остается тетрагональной, и мы останавливаемся на

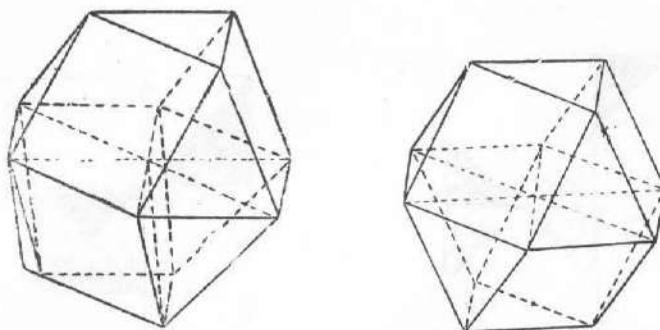


Фиг. 42. Координационный полиэдр осмия в $K_2OsO_2Cl_4$.

промежуточной тетрагональной, но объемноцентрированной ячейке с 2 молекулами в элементарной ячейке и отношении $c/a = 1.25$ (фиг. 39, 40, 41; ср. последний с фиг. 38).

Иногда все же возвращаться к гранецентрированной ячейке, хотя бы в целях сравнения с кубическими аналогами.* В справочниках, однако, всюду приводится упрощенная ячейка с 2 молекулами $K_2OsO_2Cl_4$.

Пространственная группа $D_{4h}^{17} = I \frac{4}{m} mm = F \frac{4}{m} mm$ **.



Фиг. 43—44. Гексагональный аналог архимедовского кубооктаэдра в двух ориентациях.

Координационное число Os — 6 = 4 + 2; тетрагональный октаэдр, т. е. Os, лежит в квадрате из 4 Cl, имея сверху и снизу по 1 атому O (фиг. 42).

Таблица 12

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния		
	a	c	c/a	Os — O	Os — Cl	K — Cl
$K_2OsO_2Cl_4$	6.99	8.75	1.251	1.85	2.28	3.31
				Cl — Cl в $OsCl_4$	Cl — Cl (прочие)	Cl — O
				3.22	3.77	2.93

Для анизодесмической структуры характерно, что расстояния Cl — Cl и Cl — O внутри октаэдра меньше суммы соответственных радиусов ($3.22 < 2 \times 1.75$; $2.93 < 1.75 + 1.33$).

ЛИТЕРАТУРА

Noard J. L. and Grenko J. D. Z. Kristallogr. 87, 100 (1934).

СТРУКТУРА $[NH_3C_2H_5]_2PtCl_6$

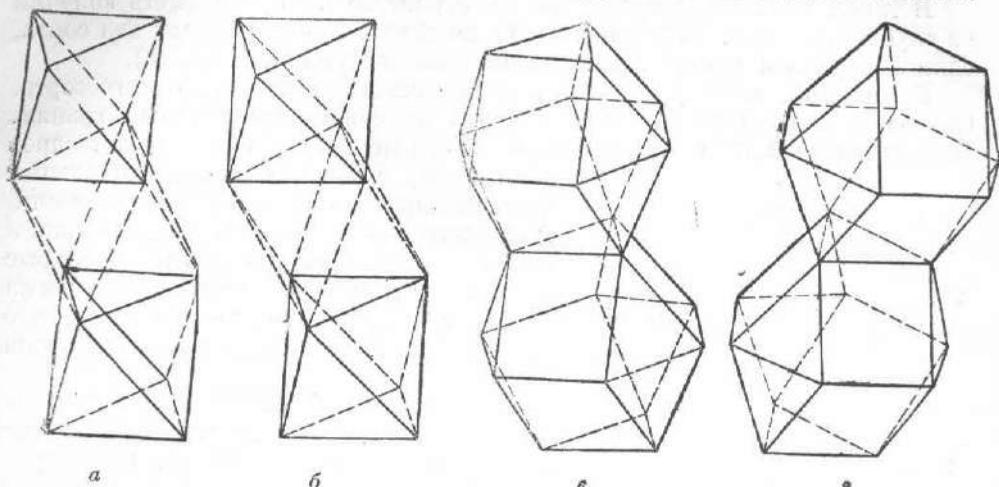
Этилзамещенный аммоний является вытянутым в одном направлении ионом, поэтому соответствующий полиэдр также вытягивается вдоль одной из тройных осей. Кроме того, вместо кубической плотнейшей упаковки в этом случае мы имеем гексагональную упаковку.

Попрежнему четвертая часть всех положений плотнейшей упаковки замещается крупными катионами $NH_3C_2H_5$ и возле них создается анионный полиэдр с 12 вершинами и 8 треугольными и 6 квадратными гранями, но

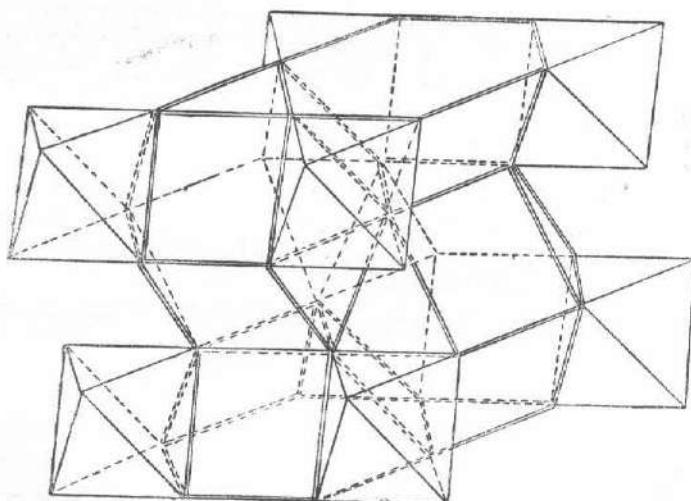
* Сторона элементарного квадрата во втором случае в $\sqrt{2}$ раз больше, чем в первом, т. е. площадь (а следовательно, и число молекул) в 2 раза больше.

** Знак I будет соответствовать описанию 2-молекулярной объемноцентрированной ячейки; знак F — 4-молекулярной — гранецентрированной.

этот полиэдр не кубический по симметрии, а имеет одну единственную тройную ось. Его проще всего получить, если разрезать кубооктаэдр с 12 вершинами пополам вдоль экватора, перпендикулярного L_3 , затем одну половину кубооктаэдра повернуть в отношении другой на 60° и снова склеить.



Фиг. 45. Структура $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ из паулинговских полиэдров
а, б. Колонки из чередующихся пустых и заселенных окта-
эдров вдоль винтовой оси b_3 .
в, г. Колонки из гексагональных кубооктаэдров вдоль тройных осей*.



Фиг. 46. Общий вид гексагональной элементарной ячейки
структуре $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ из паулинговских полиэдров*.

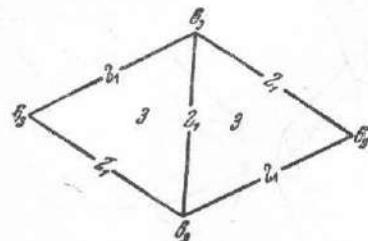
В таком полиэдре, при том же числе граней, ребер и вершин, экваториальная плоскость станет плоскостью симметрии, т. е. под боковой квадратной грани сверху будет такая же снизу, под треугольной — треугольная же, а не наоборот, как в «кубическом» кубооктаэдре.*

* На языке кристаллографа новый полиэдр, теряя центр симметрии и приобретая плоскость симметрии, тем самым приобретает инверсионно-поворотную ось 6-го порядка и, уходя из ромбоэдрической сингонии, попадает в гексагональную. Его симметрия $D_{3h} = \frac{6}{m} m2$.

Очевидно, и в этом случае такой «гексагональный кубооктаэдр» представляет собой полиэдр с 12 вершинами и составлен 8 тетраэдрами и 6 полуоктаэдрами (фиг. 43, 44), т. е. такие полиэдры смогут выполнить пространство лишь совместно с октаэдрами в пропорции 1 : 1.

В таком целиком выполненном пространстве мы будем иметь колонки из «кубооктаэдров», наслойенных друг на друга. Таких колонок два сорта, одни на $\frac{1}{2}$ своей высоты расположены выше других (фиг. 45, 46).

Кроме того, мы будем иметь колонки же из октаэдров, одного сорта. Октаэдры наслаживаются друг на друга по общим треугольным граням. В обычной тройной гексагональной схеме (фиг. 47) колонки из октаэдров



Фиг. 47. Общий вид элементарной ячейки гексагональной структуры.

дают оси b_3 , а колонки из гексагональных кубооктаэдров оси 3. Последних два сорта, и каждого сорта столько же, сколько и осей b_3 , но так как по высоте на вторые уходит в 2 раза больше октаэдров, чем на оси 3 «кубооктаэдров», то и выйдет, что на каждый «кубооктаэдр» приходится один октаэдр.

В случае $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ все «гексагональные кубооктаэдры» заселены ионами J и все октаэдры ионами Li. Структура является как бы гексагональным аналогом

перовскита. В случае $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$, как и в K_2PtCl_6 , замещена симметрического катиона NH_4^+ на вытянутый $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ сильно изменяет c/a . У $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ $c/a = 0.84$; у $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ $c/a = 1.19$.

Чередование заселенных октаэдров с пустыми вычеркивает плоскости симметрии и лежащие в них двойные оси. Сохраняется лишь вторая половина двойных осей, — та, которая проходит через центры симметрии — центры октаэдров. Результатом будет тригональная голоэдрия D_{3d}^3 . Координационное число Pt — 6; октаэдр, лежащий на грани, т. е. сохранивший только одну тройную ось.

Размеры и расстояния в аналогичных соединениях группы $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{PtCl}_6$ приведены в табл. 13.

Таблица 13

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния			
	a	c	c/a	Ме — X	—	N — Cl	C — C
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	5.76	4.77	0.84				
$(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$:	7.13	8.53	1.19				
$(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_6$:	7.24	8.41	1.16	2.46	1.32	3.55	1.02*

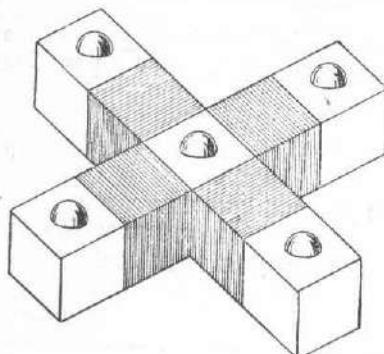
ЛИТЕРАТУРА

- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Gossner B., Reindl E. Zbl. Miner., Geol., Paläont., A. 161 (1934).
 $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$; $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_6$. Wyckoff R. W. G. Am. J. of Science, 68, 231 (1929).

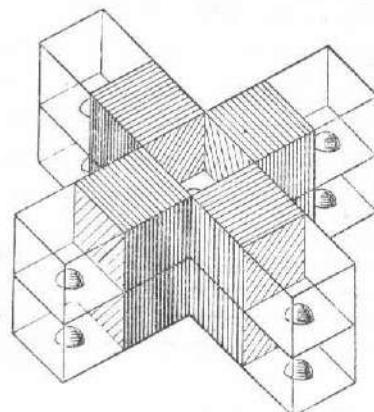
* За отсутствием параметров не представляется возможным вычислить.

СТРУКТУРА K_2PtCl_4

В K_2PtCl_6 атомы Pt рассматриваются как четырехвалентные катионы Pt^{4+} , в K_2PtCl_4 атомы Pt рассматриваются как двувалентные катионы Pt^{2+} . Уменьшение положительного заряда связано со значительным увеличением радиуса иона (ср. последовательно возрастающие радиусы в ряде $S^{6+} \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^{2-}$ и, особенно, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) и, следовательно, с увелич-

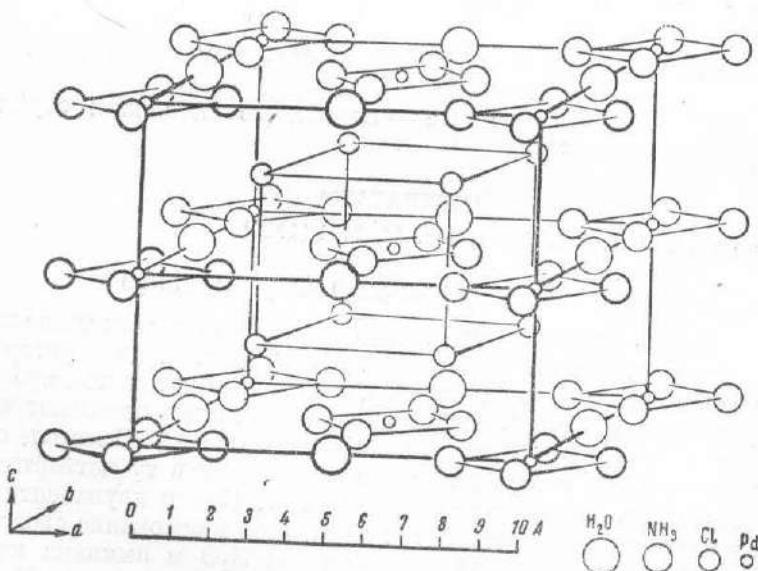


Фиг. 48а. Элементарная базоцентрированная ячейка K_2PtCl_4 .



Фиг. 48б. Два слоя той же структуры.

ием координационного числа. Для Pt^{2+} поэтому можно ожидать координационного числа 8 (куб), и, действительно, в K_2PtCl_4 атомы Cl уложены в простую кубическую упаковку, несколько, однако, вытянутую ($c/a = 1.18$ вместо 1.00), причем атомы (ионы) K располагаются также в кубах (фиг. 48а и 48 б).



Фиг. 49а. Основной мотив $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$.

В отношении атомов Pt, однако, имеются осложнения. Четырехвалентные катионы Pt^{4+} , располагающиеся в октаэдрах, повидимому, симметричны в очень большой степени. Двувалентные катионы Pt^{2+} несимметричны

со значительным скоплением электронной плотности у одной стороны. В результате этой асимметрии центры тяжести атомов настолько сильно смещены к одной из граней (основанию) куба (вытянутого), что обычно говорят о четверной координации Pt^{2+} в K_2PtCl_4 . Ионы К сохраняют свои положения в центрах нескольких вытянутых кубов. Легко видеть, что из общего числа кубов¹ атомами K занята половина, атомами Pt одна четверть и последняя четверть кубов остается пустой.

Пространственная группа наиболее простая из тетрагональных $D_{4h}^1 = P\frac{4}{m}mm$ с полным набором зеркальных плоскостей симметрии (группа Браве). Как всегда в тетрагональных структурах, можно изобразить K_2PtCl_4 и в базоцентрированной ячейке со стороной квадрата в $\sqrt{2}$ раз большей и с 2 молекулами в элементарной ячейке ($D_{4h}^1 = C\frac{4}{m}mm$).

Очень мала высота ячейки: всего один куб, т. е. кубы Pt (и кубы K) лежат один на другом вертикальными колонками.

Координационное число Pt (Pd) — 4; плоский квадрат.

Координационное число O — 8; квадратная (близкая к кубу) призма.

Размеры элементарной ячейки и расстояния для трех соединений этой группы приведены в табл. 14.

Таблица 14

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния				
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Pt — Cl	Cl — Cl в PtCl_4	K — Cl	Cl — Cl (под K)	Cl — Cl (в вертик. напр.)
K_2PtCl_4	6.99	4.13	0.591	2.32	3.28	3.22	3.77	4.13
K_2PdCl_4	7.04	4.10	0.582	2.29	3.22	3.23	3.82	4.10
$(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_4$. . .	7.21	4.26	0.591	2.35	3.32	3.38	3.89	4.26

Таким образом, Pt-«кубы» оказываются вытянутыми на 25% и K-кубы на 9%*. Таков результат «поляризации» — однобокого скопления отрицательных зарядов в атоме Pt^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

Dickinson R. G. J. Am. Chem. Soc. 44, 2404 (1922).

СТРУКТУРА $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Отношение этой структуры к K_2PtCl_4 в основных чертах такое же, как отношение гексамминов $\text{Me}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ к K_2PtCl_6 , т. е. до некоторой степени отношение антизоморфии. Ту роль, те положения простой кубической упаковки, которые в K_2PtCl_4 занимают атомы Cl, здесь занимают частицы NH_3 , а положения атомов K здесь заняты галоидом Cl. Имеется, однако, лишняя частица H_2O , которая как раз и попадает в ту четверть кубов, которые оставались незамещенными в K_2PtCl_4 . Как и двувалентный ион Pt^{2+} , так и частица воды оказывается смещенной в основание своего куба.

Кроме того, совместное действие частицы H_2O и аммиака приводит к искажению строго квадратного плана K_2PtCl_4 . Квадраты из NH_3 вокруг

* Очевидно, что число всех кубов равно числу анионов Cl^{1-} .

** Атомы K расположены в «кубах», лежащих один над другим, с общими основаниями, что также, по Паулингу, является причиной укорочения горизонтальных и удлинения вертикальных ребер.

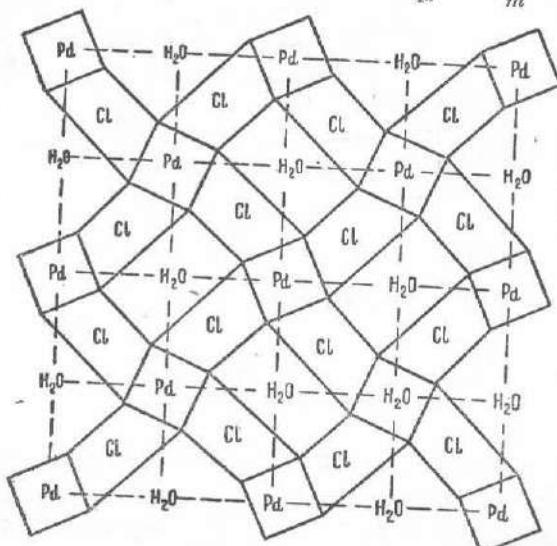
Pt остаются квадратами, но, если исходить из прежней базоцентрированной схемы, то теперь квадраты в вершинах элементарной ячейки и в центрах оснований уже неравноценны, а повернуты: один вправо от исходного положения в K_2PtCl_4 , другие — влево. Квадраты (кубы) вокруг Cl и H_2O деформированы еще более сильно (фиг. 49).

Тем самым прежняя базоцентрированная ячейка сейчас становится примитивной (хотя и квазибазоцентрированной), и квадратная голоэдрия целого достигается лишь за счет совокупности двух сортов (поворнутых в разные стороны) квадратов (пространственная группа $D_{4h}^5 = P\frac{4}{m}bm$). Высота ячейки попрежнему один искаженный куб с удлиненным вертикальным размером за счет паулинговского отталкивания.

Координационное число Pt (Pd) — 4; квадрат со стороной 2.86 Å и расстоянием $Pd - NH_3$ равным 2.02 Å.

Координационное число Cl — 8; удлиненная прямая призма с основанием в виде трапеции, так что 4 частицы NH_3 ближе друг к другу, чем 4 других. Кроме того, достаточно близки к Cl еще две частицы (9-я и 10-я) H_2O .

Координационное число частицы H_2O — 4; прямоугольник из 4 NH_3 .



Фиг. 49б. Общий вид структуры $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$.

Таблица 19

Вещество	Размеры ячейки			Расстояния			
	a	c	c/a	$Pd - NH_3$	$NH_3 - NH_3$		
					в $Pd(NH_3)_4$	по верт.	под Cl
$Pd(NH_3)_4Cl \cdot H_2O$	10.80	4.34	0.421	2.02	—	—	—
$Pt(NH_3)_4Cl \cdot H_2O$	10.45	4.20	0.403	—	2.86	4.34	4.06

ЛИТЕРАТУРА

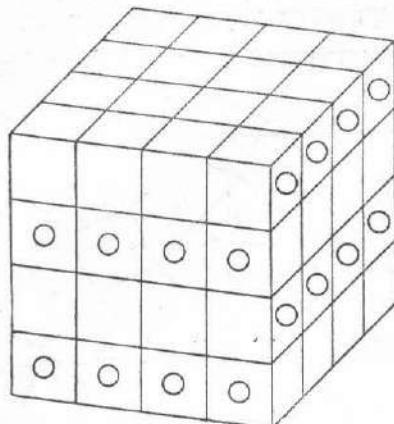
1. Cox E. G. J. Chem. Soc. 1912 (1932).
2. Cox E. G., Preston G. H. Ibid. 1089 (1933).
3. Dickinson B. N. Z. Kristallogr. 88, 281 (1934).

КУПЕРИТ PtS

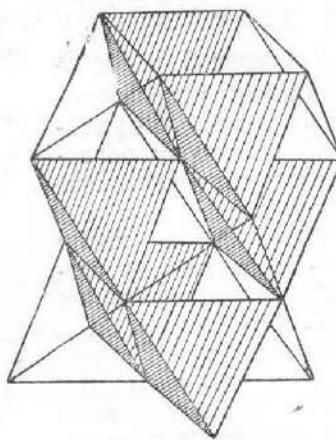
Куперит является главной составной частью нерастворимых сульфидов платины, остающихся после обработки трансваальских платиновых концентратов царской водкой. В первом приближении структура куперита является укладкой из S^{2-} -кубов, аналогичной $CsCl$. В этих кубах атомы (ионы) Pt^{2+} смешены, однако не в основания тетрагональной структуры, как у $(NH_4)_2PdCl_4$ и у PbO , а в боковые стенки, причем если в первом слое кубов это смещение происходит в одном направлении, то во втором

оно идет в перпендикулярном, в результате чего атом Pt располагается в самой боковой грани.

Эти чередующиеся слои показаны на фиг. 50. Легко видеть, что для элементарной ячейки достаточно всего двух таких кубов — верхнего и нижнего, в которых атомы Pt смещены в двух взаимно-перпендикулярных направлениях.



Фиг. 50. Структура куперита PtS из кубов по Паулингу.



Фиг. 51. Та же структура в виде тетраэдров из атомов Pt вокруг S.

Результирующая симметрия — тетрагональная $D_{4h}^4 = P\frac{4_2}{m}$ с винтовой осью 4_2 (переводящей атомы Pt, смещенные в одну из стенок, в атомы Pt, смещенные в перпендикулярную стенку), горизонтальными зеркальными плоскостями (через атомы Pt), такими же вертикальными и скользящими диагональными.

Эта симметрия сохраняется и при искажении кубического плана. Последнее сводится к тому, что c/a равно не 2, как мы имели бы при двух вертикально наложенных кубах, а 1.758, т. е. атомы S образуют вокруг Pt не квадрат, а прямоугольник с отношением сторон 0.879 : 1 и углом между диагоналями 82° .

Иногда структуру изображают как металлоидобную с внедрением атомов S в плотнейшую кубическую упаковку из атомов Pt. Эту последнюю в таком случае приходится считать сильно вытянутой вдоль вертикальной оси (в плотнейшей кубической упаковке отношение c/a должно быть $\sqrt{2} : 1 = 1.414$, тогда как в PtS это отношение равно 1.758).

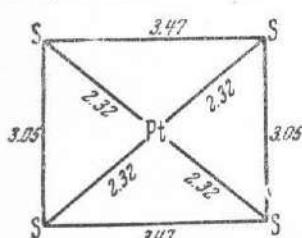
Атомы S при этом находятся в тетраэдрах из Pt, причем заселена половина всех тетраэдров фиг. 51).

Отметим, что в куперите PtS, подобно пиритину FeS, часто имеет место избыток S: — 17.5% вместо теоретических 14.1%. Повидимому, правильнее писать не PtS_{1+x} , а $Pt_{1-x}S_x$ и говорить о «структуре вычитания» (Хэрг), т. е. о структуре, в которой некоторые квадраты S остаются пустыми за счет заселения других квадратов — не Pt^{2+} , а Pt^{3+} или Pt^{4+} .

Фиг. 52. Координационный прямоугольник из четырех S вокруг Pt.

Координационное число Pt — 4; квадрат, деформированный в прямоугольник со сторонами 3.47 Å, 3.05 Å и углом между диагоналями 82° .

Все расстояния Pt — S одинаковы и равны 2.32 Å (фиг. 52).



В примитивной ячейке (фиг. 53 а)
 $a = 3.47$; $c = 6.12$
 $c/a = 1.758$
2 молекулы в ячейке

В базоцентрированной ячейке (фиг. 53 б)
 $a = 3.47 \sqrt{2} = 4.92$; $c = 6.12$
 $c/a = 1.245$
4 молекулы в ячейке

Повидимому, купериту аналогична структура PtS, о которой см. далее. Из других соединений ему близок по структуре тенорит CuO, в котором, однако, мы имеем большое моноклинное искажение.

PtS

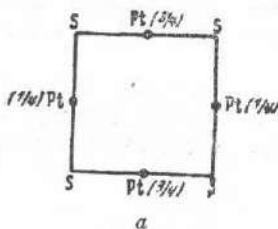
Bannister F. A. Mineral. Mag. 23, 188 (1932).
CuO

Tunnel G., Posnjak E., Ksanda C. J. J. Washington Acad. Sci., 23, 195 (1933).

БРЭГГИТ (Pt,Pd,Ni)S и PdS

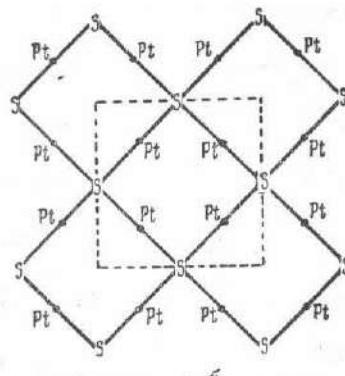
После куперита PtS главными составляющими сульфидных остатков (см. куперит) являются сперрилит PtAs₂, лаурит RuS₂ и брэггит (Pt, Pd, Ni)S с атомным отношением Pt : Pd : Ni = 4.5 : 2.5 : 1.0. С этим новым минералом оказался тождественен по структуре и синтетический сульфид палладия PdS.

Основной мотив, как и зеленой соли Магнуса (см. далее), — чередование анионных (S) кубов и тригональных призм (ср. фиг. 60 и 61).



а

Фиг. 53а. Примитивная двумолекулярная ячейка PtS.



б

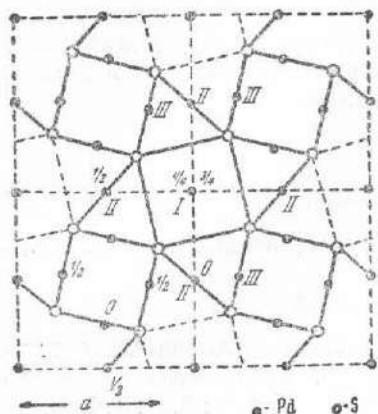
Фиг. 53б. Базоцентрированная четырехмолекулярная ячейка PtS.

Удобно представить себе структуру, как происходящую из чисто кубической сжатием, превращающим половину кубов в параллелепипеды с ромбическим основанием (ср. фиг. 60). Такое сжатие оставляет симметрию тетрагональной, с горизонтальной плоскостью симметрии, но без вертикальных плоскостей симметрии и без перпендикулярных к ним двойных осей: $C_{4h}^2 = P_{\frac{4}{m}}$.

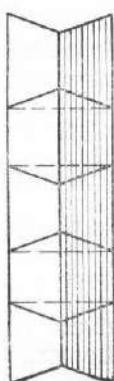
Атомы Pd находятся во всех кубах, причем в кубах сохранившихся (их различаем два сорта: центральные и по вершинам элементарного квадрата), — по одному и парами в кубах, деформировавшихся в 2 призмы, т. е. по одному в каждой призме.

В центральных кубах атомы Pd, как в K_2PdCl_4 , уходят в нижние основания (PdI). В кубах по вершинам элементарной ячейки атомы Pd (PdIII) послойно (высота ячейки 2 куба) уходят то в одну боковую стенку, то в другую, перпендикулярную (как в куперите PtS). Наконец, в призмах

также послойно атомы Pd уходят то в боковую стенку (Pd III), то в диагональное сечение (Pd II) первоначального куба. Какие атомы в последнем случае и куда уходят, будет видно из рассмотрения происходящего искажения идеального плана (фиг. 54). Кубы несколько сжаты в вертикальном направлении.

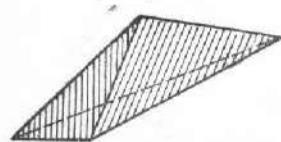


Фиг. 54. Структура брэгита PdS .



Фиг. 55.

Стороны квадрата в основании равны 3.43 \AA , средняя же высота «кубов» (равная $\frac{1}{2}$ высоты ячейки) составляет только 3.32 \AA . Атомы S каждого слоя находятся не на одной высоте, но если взять центральный куб, то окажется, что 2 пары атомов по концам одного диагонального сечения расходятся и вместо 3.32 \AA их вертикальное расстояние равно 3.71 \AA , и 2 других пары (по концам другого диагонального сечения) сближаются до 2.92 \AA . В последующих по высоте «кубах» эффект обратен (ось 4_2).

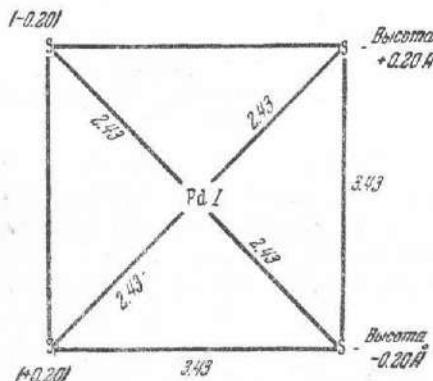


Фиг. 56.

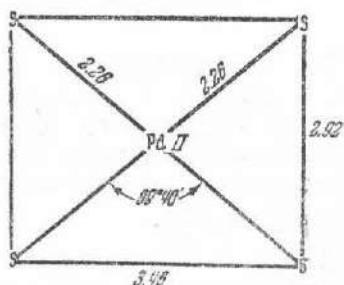
Высота ячейки, таким образом, — два искаженных куба.

В результате этого искажения общие грани двух призм поочередно то низкие, то высокие. Атомы Pd II размещаются только в низких прямоугольниках, высокие же остаются пустыми.

Наоборот, в боковые стенки кубов по вершинам элементарной ячейки атомов Pd попадает двойное количество: 1) из тех атомов, которые первоначально



Фиг. 57. Координационные четырехугольники вокруг PdI.



Фиг. 58. Координационные четырехугольники вокруг PdII.

были размещены в этом кубе и которые поочередно (по высоте) уходили то в одну стенку, то во вторую, 2) из тех атомов, которые вытолкнуты из соседних призм. Число атомов в стенках кубов по вершинам ячейки

(Pd III) оказывается удвоенным по сравнению (в отдельности) с числом атомов Pd I в основаниях центральных кубов и с Pd II в общих сечениях соседних призм.

Легко видеть, что, в результате поочередного стягивания и расхождения диагонально противоположных вертикальных ребер центральных кубов, последние в основаниях получают входящие углы (фиг. 55) и разделяются в вертикальном направлении один от другого не плоскостями, а тетраэдрами, правда, очень плоскими, внутри которых и располагаются атомы Pd I (фиг. 55 и 56).

Геометрически атомы Pd I находятся на осях 4_2 (двухходовые четверные винтовые) и Pd II — на осях 2 (двойные поворотные).

Обобщая Pd с Ni, предполагая замещение части Pd платиной и исходя из различия между кубами недеформированными и деформированными, можно написать идеальную формулу брэгита в виде PtPdS_2 , а вместо $\text{PdS} - \text{PdPdS}_2$.

Размеры ячейки: $a = 6.43 \text{ \AA}$; $c = 6.63 \text{ \AA}$; $c/a = 1.03$ с восемью молекулами в элементарной ячейке.

Координационное число Pd — 4; искаженный квадрат, причем это искажение различно у трех сортов Pd:

Pd I (в центральных кубах; 2 атома в ячейке на высоте 0 и $\frac{1}{2}$) не квадрат, а очень сплюснутый по двойной оси тетраэдр; ребро 4.85 \AA , расстояние между горизонтальными ребрами только 0.4 \AA (фиг. 57). Расстояние Pd — S равно 2.43 \AA .

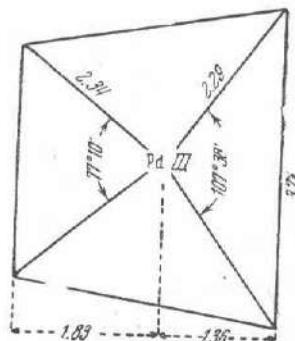
Pd II (в общей грани двух трехгранных призм; 2 атома в ячейке на высоте $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$). Прямоугольник $2.92 \times 3.46 \text{ \AA}$. Расстояние Pd — S равно 2.26 \AA . Все 4 расстояния Pd — S одинаковы (фиг. 58). Угол между связями $99^{\circ}40'$.

Pd III в «кубах» по вершинам ячейки (4 атома в ячейке на высоте также $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$). Равнобедренная трапеция, короткое основание которой равно 2.92 \AA , а длинное — 3.71 \AA . Высота — 3.39 \AA . Pd III ближе к длинному (1.36 \AA) ребру и дальше от короткого (1.83 \AA) (фиг. 59). Расстояния Pd — S равны 2.29 и 2.34 \AA . Углы между связями $2.29-2.29$ составляют $107^{\circ}38'$, между связями $2.34-2.34$ всего лишь $77^{\circ}10'$.

Таким образом, координация Pd в двух случаях из трех оказывается плоской, но неквадратной (Pd II, Pd III), и в одном случае почти квадратной, но не плоской (Pd I). Можно сказать, что в PdS мы имеем в одной структуре соединение трех способов создания четверной координации Pt^{2+} , Pd^{2+} , а именно: 1) выход двувалентного катиона в дно куба (как в K_2PtCl_4); 2) в боковые стенки (поочередно в перпендикулярных направлениях как в PtS) и 3) сужение диагонального сечения куба до квадрата (PdCl_2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bannister F. A., Hey M. H. Mineral. Mag. 23, 188—206 (1932).
2. Idem. Zbl. Miner., Geol., Paläont. (A), 285—286 (1932).
3. Idem. Amer. Miner. 17, 455 (1932).
4. Idem. Nature 130, 142, 5 (1932).
5. Gaskell T. F. Z. f. Kristallogr. (A), 96, 203—213 (1937).

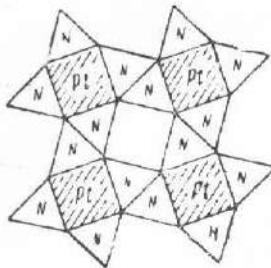


Фиг. 59. Координационные четырехугольники вокруг Pd III.

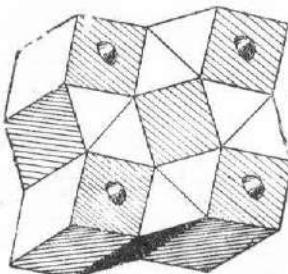
ЗЕЛЕНАЯ СОЛЬ МАГНУСА $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

Основной мотив зеленой соли Магнуса — чередование кубов из Cl с тригональными призмами из тех же атомов — аналогичен тому, который описан для брэгита. Здесь, однако, кубы и призмы значительно более высокие, так как при тех же размерах элементарной ячейки по высоте размещается не два, а только один такой куб или призма из атомов Cl.

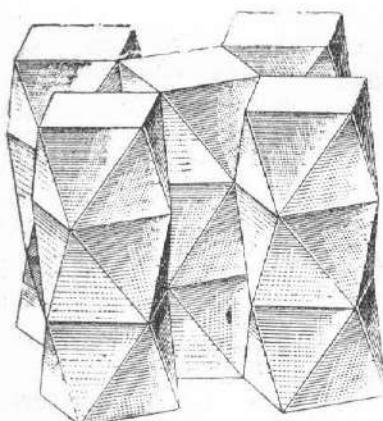
«Кубы» в центре ячейки остаются пустыми, а кубы по вершинам ячейки заселены вдвое: по середине в центре «куба» и, кроме того, в основании каждого «куба». Призмы все заселены группами NH_3 . Каждый «куб» по вершинам ячейки окружен четырьмя «собственными» призмами, и NH_3 из этих призм ближе к центральному Pt, чем вершинные атомы Cl (2.62 \AA вместо $\sqrt{2.32^2 + 3.21^2} = 3.96 \text{ \AA}$).



Фиг. 60. Основной мотив в зеленой соли Магнуса.



Фиг. 61. Первый вариант структуры зеленой соли Магнуса из паулинговских кубов и призм.



Фиг. 62. Второй вариант структуры зеленой соли Магнуса из двух сортов томсоновских кубов.

особенность в том, что верхнее основание повернуто относительно нижнего не на 45° (как в полуправильном, архимедовом кубе), а лишь на 30° .

Получающаяся структура аналогична KCNS, а также CuAl₂, с той разницей, что в последних катионы сидят в центре всех скрученных кубов, в соли же Магнуса катионы Pt²⁺ располагаются в центрах оснований половины колонок из кубов в координации 4.

Координационное число атома Pt I — 4; квадрат с расстоянием Pt — Cl, равным 2.32 \AA .

Таким образом, и Pt в основаниях кубов и Pt в центрах последних имеют координационное число 4 (квадрат), в первом случае среди 4 Cl во втором среди 4 NH_3 (фиг. 60 и 61).

Так как средние «кубы» пусты, то амиачные группы из середины призмы несколько смещаются к противоположному ребру (см. далее расстояния).

Чрезмерная удлиненность «кубов» призм заставляет прибегнуть ко второму способу описания и признать составляющими компонентами упаковки как атомы Cl, так и частицы NH_3 .

Если бы расстояния Pt — NH_3 и Pt — Cl были одинаковы, то результатирующей фигурой был бы «томсоновский» скрученный куб (фиг. 62). Его

Координационное число атома Pt II — 4; квадрат с расстоянием Pt — NH₃, равным 2.62 Å.

Координационное число группы NH₃ — 6; тригональная призма. Группа NH₃ ближе к одному из ребер, чем к противоположной грани; NH₃ — Cl_I = 3.74 Å, NH₃ — Cl_{II} = 3.55 Å.

Пространственная группа C₄¹ = P4. Размеры ячейки: $a = 6.29 \text{ \AA}$; $c = 6.42 \text{ \AA}$; $c/a = 1.002 \text{ \AA}$.

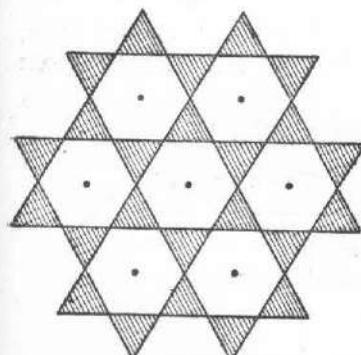
С Pt-содинением тождественна по рентгенограмме (без числовых данных) [Pd·4NH₃] [PdCl₄].

ЛИТЕРАТУРА

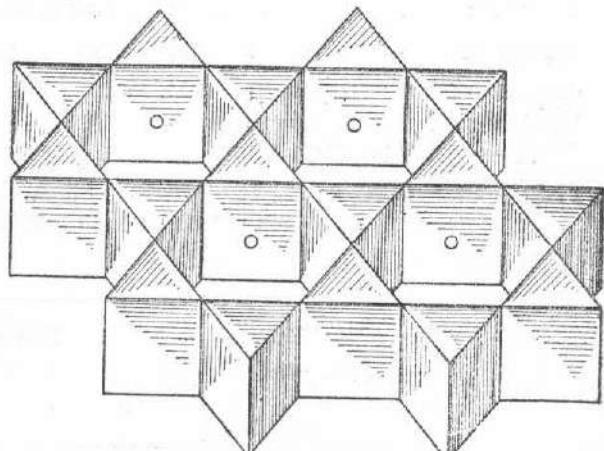
1. Hertel E., Schneider A. Z. anorg. Chem., 202, 77 (1931).
2. Cox E. G., Pincard F. W., Wardlaw W., Preston G. H. J. of Chem. Soc. London, 2527—2536 (1932).

СТРУКТУРА PtTl

В фазе PtTl мы встречаемся с одними лишь тригональными призмами и, следовательно, с простой тригональной упаковкой. Тригональную плотную упаковку здесь образуют все атомы Pt плюс $\frac{1}{3}$ атомов Tl. Призмы, заселенные и незаселенные, выделяются, как показано на фиг. 63, т. е. шестерки незаселенных призм разделяются кружевом заселенных призм. Каждая шестерка незаселенных окружена шестью заселенными призмами. Основания заселенных призм образованы атомами Tl, а $\frac{1}{3}$ атомов Tl (составляющих с Pt общую тригональную упаковку) располагаются в тех же плоскостях на общем ребре незаселенных призм. Заселенные призмы заняты остальными двумя атомами Tl (фиг. 64).



Фиг. 63. Основной мотив структуры PtTl. В вершинах всех призм находятся атомы Pt.



Фиг. 64. Структура PtTl из тригональных и гексагональных призм.

Данная структура является редким примером наличия не винтовых, а поворотных шестеренных осей. Легко видеть, что этими осями являются указанные выше Tl-оси незаселенных призм. Заселенные призмы располагаются на тройных, тоже поворотных осях. Точно так же все плоскости симметричности зеркальные.

Пространственная группа — группа Бравэ, т. е. первая в гексагональной голоэдрии $D_{6h}^1 = C_{\frac{6}{m}}^{6} mm$.

Координационное число Pt — 10; 6 атомов окружают центральный атом

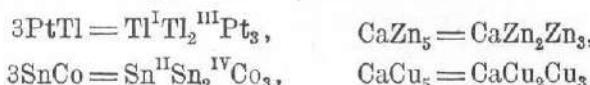
в одной плоскости (4 Pt и 2 Tl, все в расстоянии 2.80 Å, а 4 атома Tl расположены сверху и снизу на расстояниях 2.83 Å).

Призмы в этой структуре имеют сторонами не квадраты, а вытянутые прямоугольники (2.80×4.639 Å).

Удлиненность тригональных призм в TlPt, а также характерная двойственность элемента Tl, выражаящаяся в способности его давать ионы как Tl^{3+} , так и Tl^{1+} , позволяют трактовать структуру PtTl и иначе, а именно, как сплошную упаковку из двух сортов призм: меньших тригональных, внутри которых находятся более мелкие Tl^{3+} , и крупных гексагональных (с 12 вершинами), внутри которых располагаются крупные катионы Tl^{1+} . Асимметричность последних (подобно тому, что имеет место в K_2PtCl_4) смещает центры их тяжести в одно из оснований призмы, и тем самым Tl^{1+} , как и Tl^{3+} , приобретают координацию 6.

Аналогичны структуры $CaZn_5$ и $CaCu_5$, в которых роль Pt играют 3 атома Zn(Cu). Два атома Zn играют роль Tl^{3+} , и атом Ca отвечает Tl^{1+} . Но так как ионы Ca^{2+} вполне симметричны, то в последних двух структурах Ca^{2+} располагается точно в центре крупной гексагональной призмы.

В развернутом виде эти 4 структуры выразятся так:



Любопытно, что структуры TlPt и $CaZn_5$ определяются количественным признаком, а именно, ионные радиусы $Tl^I : Tl^{III} : Ca^{2+} : Zn^{2+}$ относятся, как $\sqrt[3]{3} : 1$ ($1.49 : 1.05 \approx 1.97 : 1.37 \approx 1.42 \approx \sqrt[3]{3}$), т. е. соответственные объемы относятся, как 3 : 1 (ср. обязательное для соединений $MgCu_2$ отношение ионных радиусов $\sqrt[3]{2} : 1$).

Координационные числа Tl I и Tl II — 6; Tl I — плоская шестерка. Tl II — удлиненная тригональная призма из 6 Pt. Расстояния: Tl I — Pt = 2.80 Å; Tl II — Pt = 2.83 Å.

Размеры ячейки у аналогичных фаз приведены в табл. 16.

Таблица 16

Вещество	Размеры ячейки		
	a	c	c/a
PtTl	5.605	4.639	0.828
CoSn	5.268	4.249	0.805
FeSn	5.292	4.40	0.834
$CaZn_5(CaCu_5)$	5.082	4.078	0.800

ЛИТЕРАТУРА

- PtTl Zintl E. und Harder A. Z. Elektrochem. 41, 767—771 (1935).
 CoSn Nial O. Z. anorg. Chem. 238, 287—293 (1938).
 FeSn Ehret F. W. and Westgren A. J. Am. Chem. Soc. 55, 1339 (1933).

СТРУКТУРА PdCu — PdB_e

Для систем с плотнейшей гексагональной или кубической упаковкой прототипом является PtSn, для систем, характеризующихся упаковкой из тригональных призм, этим прототипом является PtTl. Наконец, для структур, характеризующихся простой кубической упаковкой, прототипом является PdCu и аналогичная фаза PdB_e. Обычно этот тип называют типом CsCl.

Атомы одного сорта образуют кубы. Кубы эти тесно укладываются и внутри каждого располагается один атом второго сорта.

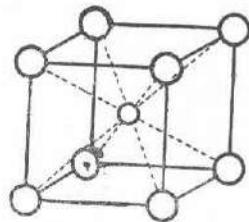
Элементарная ячейка, таким образом, составлена одним кубом с максимально возможной симметрией.

Пространственная группа будет примитивная, первая в кубической голоэдрии $O_h^1 = Pm\bar{3}m$.

Координационное число обоих сортов атомов — 8; куб (фиг. 65).

Размеры a ячейки и расстояние d от центрального атома до вершины:

	a	d
CuPd . . .	2.980	2.58
BePd . . .	2.813	2.45



Фиг. 65. Структура PdCu (тип CsCl)

Имеется очень много металлических фаз с подобной структурой (β -фазы) с отношением числа валентных электронов к числу атомов равным $\frac{3}{2}$) и очень небольшое количество солей, а именно: CsCl, CsBr, CsJ, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄J (низкотемпературные модификации), TiCl, TiBr, TiJ. При очень высоких давлениях (20 000 atm) удается в этом же структурном типе иметь KCl и RbCl.

CuPd

ЛИТЕРАТУРА

1. Holgersson S., Sedström E. Ann. d. Physik, 75, 143 (1924).
2. Johansson C. H., Linde J. Ann. d. Physik, 107A, 636 (1925).
3. Iidem, Ann. d. Physik, 82, 449 (1927).

PdB_e

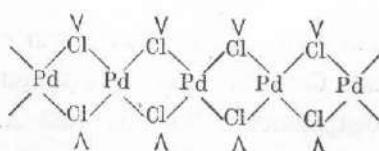
1. Misch L. Metallwirtsch. 15, 163—166 (1936).

СТРУКТУРА PdCl₂

Фон структуры — простая тригональная упаковка ионов хлора, вся составленная из тригональных призм. Из этих призм выделяются пластины, как показано на фиг. 66, 67. Пластины, обозначенные пунктиром, остаются пустыми; обозначенные сплошными линиями заселяются таким образом, что атом Pd помещается в общей стенке двух призм.

Можно, как в случае брэггита PdS, говорить о том, что первоначально Pd²⁺ размещается в кубе из 8 Cl и далее особо прочно усаживается в диагональной плоскости, стягивая ее даже несколько более, чем до квадрата (прямоугольник $3.18 \times 3.34 \text{ \AA}$).

В вертикальном направлении высота ячейки равна высоте одной призмы и, таким образом, квадраты PdCl₄ оказываются сцепленными в характерные цепочки, тянущиеся вдоль оси b (фиг. 68, 69, 70).

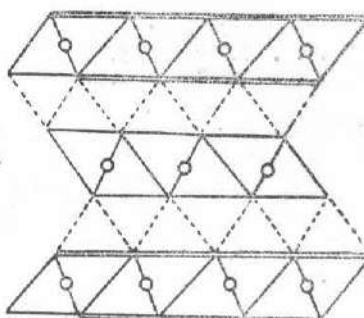
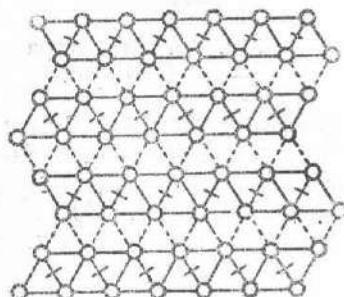


Эти цепочки из квадратов аналогичны цепочкам в куперите, но там атомы S являются общими для двух цепочек, идущих во взаимно-перпендикулярных направлениях, здесь же каждая цепочка является изолированной, самостоятельной.

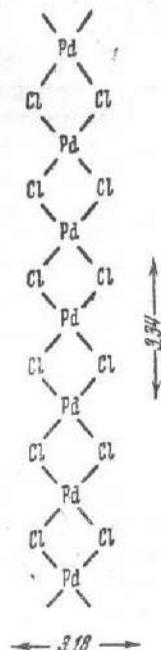
Если идти вдоль оси c , т. е. перпендикулярно полосам, то соседняя заселенная пластина призм оказывается смещенной вверх (или вниз) на половину вертикального ребра, и заселенные прямоугольники в ней смотрят в противоположную сторону по сравнению с исходной пластиной из призм.

Таким образом, пустые призмы оказываются не прямыми, а косыми: в них прямоугольны только грани, общие с заселенными призмами, прочие две грани — косые параллелограммы.

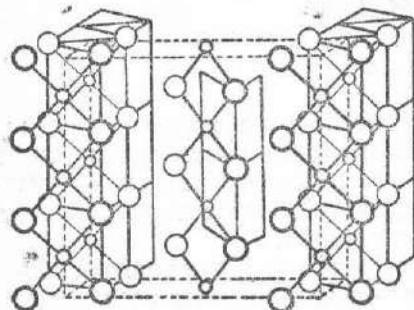
Эти соотношения выражаются квазицентрированной пространственной группой $V\bar{1}^2_h = Pn\bar{m}n$, в которой группа $PdCl_4$ в центре ячейки по расположению является лишь зеркально-равной группой $PdCl_4$ в вершинах, но им не параллельна.



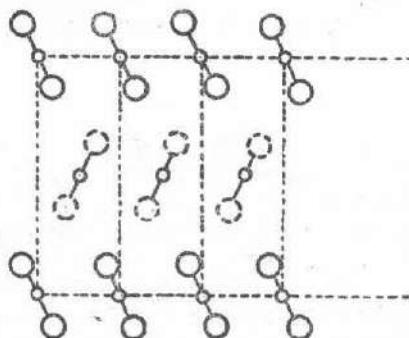
Фиг. 66—67. Структура $PdCl_2$, состоящая слоями из сдвоенных треугольных призм.



Фиг. 68. Бесконечная цепочка ($PdCl_2$) $_{\infty}$.



Фиг. 69. Структура $PdCl_2$ в виде ромбической упаковки из двояко ориентированных вертикальных цепочек ($PdCl_2$) $_{\infty}$.

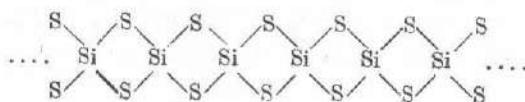


Фиг. 70. Горизонтальная проекция трех квазицентрированных ячеек структуры $PdCl_2$.

Несмотря на ромбическую пространственную группу искажения треугольных призм невелики. Слившиеся призмы (ширина общей грани 3.18 Å) остаются почти равнобедренными: 3.81 Å, 3.83 Å.

Атомы Cl на сместившихся ребрах получают возможность несколько вдавиться в прямоугольные стенки соседних призм, и соответствующие расстояния уменьшаются до 3.65 Å.

В плоском изображении аналогичные цепочки мы имеем в SiS_2



но в SiS_2 координация 4 S вокруг Si не квадратная, а в виде тетраэдра. Способ упаковки этих бесконечных цепочек близок к упаковке длинных алифатических цепочек.

Координационное число Pd — 4; квадрат, деформированный в прямоугольник (3.18×3.34 Å (фиг. 71).

Расстояние Pd — Cl = 2.31 Å (в K_2PdCl_4 оно 2.29 Å), угол между связями 87° .

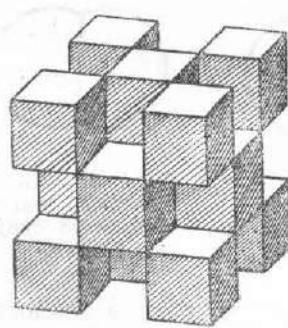
Размеры элементарной ячейки $3.81 \times 3.34 \times 11.0$ Å с двумя молекулами PdCl_2 .

Кристаллы PdCl_2 обладают прекрасной спайностью по (001), т. е. расщепляются по направлению цепочек, но полосы из призм сохраняются, т. е. реальны не только квадраты PdCl_4 , но и сдвоенные призмы, образующие эти квадраты. Таким образом, Pd^{2+} сохраняет до некоторой степени и восьмерную координацию (4 Cl на расстоянии 2.31 Å и 4 Cl на расстоянии 3.85 Å).

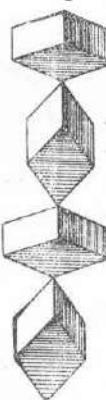
ЛИТЕРАТУРА

Wellis A. F. Z. Kristallogr. 100, 189—194 (1938).

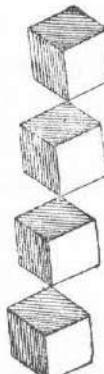
СПЕРРИЛIT PtAs_2 , ЛАУРИТ RuS_2 — ТИП ПИРИТА FeS_2



Фиг. 72. Структура CaF_2 из наулинговских кубов.



Фиг. 73. Основной мотив CaF_2 вдоль тройной оси.



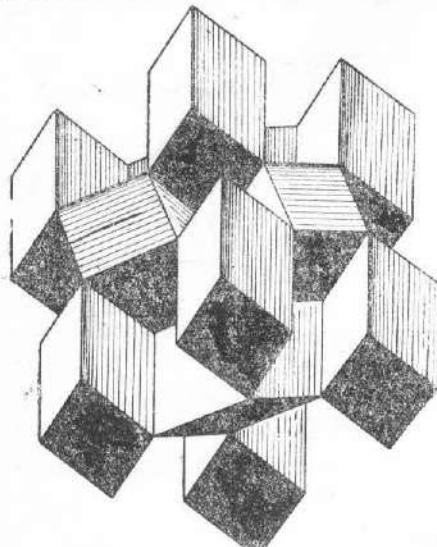
Фиг. 74. Основной мотив PtAs_2 вдоль тройной оси (вытянутые октаэдры заполнены; сплющенные октаэдры пустые).

В ряде только что рассмотренных структур, производящихся от составленных из кубов типов CsCl и CaF_2 , тип пирита является особенно замечательным с кристаллографической точки зрения.

Если исходить из CaF_2 , рассматривая последний как чередование (в шахматном порядке) заселенных и пустых кубов (фиг. 72), то наиболее замечательной чертой искажения, происходящего при переходе к FeS_2 , будет то обстоятельство, что эти искажения происходят вдоль четырех направлений, отвечающих непересекающимся тройным осям элементарной ячейки (пространственная группа $T_h^6 = P23a$).

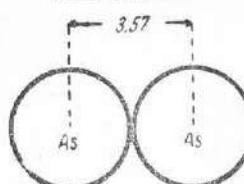
Деформация, происходящая вдоль каждого из этих направлений, одинакова, а именно, пустые кубы сжимаются вдоль своей диагонали, а заселенные соответственно расширяются (фиг. 73, 74, 75). Сжатию куба по диагонали отвечают образования ионных комплексов $\text{S}_2^{2-} = \text{—S—S—}$,

$\text{As}_2^{4-} = >\text{As}^{3-}\text{—As}^{3-}<$, в которых два атома S и As не просто соприкасаются своими сферами, как в большинстве рассмотренных до сих пор соединений, а сферы их заходят одна на другую. Это выражается в том, что расстояние S—S значительно меньше, чем сумма ионных радиусов, и, следовательно, имеет место не простое соприкасание, а тесная гомоуполярная, атомная связь. Это относится только к данной паре атомов S (As), в отношении же прочих атомов S (As) и атомов Fe, Pt атомы S (As) остаются сферами обычно принятого ионного радиуса (фиг. 76 а и б). Вытягивание заселенного куба отдаляет от центра 2 вершины и сближает остальную шестерку до октаэдра, несколько приземистого, а именно, сжатого вдоль одной из тройных осей.

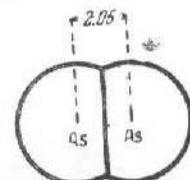


Фиг. 75. Структура PtAs_2 из паулинтовских полизидров (вытянутые ромбобзидры).

Иногда говорят о структуре типа пирита как о NaCl -подобной, причем положения Na отвечают положениям Fe, положениям Cl — «молекулярные ионы» — пары атомов S_2^{2-} . В этой аналогии следует иметь в виду, что оси пар S_2 не параллельны друг другу. Далее, S_2 — не молекулы, а молекулярные ионы S_2^{2-} .



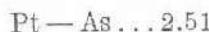
Фиг. 76а. Два соседних иона As в структуре PtAs_2 .



Фиг. 76б. Молекулярный ион As_2 из той же структуры.

С кристаллографической точки зрения структура пирита аналогична структуре твердых углекислот и закиси азота, с той разницей, что здесь в сжатом по тройной оси кубе между двух О размещается атом C и между двух N атом O с подчеркнутым выраженным координационным числом 2, тогда как вытянутые ромбобзидры пусты (те, которые в пирите заселены Fe).

Координационное число Pt — 6; октаэдр, сжатый по одной из тройных осей. Расстояния в Å:



Два других (7-й и 8-й первоначального куба) атома As (S) отстоят от Pt гораздо дальше: Pt — As = 4.10 Å.

Размеры элементарной ячейки и некоторые расстояния у аналогичных соединений приведены в табл. 17.

Таблица 17

Вещество	Ребро элемент. куба α	Расстояния		
		Me — As(S)	S — S (гомополярн.)	S — S (ионное)
MnS ₂	6.08	2.58	2.11	3.54; 3.67
CoS ₂	5.64	2.38	2.10	3.26; 3.27
NiS ₂	5.74	2.42	2.09	3.32; 3.53
RuS ₂	5.57	(2.36) 2.32	1.93	3.25; 3.36
OsS ₂	5.64	(2.39) 2.34	1.95	3.29; 3.40
PtAs ₂	5.92	(2.51) 2.46	2.05	3.45; 3.57
FeS ₂	5.404 (5.414)	2.26	2.10	3.09; 3.31
PdSb ₂	6.439	2.68	2.67	—
OsSe ₂	5.933	2.48	2.46	—
RuTe ₂	6.360	2.66	2.64	—
PdAs ₂	5.970	2.49	2.48	—
OsTe ₂	6.369	2.65	2.65	—
PtS ₂	5.683	2.36	2.36	—
RuSe ₂	5.921	2.46	2.46	—
PtSb ₂	6.428	2.67	2.66	—
RhS ₂	5.574	2.32	2.32	—
MnTe ₂	6.943	2.90	2.88	—
AuSb ₂	6.636	4.76	2.75	—

ЛИТЕРАТУРА

- FeS₂
- Bragg W. L., Proc. Roy. Soc. A, 88, 428 (1913); 89, 468—489 (1914).
 - Ewald P. P., Friedrich W. Ann. d. Physik, 44, 1183—1196 (1914).
 - Ewald P. P. Physik Z. 15, 399—401 (1914).
 - Bragg W. L. Phil. Mag. 40, 169—189 (1920).
- RuS₂, OsS₂
- Goldschmidt V. M. Geochem. V. G., VIII (1927) (по ненапечатанной работе Oftedal).
- PtAs₂
- de Jong W. F. Physica, 5, 292—301 (1925).
 - Ramsdel J. S. Am. Mineralogist, 10, 218—304 (1925).
 - Aminoff G., Parssons A. L. Ibid. 13, 410 (1928).
- RuS₂, OsS₂, MnTe₂, AuSb₂, FeS₂, PdSb₂
- Thomassen L. Z. physik. Chem. 135, 383—392 (1928); Z. physik. Chem. (B), 2, 349—379 (1929); 4, 277—287 (1929).
- OsS₂
- Meisel. Z. anorg. Chem. 219, 141 (1934).
- RuS₂, PtAs₂
- Bannister F. A., Hey M. H. Min. Mag. 23, 188—206 (1932); Am. Mineralogist, 17, 451 (1932); Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 285—286 (1932).

СТРУКТУРЫ RhF₃, PdF₃ — ТИП FeF₃, AlF₃

Проще всего приближенная структура может быть описана как кубическая упаковка, а именно, это будет структура ReO₃ (фиг. 77), т. е. примитивный куб, в вершинах которого расположены октаэдры; эти восемь вершинных октаэдров связаны между собой общими атомами кислорода (в RhF₃ — фтора) в середине каждого ребра куба. Середина элементарного куба пуста — обширный пустой кубооктаэдр. Последний может быть заселен просто H₂O или молекулой какого-либо красителя (см. ниже рутениевый пурпур — аналог берлинской лазури).