

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. ЖДАНОВ, **В. А. ПОСПЕЛОВ**, М. М. УМАНСКИЙ и В. П. ГЛУШКОВА

**ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ И МОРФОТРОПИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ УЭAg₃ (Э = Р, Sb; У = S, Se; Ag = C₆H₅, *n*-C₆H₄СН₃)**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 2 VII 1953)

В молекулярных кристаллах закономерности изоморфизма и морфотропии несколько отличаются от аналогичных закономерностей, установленных для кристаллов со структурами координационного типа. Эти отличия проявляются, например, в том, что нарушения изоморфизма в ряду галоидопроизводных паратолильных соединений сурьмы, вызванные замещением галоидных атомов, т. е. относительно небольшим изменением химического строения больших молекул, приводят, как показано в работе одного из нас с З. П. Размановой (1), к морфотропным превращениям с резкими изменениями симметрии кристалла. В то же время показано (2), что в молекулярных кристаллах возможен изоморфизм (в смысле одинаковости мотива упаковки молекул) в довольно широких пределах изменения размеров молекул, осуществляемого путем последовательной замены присоединяемых к молекулам органических радикалов. Таким образом, в молекулярных кристаллах можно видеть, с одной стороны, как «малые» причины приводят к «большим» следствиям и, с другой стороны, как «большие» причины приводят к «малым» следствиям. При анализе особенностей закономерностей изоморфизма и морфотропии молекулярных кристаллов следует принять во внимание в первую очередь малую величину энергии кристаллической решетки, обусловленную малой величиной сил межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к возможности значительного возмущения энергии решетки кристалла при относительно небольшом изменении химического строения молекулы. Существенное значение имеет отличие формы и симметрии молекул металлоорганических и органических соединений от формы и симметрии шара. По этим признакам молекулы значительно отличаются от большинства простых ионов и атомов металлов, образующих среди неорганических соединений структуры координационного типа. Сложная форма молекул позволяет осуществить различные варианты их упаковок, мало отличающиеся по энергии взаимодействия и приводящие к правильным периодическим структурам. Наличие ряда близких по величине минимумов энергии кристаллических решеток, отвечающих различным вариантам упаковок молекул, позволяет понять причину столь распространенного среди молекулярных кристаллов явления полиморфизма и, с другой стороны, причину морфотропии при небольших изменениях химического строения молекул. Изложенное позволяет объяснить также сохранение мотива упаковки молекул при значительном изменении их размеров, связанном с замещением различных присоединенных радикалов. Для соответствующего ряда изоморфных молекулярных кристаллов на энергетической диаграмме один из минимумов сохраняет свое преиму-

щественное положение среди других относительных минимумов энергии при значительном изменении размеров отдельных частей молекул (при сохранении их симметрии).

Вопросы изоморфизма, морфотропии и полиморфизма имеют важное значение в развитии теории кристаллического состояния. Эти вопросы для меллекулярных кристаллов не получили в настоящее время надлежащего экспериментального освещения. В данной работе мы сообщаем результаты, полученные при исследовании элементоорганических соединений V группы таблицы Менделеева не изученного ранее ряда УЭAg₃, где Э = P, Sb; У = S, Sr; Ag = C₆H₅, *n*-C₆H₄CH₃.

Таблица 1

| Формула соединения | Размеры осей элементарной ячейки (в Å) | | | Моноклинный угол β в° | Плотности измеренные | | V _м в Å ³ | T _{пл} в° |
|---|---|----------|----------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | пикнометрически σ _п | рентгеновски σ _р | | |
| SP(C ₆ H ₅) ₃ | 11,0 | 9,55 | 14,8 | 92 | 1,18 | 1,25 | 388 | 157 |
| SSb(C ₆ H ₅) ₃ | 11,0 | 9,74 | 14,8 | 92 | 1,6 | 1,59 | 396 | 119 |
| SP(<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ | 10,0 | 19,2 | 10,1 | 106 | 1,2 | 1,20 | 466 | 182 |
| SeP(<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ | 9,9 | 19,3 | 10,1 | 106 | 1,34 | 1,40 | 468 | 193 |
| SSb(<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ | 9,5 | 19,5 | 10,5 | 106 | 1,52 | 1,50 | 470 | 112 |

В табл. 1 приведены химические формулы исследованных соединений, температуры плавления $T_{пл}$ и пикнометрически определенные плотности $\sigma_{п}$. Кристаллы соединений фосфора бесцветны и имеют игольчатую форму. Кристаллы соединений сурьмы бесцветны и имеют форму вытянутых пластинок. Под действием рентгеновских лучей наблюдалось появление желтой окраски у соединений сурьмы. Гониометрически и рентгенографически * установлена принадлежность кристаллов всех соединений к моноклинной сингонии. Результаты определения размеров и формы элементарных ячеек, объема, приходящегося на одну молекулу V и рентгенографической плотности приведены в табл. 1. В элементарной ячейке всех соединений содержится 4 молекулы. Законы отражений, установленные при индцировании рентгенограмм монокристаллов, показывают, что все соединения имеют одну наиболее распространенную среди молекулярных кристаллов пространственную группу $P_{21}^2/n - C_{2v}^s$.

Для исследованных соединений установлены две изоморфные группы: группа трифенильных и группа трипаратолильных соединений и один морфотропный переход. Морфотропное превращение наблюдается при переходе от трифенильных к трипаратолильным соединениям. Таким образом, замена центрального атома молекулы не меняет ни симметрии, ни мотива упаковки и соответствующие соединения изоморфны, что согласуется с ранее полученными результатами (2). Морфотропное превращение, наблюдаемое при замещении фенильных колец на паратолильные группы, также согласуется с данными этой работы. Замена присоединенного атома У осуществлялась в пределах сравнительно небольшого изменения величины атомного радиуса (для атомов серы и селена $\Delta r = 0,21 \text{ Å}$), что позволило сохранить один и тот же изоморфный тип структуры. Это соответствует наблюдавшемуся в работе (1) изоморфиз-

* Рентгеносъемки выполнены Е. И. Казанцевой, которой авторы выражают благодарность.

му дихлорида и дибромида трипаратолилсурьмы. При больших изменениях атомных радиусов возможны морфотропные превращения, как это наблюдалось в работе (1) для соединений дифторида и дихлорида.

Свободные молекулы исследованных в данной работе соединений, имеющие конфигурацию тригонального тетраэдра, обладают осью симметрии 3-го порядка. В кристаллическом состоянии эти соединения образуют низкосимметричные моноклинные кристаллы. В элементарных ячейках молекулы размещаются в общих положениях пространственной группы $P \frac{2_1}{n}$ и полностью теряют собственную симметрию. Пониженная симметрия кристалла по сравнению с собственной симметрией свободной молекулы обусловлена возможностью более плотной упаковки молекул в менее симметричном кристалле. Плотная упаковка молекул дает выигрыш в энергии кристаллической решетки. Подобное явление часто наблюдается в молекулярных кристаллах, как это было обнаружено в ряде исследований нашей лаборатории и, в частности, в одной из последних работ (3).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
2 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. С. Жданов, З. П. Разманова, ДАН, 72, 1055 (1950). ² Г. С. Жданов, И. Г. Исмаилзаде, ДАН, 68, 95 (1949). ³ Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Усп. хим., 22, 1 (1953).