

Г. Б. БОКИЙ и П. И. УСИКОВ

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 26 I 1940)

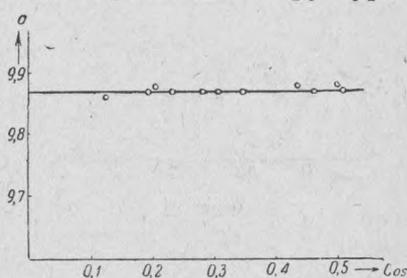
Соединение (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> было синтезировано в отделе комплексных соединений Института общей и неорганической химии Академии Наук СССР Н. К. Пшеницыным и передано нам для определения структуры. Это были очень темные, почти непрозрачные, изометрические кристаллы размером в несколько миллиметров. Измерение на гониометре показало, что кристаллы относятся к кубической сингонии. Внешняя форма — октаэдр. Никаких других граней, кроме {111}, наблюдать ни разу не удалось. Принадлежность кристаллов к кубической сингонии подтверждалась также их оптическими свойствами: в поляризованном свете можно констатировать их изотропность. Наблюдение под бинокулярным микроскопом фигур травления на гранях октаэдра показало принадлежность наших кристаллов к гексоктаэдрическому виду симметрии (3L<sub>4</sub>4L<sub>3</sub><sup>6</sup>L<sub>2</sub>9pc). После этого естественно было предположить, что соединение (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> имеет одинаковую структуру с K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Для подтверждения этого было предпринято рентгенографическое исследование структуры.

Кристаллическая структура многих соединений подобного типа исследована различными авторами. Wusckoff и Posnjak<sup>(1)</sup> исследовали структуру соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Позднее Ewing и Pauling<sup>(2)</sup> была изучена структура K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Наконец Engel<sup>(3)</sup> определил структуру целого ряда соединений изоморфной группы R<sub>2</sub>R<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>. Все соединения указанного типа принадлежат к пространственной группе O<sub>h</sub><sup>5</sup>. Настоящая работа еще раз подтвердила результаты предыдущих исследований на примере вещества (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.

Были получены нами рентгенограммы вращения по [001] и дебаеграмма, обе с Fe-излучением. Параметр решетки определен из дебаеграммы по методу Бредля<sup>(4)</sup> путем экстраполирования на угол  $\vartheta = 90^\circ$ . Кривая  $a = f(\cos^2 \vartheta)$  приведена на фиг. 1, откуда получается значение  $a = 9,87 \text{ \AA}$ .

Плотность вещества, определенная нами методом тяжелых жидкостей, равняется 3,03. Отсюда число молекул в элементарной ячейке получается равным 4. Рентгеновская плотность, вычисленная из молекулярного веса и константы решетки, равна 3,06.

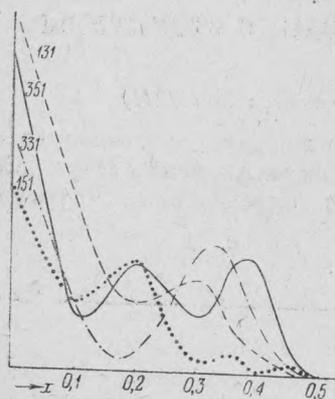


Фиг. 1.

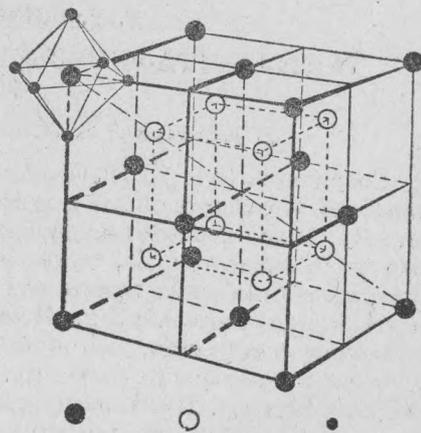
Присутствие на рентгенограмме интерференций от плоскостей с индексами только одинаковой четности свидетельствует о том, что мы имеем гранецентрированную решетку.

Для кубической гранецентрированной решетки с числом атомов в ячейке 4, 8, 24, 32 мы имеем три пространственные группы  $T_h^2, O^3, O_h^5$ . По погасанию интерференций и виду симметрии первые две группы отпадают, остается группа  $O_h^5$ .

Согласно обозначениям интернациональных таблиц возможны такие позиции атомов: иридия  $4a$  или  $4b$ , азота  $8c$ , хлора  $24d$  и  $24e$ . Имеется, следовательно, два случая, отличающиеся между собой расположением атомов хлора: 1)  $4a, 8c, 24e$  (фиг. 3) и 2)  $4a, 8c, 24d$ . В первом из них положение атомов хлора зависит от неизвестного параметра  $x$ , для второго случая координаты всех атомов вполне определены.



Фиг. 2.



Фиг. 3. Структура  $(NH_4)_2IrCl_6$ . На чертеже показан только один хлорный октаэдр.

Значение параметра  $x$  находится путем сравнения вычисленной и наблюдаемой интенсивностей для нескольких линий  $(hkl)$ , близких по значению  $\vartheta$ , но сильно отличающихся величиной интенсивности.

Интенсивность линий вычисляется по формуле:

$$I_{\text{выч}} = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} pR(\vartheta) |A^2 + B^2|,$$

где 
$$A = \sum_i a_i \sum_{m, n, p} \cos 2\pi(hm + kn + lp); \quad B = 0,$$

для атомов иридия ( $4a$ ) 
$$\sum_{m, n, p} \cos 2\pi(hm + kn + lp) = 4$$

0, если  $h^2 + k^2 + l^2 = 2n + 1$ ,

для атомов азота ( $8c$ ) 
$$\sum \dots = 8, \text{ если } h^2 + k^2 + l^2 = 8n$$

$-8, \quad \text{»} \quad h^2 + k^2 + l^2 = 8n + 4,$

для атомов хлора ( $24e$ ) 
$$\sum \dots = 8[\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi lx]$$

0 при  $h^2 + k^2 + l^2 = 2n + 1$

$(24d) \sum \dots = -8$  при  $h^2 + k^2 + l^2 = 16n + 4$  или  $16n + 8$

$24 \text{ » } h^2 + k^2 + l^2 = 16n$  или  $16n - 4.$

Подходящими для сравнения интенсивностей являются линии:  $331 < 131; 131 < 351; 151 < 131; 151 < 351.$

Структурный множитель для них имеет вид:

$$A = 4a_{jr} + 8a_{cl} (\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi lx).$$

Кривые, определяющие зависимость  $I(x)$ , приведены на фиг. 2. Из этих кривых получается значение параметра  $x$  от 0,23 до 0,25.

Считая  $a = 9,87 \text{ \AA}$ , расстояние Ir—Cl получается  $2,37 \text{ \AA}$  при  $x = 0,24$  и  $2,47 \text{ \AA}$  при  $x = 0,25$ . Последняя цифра хорошо согласуется с этим расстоянием, вычисленным из значения ионных радиусов ( $\text{Ir}^{4+} = 0,66 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cl}^{-} = 1,81 \text{ \AA}$ ). Для второго варианта это расстояние Ir—Cl получается  $3,48 \text{ \AA}$ , что не соответствует размерам ионов.

Возвращаясь к размещению атомов в ячейке, нам необходимо выбрать один из двух вариантов  $4a, 8c, 24e$  (см. фиг. 3) или  $4a, 8c, 24d$ . Это может быть сделано путем сравнения интенсивностей, вычисленных для обоих вариантов, с интенсивностью наблюдаемой.

hkl	4a 8c 24e	4a 8c 24d	Набл.	hkl	4a 8c 24e	4a 8c 24d	Набл.
111	64	—	—	353, 640 $\beta$	47,7	—	32,1
200	50,4	6,1	—	171 (551)	89,1	—	47,1
220	32,3	—	53,4	640, 800 $\beta$	64,5	17,6	42,9
				642, 820 $\beta$	53,3	—	31,6
113	85,8	—	135,4	371	155,8	—	47,3
222, 400 $\beta$	14,2	113,0	36,2	800	44,2	—	13,7
400, 420 $\beta$ } 331 $\beta$ }	105,5	—	115,4	820	77,4	22,6	49,5
331	49,6	—	53,3	822 (660)	40,8	—	18,0
420	113,8	31,5	97,4	571, 555	133,3	—	41,8
151 (333)	79,0	33,3	81,6	840	263,8	—	64,0
440, 620 $\beta$	103,9	—	100,0	191, 573, } 771 $\beta$ }	160,8	—	59,0
351	100,6	—	86,1	842	208,0	45,7	97,3
442, 353 $\beta$	72,2	23,0	86,1	391	266,7	166,9	54,1
620	26,9	—	14,7	771, 755	277,3	—	94,4

Наблюдаемая интенсивность получена из измерений на микрофотограмме дебаеграммы, снятой на микрофотометре Koch-Goos. Для наглядности в третьем столбце таблицы приведены цифры только для тех линий, интенсивность которых сильно отличается от интенсивности для первого варианта. Для остальных линий (прочеркнутых в таблице) интенсивности для обоих вариантов почти совпадают.

Эта таблица показывает удовлетворительное совпадение вычисленных значений интенсивностей с экспериментальными для основной части рентгенограммы и наглядно демонстрирует преимущество первого варианта перед вторым. Для последних линий вычисленная интенсивность получается значительно больше экспериментальной ввиду неравномерности фона рентгенограммы.

Таким образом соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  по своей структуре принадлежит к группе комплексных солей типа  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , изученных ранее цитированными авторами.

Поступило  
26 I 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Wyckoff u. Posnjak, Journ. Am. Chem. Soc., **43**, 2292 (1921).  
<sup>2</sup> F. J. Ewing u. L. Pauling, Z. Kristallogr., **68**, 223 (1928). <sup>3</sup> G. Engel, Z. Kristallogr., **90**, 371—373 (1935). <sup>4</sup> Bradley a. Fay, Proc. of Phys. Soc., **44**, 563 (1932).