

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ТЕТРАНИТРОПАЛЛАДИТА КАЛИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 IV 1947)

Исследование структуры $K_2Pd(NO_2)_4$ было начато нами по предложению проф. Г. Б. Бокия в связи с проблемой ориентационной изомерии, которая подробно рассматривается им в двух статьях⁽¹⁾. Нитрокомплексные соединения являются наиболее подходящими объектами для экспериментальных исследований в этом направлении.

Комплексная соль состава $K_2Pd(NO_2)_4$ кристаллизуется в форме вытянутых псевдогексагональных призм. Как показало гониометрическое исследование, кристаллы принадлежат к моноклинно-призматическому виду симметрии C_{2h} и изоморфны кристаллам тетранитроплатинита калия. Структура последнего соединения была исследована в 1943 г. в Бельгии Ламбо⁽²⁾. Однако результаты, полученные им, нельзя признать правильными.

Проверка вычислений, проделанных Ламбо, показала, что предлагаемые им координаты атомов не находятся в соответствии с экспериментальными интенсивностями отражений. Найдена также ошибка в расчете расстояний между атомами калия и кислорода. Если исходить из расположения атомов, предлагаемого Ламбо, то наименьшее расстояние между этими атомами оказывается равным не 2,32, а 2,08 Å, тогда как сумма ионных радиусов калия и кислорода равна 2,65 Å.

Работа не содержит экспериментального определения всех координат атомов калия. Координаты z взяты произвольно: $z_{k_1} = 0,25$, $z_{k_2} = 0,75$ (в долях ребра элементарной ячейки). Допущен также произвол в ориентации комплексов $Pt(NO_2)_4$.

Рентгеноструктурный анализ изоморфной палладиевой соли, произведенный нами методами качания и рентгенгонометра Вейссенберга, дал результаты, существенно отличающиеся от результатов приведенной работы.

Элементарная ячейка структуры имеет следующие размеры: $a = 7,82 \text{ \AA} \pm 0,02$, $b = 12,82 \text{ \AA} \pm 0,02$, $c = 9,44 \text{ \AA} \pm 0,02$, $\beta = 96^\circ 34'$, что дает $a : b : c = 0,610 : 1 : 0,736$ в удовлетворительном согласии с кристаллографическими данными ($a : b : c = 0,6119 : 1 : 0,7258$). Ячейка содержит четыре молекулы. Пространственная группа $C_{2h}^5 = P_a^2$ (4-кратная позиция в этой группе: $xyz; x + 1/2, y - 1/2, z; x - 1/2, y + 1/2, \bar{z}; \bar{xyz}$).

Резкое чередование интенсивности слоевых линий на рентгенограммах качания вдоль оси z позволяет сделать заключение о нали-

чи в 2 раза меньше псевдопериода вдоль этой оси. Отношение осей $b:a$, близкое к $\sqrt{3}$, а также слабая интенсивность отражений hko с $h+k=2n-1$ говорят о псевдогексагональности структуры.

Используя вейссенбергограммы нулевых слоевых линий, мы произвели синтез рядов Фурье по методу Паттерсона (3). Полученные таким образом проекции межуатомных расстояний на плоскости (100), (010) и (001) дали возможность определить координаты атомов палладия и калия. Координаты атомов палладия: $Pd_1—0, 0, 0$; $Pd_{II}—0, 0, \frac{1}{2}$. Для атомов калия возможны два варианта расположения:

$$1) K_1—0,416; 0,160; 0,180; \\ K_{II}—0,155; 0,335; 0,659;$$

$$2) K_1—0,416; 0,160; 0,320; \\ K_{II}—0,345; 0,165; 0,659.$$

Однако пространственные соображения (близость двух ионов K^+) заставляют отвергнуть второй вариант.

В основу определения формы комплекса $Pd(NO_2)_4$ была положена псевдогексагональность структуры. На рис. 1 (а и б) изображены 2 предельных случая взаимных ориентаций четырех групп NO_2 .

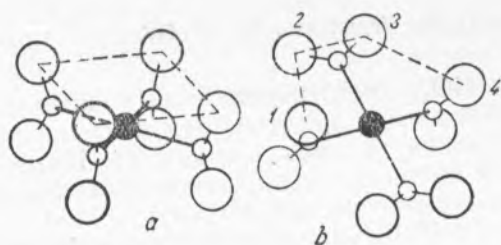


Рис. 1

В первом случае (рис. 1, а) атомы кислорода не могут быть уложены в слой с гексагональной упаковкой. Во втором случае (рис. 1, б) такая упаковка возможна, если, например, плоскость слоя проходит через атомы кислорода, отмеченные на рисунке цифрами 1, 2, 3 и 4.

Предварительное исследование возможных ориентаций комплексов $Pd(NO_2)_4$ в целом было произведено с помощью пространственных моделей (7), воспроизводящих размеры комплексов. Расстояния $Pd—N$, $N—O$ и $O—O$ внутри комплекса были взяты из литературных данных (4–6).

$Pd—N=2,10 \text{ \AA}$; $N—O=1,14 \text{ \AA}$; $O—O=2,12 \text{ \AA}$. Угол $O—N—O=136^\circ$

Внешний радиус кислорода был принят равным $1,32 \text{ \AA}$. Приняв в качестве структурной единицы комплекс, изображенный на рис. 1, б, оказалось возможным выделить два различных варианта структуры, которые затем были уточнены математически из условий касания ионов $O—K$ и $O—O$ различных комплексов; считалось допустимым

Таблица 1

Координаты атомов (в долях ребра элементарной ячейки)

	x	y	z		x	y	z
Pd_1	0	0	0	O_3	0,338	-0,048	0,084
Pd_2	0	0	0,5	O_1	0,226	-0,145	-0,084
N_1	0,109	0,132	-0,087	O_5	-0,326	0,039	0,392
N_2	0,234	-0,080	0	O_6	-0,326	-0,090	0,509
N_3	-0,263	-0,009	0,456	O_7	-0,057	0,208	0,460
N_4	0,012	0,147	0,410	O_8	0,086	0,144	0,304
O_1	0,250	0,119	-0,104	K_1	0,416	0,160	0,180
O_2	0,013	0,199	-0,104	K_2	0,155	0,335	0,659

небольшое отклонение от взаимной ориентации групп NO_2 , изображенной на рис. 1, *b*.

Сравнение экспериментальных и вычисленных интенсивностей отражений типа hko , okl , hol подтвердило правильность одного из этих вариантов.

Координаты всех атомов приведены в табл. 1, расстояния между атомами кислорода и калия — в табл. 2.

Таблица 2
Расстояния между атомами
кислорода и калия (в Å)

$\text{K}_1-\text{O}_3 = 2,86$	$\text{K}_2-\text{O}_1 = 2,84$
$\text{K}_1-\text{O}_4'' = 2,86$	$\text{K}_2-\text{O}_3 = 2,86$
$\text{K}_1-\text{O}_1 = 2,90$	$\text{K}_2-\text{O}_6' = 2,86$
$\text{K}_1-\text{O}_4 = 2,96$	$\text{K}_2-\text{O}_7' = 3,06$
$\text{K}_1-\text{O}_4' = 3,02$	$\text{K}_2-\text{O}_2 = 3,13$
$\text{K}_1-\text{O}_4''' = 3,04$	$\text{K}_2-\text{O}_7'' = 3,16$
$\text{K}_1-\text{O}_4' = 3,14$	

Настоящая работа выполнена в Лаборатории кристаллографии ИОНХ АН СССР под руководством доктора химических наук Г. Б. Бокия, которому приношу глубокую благодарность.

Лаборатория кристаллографии
Института общей неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
10 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Бокий, Известия сектора платины, **21**, 23 (1947). ² H. Lambot, Bull. Soc. Roy. Liège, No. 6—7 (1943). ³ A. L. Patterson, Z. f. Krist., **90**, 517 (1935). ⁴ G. E. Ziegler, Z. f. Krist., **94**, 491 (1936). ⁵ J. A. A. Ketelaar, Z. f. Krist., **95**, 383 (1936). ⁶ A. F. Wells, Z. f. Krist., **95**, 74 (1936). ⁷ А. И. Китайгородский, Диссертация, М., 1946.