

Г. Б. БОКИЙ и Н. Н. СМЕРНОВА

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 26 V 1953)

Изучение соединений, в состав которых входит серебро высшей валентности, представляет теоретический интерес, так как дает возможность судить о более полном сходстве серебра с медью или золотом. Указанное в названии вещество было синтезировано и передано нам И. Л. Шимановичем. М. С. Сканави-Григорьева и И. Л. Шиманович принимали для этого вещества следующую формулу: $2\text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgNO}_3$, т. е. они предполагали наличие в нем одно-, двух- и трехвалентного серебра $\text{Ag}^+ \cdot \text{Ag}_4^{\text{III}} \text{O}_8^{\text{IV}} \cdot \text{AgNO}_3$.

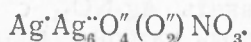
Для подтверждения этого положения Г. С. Ждановым и З. В. Звонковой⁽¹⁾ было проведено структурное исследование. По их данным федоровская группа кристаллов — $\text{Fm}3m$, $a = 9,87\text{kX}$ и $z = 4$. Положение атомов: 4NO_3 (4a) : 000; 4Ag_1 (4b) : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; 24Ag_{11} (24d) : $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$; 32O (32f) : xxx.

В 24-кратной позиции по Жданову и Звонковой располагаются атомы серебра высшей валентности. Задача рентгеноструктурного исследования сведена ими, следовательно, к определению положений атомов кислорода. К сожалению прямое экспериментальное определение положений легких атомов в присутствии такого большого количества тяжелых (серебра) невозможно, и для обнаружения кислорода приходится прибегать ко всякого рода косвенным соображениям и методам.

Жданов и Звонкова не сделали попытки ревизовать химические данные и поэтому не выдвигали каких-либо новых гипотез о химическом строении этого соединения. Они посчитали, что в 24-кратной позиции статистически распределяются атомы двух- и трехвалентного серебра. Это предположение хотя и естественно, но оно не единственно возможное.

В большинстве случаев атомы одного элемента с различной валентностью в структурах занимают разные правильные системы. Так например, в соединении Fe_3O_4 , где имеется то же самое соотношение двух- и трехвалентных атомов, они в структуре занимают разные правильные системы. Статистическое размещение наблюдается только при высоких температурах.

Исходя из высказанных выше соображений, мы считали, что поскольку все 24 атома серебра занимают одну правильную систему точек, постольку скорее можно предположить наличие у них одинаковой валентности, а именно, равной 2. Чтобы согласовать в формуле число положительных и отрицательных валентностей, пришлось предположить наличие перекисных ионов O_2^{2-} . Формула соединения в этом предположении принимает следующий вид:



Такой формуле удовлетворяют две федоровские группы $\text{F}23$ и $\text{F}43m$. Нами выбрана последняя как более общая. В ней атомы и группы

атомов занимают следующие правильные системы точек: $4\text{NO}_3'$ (4a) : 000; $4\text{Ag}'$ (4b) : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $24\text{Ag}''$ (24g) : $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $16\text{O}''$ (16e) $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ и $8 \text{O}_2''$ два 4-кратных положения (4c) : $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ и (4d) : $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$. В этих положениях расположены центры тяжести (может быть, вращающихся) гантелей O_2'' .

Была сделана попытка проверить выдвинутый нами вариант структуры построением проекции электронной плотности. Наиболее удобной оказалась проекция электронной плотности на плоскость (110). Для построения этой проекции была снята рентгенограмма нулевой слоевой линии по оси (110) на Mo-излучении в камере фотографирования обратной решетки.

Интенсивности отражений были определены визуально по маркам почернения. Были подсчитаны экспериментальные структурные факторы для 49 отражений с учетом кинематического фактора L и фактора поляризации P . Был произведен расчет теоретических структурных амплитуд для всех (49) отражений.

Анализ получившейся проекции электронной плотности показал, что можно обнаружить только положения тяжелых атомов, т. е. атомов серебра. Присутствие тяжелых атомов сильно сдвигает максимумы электронной плотности легких атомов, и кроме того, ввиду большого числа тяжелых атомов в ячейке, в волнах обрыва ряда теряются максимумы электронной плотности легких атомов. Поэтому проекция электронной плотности не дает возможности судить о₄ положении легких атомов в ячейке.

Ввиду вышесказанного при нахождении положения легких атомов в присутствии тяжелых необходимо соблюдать осторожность, так как можно «ложные» максимумы принять за действительные.

В работе Г. С. Жданова и З. В. Звонковой (⁽¹⁾, стр. 1286, рис. 2) координаты максимумов $y = \frac{1}{8}$, $z = \frac{1}{8}$; $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{8}$; $y = 0$, $z = \frac{3}{8}$; $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{3}{8}$ приписаны атомам кислорода. При сравнении проекции электронной плотности на плоскость (110) и проекции структуры, предлагаемой Ждановым и Звонковой, видно, что два максимума электронной плотности с координатами $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{8}$; $y = 0$, $z = \frac{3}{8}$ нельзя приписать атомам кислорода. Эти максимумы являются «ложными».

Построение проекции электронной плотности скорее подтверждает в соединении $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ присутствие серебра только валентности +1 и +2, поскольку атомы серебра занимают только две правильные системы точек с кратностью 6 и 1.

Прделанный нами расчет расстояний между атомами кислорода в варианте структуры, предложенном Ждановым и Звонковой, показал, что эти расстояния неправдоподобно малы, а именно, 2,47 кХ, следовательно, 44 атомам кислорода «тесно» в ячейке.

Параметр ячейки равен 9,87 кХ. Объем ячейки равен 961,5 кХ³; относительный объем ячейки, приходящейся на долю одного атома кислорода, равен 21,8 кХ³.

В соединении $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ можно пренебречь размером атома азота и, приняв радиус серебра равным 1,03 кХ (это можно сделать, так как радиусы Ag'' и Ag' близки, именно: 1,03 и 1,13 кХ, и доля Ag'' в соединении больше доли Ag' — отношение числа атомов Ag'' к числу атомов Ag' равно 6:1), сравнить $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ с соединениями типа A_2O_3 , в которых А — трехвалентный катион с радиусом, близким к 1,03 кХ.

Сравнивать объемы, приходящиеся на один атом кислорода в соединениях $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ и A_2O_3 , целесообразно потому, что отношение O/A

у этих соединений приблизительно одинаково. В $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ это отношение равно 1,59, в окислах типа A_2O_3 1,50.

Для сравнения были взяты ⁽³⁾ окислы следующих элементов:

Элемент	Tb ⁺⁺⁺	Dy ⁺⁺⁺	Ho ⁺⁺⁺	Er ⁺⁺⁺	Tu ⁺⁺⁺	Ib ⁺⁺⁺	Tl ⁺⁺⁺
Радиус	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	1,05

Эти окислы имеют кубические гранецентрированные ячейки; число молекул в такой ячейке равно 16 ⁽⁴⁾. По этим данным были подсчитаны относительные объемы, приходящиеся на долю кислорода:

Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Ib_2O_3	Tl_2O_3
25,5	25,02	24,7	24,4	24,25	23,4	24,0

Отсюда видно, что объем, приходящийся на атом кислорода, должен быть больше, чем это имеет место в выдвинутом Ждановым и Звонковой варианте структуры, т. е. в ячейке нельзя разместить 44 атома кислорода.

Если же принять, что в соединении $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ наряду с атомами кислорода присутствуют и группы O_2'' и что на долю O_2'' -группы приходится такой же объем, как и на долю атома кислорода, то оказывается, что атом кислорода занимает объем, равный $26,6 \text{ kX}^3$.

На самом деле объем, приходящийся на O_2'' -группу, больше объема, занимаемого атомом кислорода, и должно наблюдаться еще большее совпадение величин объемов, приходящихся на долю атома кислорода в окислах типа A_2O_3 и в соединении $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$.

Этот вывод имеет принципиальное значение, так как до сих пор считается, что серебро не образует перекисных соединений ⁽²⁾. Конечно, для окончательного суждения о правильности выдвинутых здесь положений потребуются еще большая дополнительная работа.

В заключение выражаем благодарность М. А. Порай-Кошицу за помощь в работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, ЖФХ, **22**, в. 11, 1284 (1948). ² Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, ДАН, **82**, № 5 (1952). ³ О. Гассель, Кристаллохимия, Л., 1936. ⁴ Strukturbericht, 7, Leipzig, 1943.