

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. ЖДАНОВ и З. В. ЗВОНКОВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЫСШИХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ
I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 13 XII 1951)

В кристаллохимии кислородных соединений важную группу образуют структуры перекисей, супероксидов и озонидов металлов. При исследовании структуры кристаллов этих соединений возникают принципиальные вопросы относительно строения одно- и двухзарядных ионов O_2^- , O_2^{2-} , O_3^- и характера упаковки в кристаллической решетке двух- и трехатомных групп, лишенных сферической симметрии.

В области получения новых классов этих соединений и исследования строения и физико-химических свойств выдающееся значение имеют работы И. А. Казарновского с сотрудниками (1). Рентгеноструктурные исследования, выполненные в Советском Союзе, установили структуры SrO_2 , BaO_2 (2), CaO_2 (3), $\alpha-KO_2$ (4), $\beta-NaO_2$ (5), KO_3 (6). В других рентгенографических работах дается подтверждение ранее полученных результатов о структурах $\alpha-KO_2$ (7) и $\beta-NaO_2$ (8) и установлены структуры RbO_2 и CsO_2 (7), изоморфные $\alpha-KO_2$. В настоящее время сложные проблемы теории строения химических соединений успешно решаются методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Поликристаллическое вещество дает значительно менее богатый экспериментальный материал, обработка которого в данном случае дополнительно затрудняется неоднозначностью выводов из-за примеси нескольких фаз. В этой работе изложены результаты рентгенографического исследования кристаллического строения некоторых окислов металлов I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Супероксид натрия $\beta-NaO_2$, исследованный нами, при температуре 20° имеет кубическую гранцентрированную решетку типа хлористого натрия с периодом $a = 5,44 \text{ \AA}$, в которой ион O_2^- обладает сферической симметрией. Для определения межатомного расстояния в ионе O_2^- проведен расчет рассеивающей способности электронов двух атомов кислорода, равномерно распределенных по поверхности сферы радиуса ρ . Пользуясь формулой для атомного рассеяния $f = \int_0^{\infty} D(r) \frac{\sin \Phi r}{\Phi r} dr$, $\Phi = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$,

можно написать структурную амплитуду S кристалла $\beta-NaO_2$: $S = f_{Na^+} \pm f_{O_2^-} \sin \xi/\xi$, $\xi = 4\pi\rho \sin \theta/\lambda$. Найденное межатомное расстояние $1,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$ хорошо согласуется с расстоянием $1,28 \text{ \AA}$, рассчитанным для тетрагональной модификации $\alpha-KO_2$ (4). Вычисленное межатомное расстояние в ионе O_2^- для суммарной одинарной и трехэлектронной связи $O \cdots O$ равно $1,24 \text{ \AA}$.

В кристаллах, построенных из асферических сложных ионов (линейных, тетраэдрических и др.), наблюдаются полиморфные превращения, связанные с изменением симметрии структурных элементов.

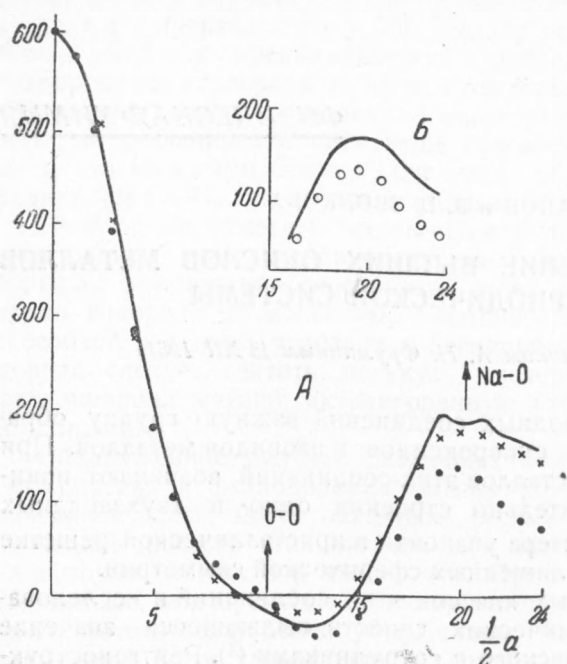


Рис. 1. $P (x100)$

Эти линии могут быть проиндексированы в кубической решетке с периодом $a = 5,30 \text{ \AA}$ (возможно также понижение симметрии за счет незначительной деформации решетки). Для супероксида калия при повышении температуры установлен переход из α - в β -модификацию. Новая кубическая модификация $\beta\text{-K}_2\text{O}_2$ изоморфна $\beta\text{-NaO}_2$ и имеет период элементарной ячейки $a = 6,05 \text{ \AA} (150^\circ) - 6,12 \text{ \AA} (300^\circ)$.

Из термического сжатия ячейки $\beta = \text{NaO}_2$, принимая постоянство радиуса Na^+ , находим уменьшение сферического радиуса группы O_2^- от $1,77 \text{ \AA}$ при 20° ($a = 5,43 \text{ \AA}$) до $1,72 \text{ \AA}$ при -60° ($a = 5,33 \text{ \AA}$). Аналогичным образом для сферического радиуса O_2^- в $\beta\text{-K}_2\text{O}_2$ получаем $1,70 \text{ \AA}$ при 150° ($a = 6,05 \text{ \AA}$). Сравнение с размерами полуосей эллипсоидального иона O_2^- , определенными из структур $\alpha\text{-K}_2\text{O}_2$, RbO_2 и CsO_2 (?) $1,51$ и $2,02 \text{ \AA}$, показывает сжатие большой полуоси на $\Delta = 0,25 \text{ \AA}$. Подобный эффект наблюдается в высокотемпературных модификациях цианидов щелочных металлов ($\Delta = 0,17 \text{ \AA}$ (9)) и карбидов щелочноземельных металлов ($\Delta = 0,2 \text{ \AA}$ (10)) и объясняется авторами этих работ свободным

вращением ионов CN^- и C_2^{2-} в решетке. Обращает на себя внимание одинаковая степень сжатия сферического радиуса иона O_2^- в $\beta\text{-NaO}_2$ и $\beta\text{-K}_2\text{O}_2$ до величины $1,70 - 1,72 \text{ \AA}$ вблизи температуры перехода. Область

Это приводит, как правило, к повышению симметрии высокотемпературной модификации. В 1950 г. в нашей лаборатории проведены рентгенографические исследования NaO_2 и KO_2 при различных температурах. В структуре $\beta\text{-NaO}_2$ ионы O_2^- не занимают строго фиксированных положений и узлы решетки обладают сферической симметрией. При понижении температуры возникает структура $\alpha\text{-NaO}_2$, в которой сферическая симметрия ионов O_2^- не сохраняется. При температуре -70° на рентгенограмме $\alpha\text{-NaO}_2$ появляются дополнительные линии со смешанными индексами, не соответствующие гранцентрированной решетке типа NaCl .

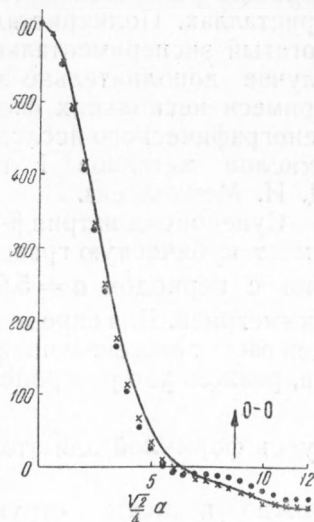


Рис. 2. $P (x100)$

существования фаз $\beta\text{-NaO}_2$ и $\beta\text{-KO}_2$ связана, повидимому, с термическим сжатием ячейки, и фазовый переход совершается при достижении указанного минимального значения сферического радиуса O_2^- из-за пространственных затруднений. Фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha\text{-NaO}_2$ сопровождается понижением магнитной восприимчивости, аналогичным наблюдаемому в антиферромагнетиках (11).

Структура $\beta\text{-NaO}_2$ исследовалась также Темптоном и Даубеном (8). Найденное ими повышенное значение периода $a = 5,490 \pm 0,005 \text{ \AA}$ примерно соответствует периоду $a = 5,48 \text{ \AA}$, полученному нами для препаратов, содержащих заметное количество примесей. Отсюда указанное ими расстояние $\text{O} - \text{O} 1,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$ может снизиться до $1,315 \text{ \AA}$ (при $a = 5,44 \text{ \AA}$). При расчете рентгенограмм этими авторами линии примесей проиндексированы в решетке NaO_2 . На этом

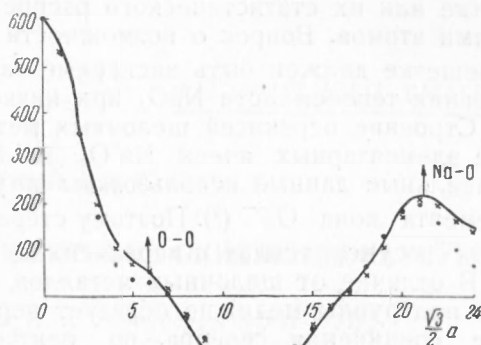


Рис. 3. $P(xxx)$

основании были предложены неправильные пространственные группы T_h^6 и O_h^4 , приводящие к структуре пирита и др., тогда как единственной пространственной группой для $\beta\text{-NaO}_2$ является группа O_h^5 . Необосновано также утверждение о четырех возможных моделях структуры $\beta\text{-NaO}_2$ с некоторым преимуществом для статистического распределения ионов O_2^- вдоль телесной диагонали куба. Для выяснения симметрии иона O_2^- в $\beta\text{-NaO}_2$ мы применили метод построения линейных векторных моделей (12) по трем направлениям куба, соответствующим функциям $P(x00)$, $P(xx0)$ и $P(xxx)$ для трех случаев: I — экспериментальные данные, II — расчетные данные для модели сферической симметрии O_2^- ; III — расчетные данные; для модели со статистическим распределением O_2^- вдоль телесной диагонали куба (см. рис. 1, 2 и 3). Исходные данные помещены в табл. 1.

Учитывая ограниченное поле рефлексов, следует отметить прекрасную сходимость экспериментальных данных с моделью сферической симметрии O_2^- . Для порошковых рентгенограмм возможна неоднозначная разбивка интенсивности линий 511 и 333. При этом для третьего варианта получена худшая сходимость расчетных и экспериментальных данных (рис. 1 Б). Данные Темплтона и Даубена (8) также согласуются

Таблица 1

hkl	F^2 I	F^2 II	F^2 III	hkl	F^2 I	F^2 II	F^2 III
200	25,6	21,6	25,4	420	1,5	2,0	1,9
220	11,7	11,7	11,7	422	1,3	1,2	1,7
311	2,3	1,8	3,1	511	4,6 { 2,3	4,5 { 2,2	7,0 { 4,9
222	6,5	5,6	7,3	333	{ 2,3	{ 2,3	{ 2,1
400	1,9	2,9	1,7	531	1,5	1,7	1,8
331	2,0	2,4	2,6				

с моделью сферической симметрии O_2^- . По направлению ребра куба, вдоль которого возникают сферические препятствия, построена экспериментальная кривая электронной плотности $\rho(x00)$ (см. рис. 4). Веса пиков электронной плотности натрия и кислорода соответствуют сферической симметрии иона O_2^- . Сферическая симметрия иона O_2^- может возникнуть вследствие свободного вращения ионов O_2^- в решетке или их статистического распределения с крутильными колебаниями атомов. Вопрос о возможности свободного вращения иона O_2^- в решетке должен быть экспериментально решен посредством исследования теплоемкости NaO_2 при низкой температуре.

Строение перекисей щелочных металлов мало изучено. Определения элементарных ячеек NaO_2 и LiO_2 (¹³) недостоверно*. Эти неправильные данные использованы в расчетах пространственного инкремента иона O_2^{2-} (⁷). Поэтому стереохимические данные по ионам O_2^- и O_2^{2-} в супероксидах и перекисях щелочных металлов несопоставимы.

В отличие от щелочных металлов, серебро (подобно другим металлам подгруппы меди) не образует перекисных соединений. Кислородные соединения серебра, по рентгенографическим исследованиям, относятся к окислам и двойным соединениям окислов с солями (Ag_2O , AgO , $2Ag_3O_4 \cdot AgX$, где X — анион). Следует отметить, что устойчивым комплексным соединением серебра является Ag_7NO_{11} . На основании полной расшифровки структуры Ag_7NO_{11} (¹⁴) установлена химическая формула $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3^{**}$. Применение рентгеновского фазового анализа позволило установить состав мало изученного препарата (полученного по реакции взаимодействия $AgNO_3 + K_2S_2O_8$) и показало наличие смеси двух фаз $2Ag_3O_4 \cdot AgX$ и AgO^{***} .

Проблема строения иона молекулы озона O_3^- (⁶) выходит за пределы вопросов строения одно- и двузарядных ионов молекул кислорода O_2^- и O_2^{2-} . Интересный вопрос о линейных и треугольных конфигурациях трехатомных молекул и ионов требует специального рассмотрения.

Поступило
8 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Казарновский, ЖФХ, 14, 320 (1940); И. А. Казарновский, Г. П. Никольский и Т. А. Аблецова, ДАН, 64, 69 (1949); Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский, ЖФХ, 3, 293 (1951). ² J. D. Bernal, E. D. Djalilova, I. Kasarnowski, S. Reichenstein u. A. G. Ward, Zs. Kristallogr., (A), 92, 344 (1935). ³ В. П. Котов и С. И. Райхштейн, ЖФХ, № 9, 1057 (1941). ⁴ В. И. Касаточкин и В. П. Котов, ЖФХ, 7, 1468 (1937). ⁵ И. А. Казарновский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 221 (1949). ⁶ Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, ЖФХ, 1, 100 (1951). ⁷ A. Helms u. W. Klemm, Zs. anorg. Chem., 241, 97 (1939). ⁸ D. H. Templeton and C. H. Dauben, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 2251 (1950). ⁹ H. J. Verweil u. J. M. Bijvoet, Zs. Kristallogr., (A), 100, 201 (1938). ¹⁰ U. A. Bredig, Journ. Phys. Chem., 46, 801 (1942). ¹¹ А. Б. Нейдинг и И. А. Казарновский, ЖФХ, 11, 1407 (1950). ¹² Н. В. Белов и В. П. Бутузов, ДАН, 57, № 8 (1947). ¹³ F. Feher, Angew. Chem., 29, 497 (1938). ¹⁴ З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, ЖФХ, 11, 1284 (1948). ¹⁵ H. Braekken, Norske Vidensk. Selskab. Forhandl., 7, 143 (1934). ¹⁶ G. R. Levie A. Quilico, Gazz. Chim. Ital., 54, 598 (1924). ¹⁷ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950. ¹⁸ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948.

* Это видно из расчета числа весовых частиц в ячейке. Для Li_2O_2 ($a = 5,48 \text{ \AA}$, $c = 7,74 \text{ \AA}$, $\sigma_{\pi} = 2,14$) находим $Z = 6,6$ вместо $Z = 8$, указанного авторами.

** Ошибки в рентгенографическом определении кристаллической структуры Ag_7NO_{11} Бреккена (¹⁵), предложившего формулу $Ag_2O_3(N)$, привели к тому, что в справочнике (¹⁷) одно и то же химическое соединение представлено дважды с неправильной формулой Ag_2O_3 и правильной формулой Ag_7NO_{11} .

*** Этот продукт назывался перекисью серебра Ag_2O_2 (¹⁶) или окислом трехвалентного серебра Ag_2O_3 (¹⁸).