Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Н. ТИЩЕНКО и З. Г. ПИНСКЕР

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ Cs_2CoCl_4

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 19 X 1954)

В то время как вопросы кристаллохимии комплексных соединений трехвалентного кобальта подробно изучены, кристаллохимии двухвалентного кобальта практически не существует. Представляет интерес выяснение строения комплексов кобальта (II), а также характера взаимодействия между центральным атомом и аддендами. С этой точки зрения мы подходили к исследованию структуры соединения Cs_2CoCl_4.

Кристаллы тетрахлорокобальтоата цезия Cs_2CoCl_4 были синтезированы по известному в литературе методу (1), причем особое внимание было уделено получению препаратов, не содержащих примеси никеля, который, повидимому, может изоморфно замещать кобальт в решетке. Плотность тетрахлорида определена пикнометрически и составляет 3,10 г/см³. Образцы для электронографического исследования готовились кристаллизацией из разбавленного водного раствора соли при 40—60°.

Были получены точечные электронограммы от зоны $hk0$ (см. рис. 1 на вклейке), электронограммы от поликристаллического образца (см. рис. 2) и электронограммы типа косых текстур с осью текстуры c.

Для получения более полного набора отражений был применен метод последовательной съемки монокристального образца под различными углами, который можно назвать методом «вращения». Вращение осуществлялось вокруг осей a^* и b^* обратной решетки.

При помощи полученных снимков установлена ромбическая элементарная ячейка: $a = 9{,}72 \pm 0{,}02$ kX, $b = 7{,}38 \pm 0{,}02$ kX, $c = 12{,}94 \pm 0{,}03$ kX. При плотности $\rho = 3{,}10$ число молекул в ячейке $Z = 3{,}75 \approx 4$. Электронографически определенная плотность 3,34.

На электронограммах имеются погашения $hk0$-рефлексов с $h \neq 2n$ и $0kl$-рефлексов с $k + l \neq 2n$. Возможные пространственные группы C_{2v}^9 и D_{2h}^{15}. Значительная интенсивность рефлекса 040 в сочетании с малым периодом b (2), а также распространенность группы $D_{2h}^{15} - Pnma$ делают ее более вероятной. Дальнейший анализ структуры подтвердил правильность сделанного выбора.

Для определения положений атомов были оценены визуально по 9-бальной шкале для почернений от электронов (3) интенсивности 532 отражений. Из величины интенсивностей вычислены величины Φ_{hkl}^2 с учетом факторов Лоренца и повторяемости.

Полученные экспериментальные данные были использованы для построения диаграмм междуатомных векторов: проекции на плоскость xy и разрезов по плоскостям: $y = 0, {}^1/_4$ и ${}^1/_2$. Из проекции xy следует размещение атомов на четырех уровнях вдоль оси y.

Анализ разрезов Φ^2-ряда и интенсивностей рефлексов 020 и 040 позволил выяснить картину распределения атомов между уровнями $y = {}^1/_4$, $y = 0$ и $y = {}^1/_2$. Все атомы, кроме 8 атомов Cl, лежат в плоскостях симметрии.

Из разреза $y = {}^1/_2$ были установлены координаты x и z атомов Cs_I и Cs_{II}. Для определения положений атомов Co и Cl была проведена минимализация трехмерного Φ^2-ряда.

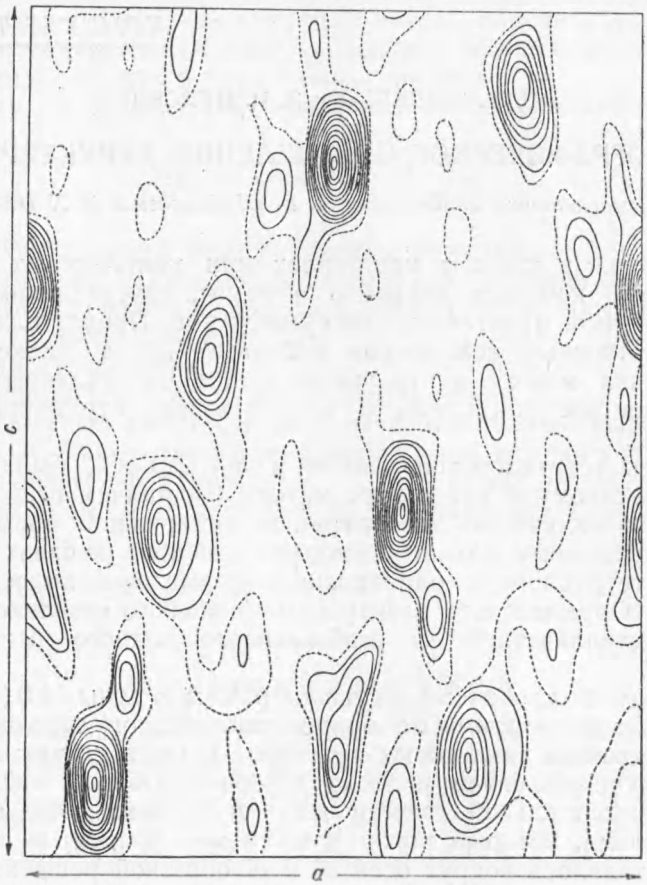


Рис. 3. Разрез трехмерного ряда потенциала по $y = {}^1/_4$

В отличие от минимализации проекции ([4]) при минимализации трехмерного ряда необходимо найти повторения пространственного вектора. В случае Cs_2CoCl_4 расположение большинства атомов в зеркальных плоскостях значительно облегчило применение метода минимализации, избавляя от необходимости построения трехмерного ряда. Для получения картины расположения атомов в плоскостях достаточно было иметь два разреза Φ^2-ряда $y = 0$ и $y = {}^1/_2$. При минимализации два эти разреза, выполненные в изогипсах, сдвигались относительно друг друга на величину вектора, соединяющего центросимметричные атомы Cs. Затем было использовано скольжение a.

В результате 4-кратной минимализации были подтверждены координаты тяжелых атомов, полученные ранее непосредственно из диаграмм междуатомных векторов, и установлены координаты легких атомов. Окончательные координаты атомов, полученные из проекций потенциала на плоскости xz и xy и разреза трехмерного ряда потенциала по $y = {}^1/_4$ (рис. 3) приведены в табл. 1.



Рис. 1. Точечная электронограмма от Cs_2CoCl_4 (зона $hk0$)

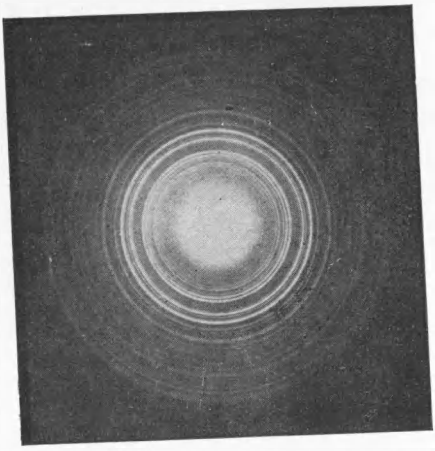


Рис. 2. Электронограмма от поликристаллического образца Cs_2CoCl_4

Структура Cs_2CoCl_4 характеризуется 13 параметрами. Структура (рис. 4) содержит изолированные комплексные группы — слегка искаженные тетраэдры $[CoCl_4]^{-2}$, связанные ионами Cs^+, и относится к структурному типу K_2SO_4. Ионы Cs_I^+ и Cs_{II}^+ связывают 5 и 6 тетраэдров соответственно (число ближайших соседей 11 и 9). Девятивершинник Cs_{II} и одиннадцативершинник Cs_I имеют сложную форму и обладают плоскостью симметрии. Расстояния Co — Cl в тетраэдре 2,22; 2,33; 2,41 kX, расстояния Cl — Cl 3,70; 3,86 kX.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре Cs_2CoCl_4

	x	y	z
Cs_I	0,117	0,25	0,085
Cs_{II}	0,005	0,25	0,675
Co	0,220	0,25	0,402
Cl_I	0,312	0	0,317
Cl_{II}	—0,007	0,25	0,387
Cl_{III}	0,301	0,25	0,578

Как видно из приведенных данных, тетраэдр $[CoCl_4]^{-2}$ искажен. Если принять, что искажение тетраэдра связано с неточностью определения координат атомов и тетраэдр в действительности является правильным, то среднее значение расстояния Co — Cl будет 2,32 kX. Это расстояние почти совпадает с

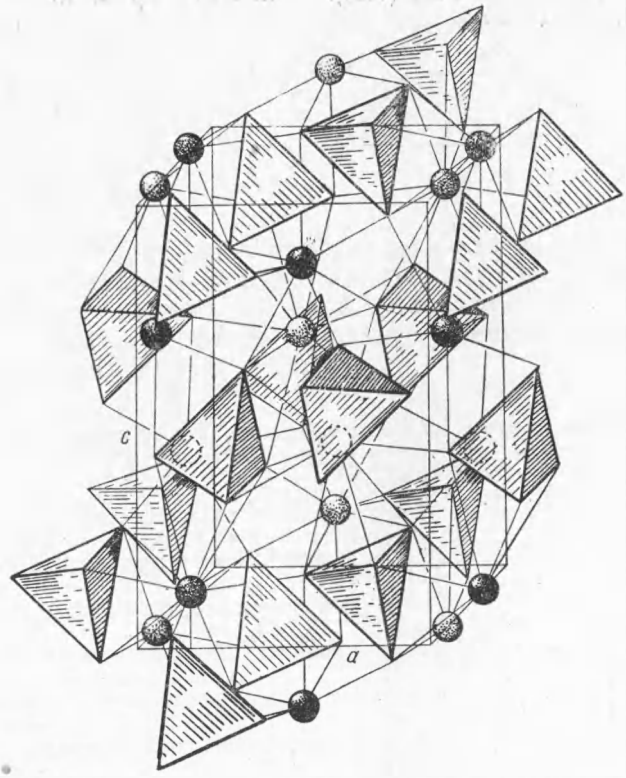


Рис. 4. Структура Cs_2CoCl_4. Выделены тетраэдрические комплексы $[CoCl_4]^{-2}$.

расстоянием Co — Cl_I (2,33 kX). Так как положение атомов Cl_I, повидимому, установлено наиболее надежно (они имеют «удвоенный» вес на проекции $\varphi(x0z)$ и не перекрываются с другими атомами), расстояние 2,32—2,33 kX можно считать наиболее достоверным расстоянием Co — Cl в структуре Cs_2CoCl_4. Это расстояние хорошо согласуется с соответствующим расстоянием в Cs_3CoCl_5 (2,34 Å) [5]. В соединении

Cs_2CoCl_4, как и в Cs_3CoCl_5, связь Co — Cl носит промежуточный характер (сумма ионных радиусов кобальта и хлора 2,53Å, ковалентных 2,22Å ([5])).

Представляет интерес сопоставить структуру Cs_2CoCl_4 со структурой Cs_2CuCl_4 ([6]), которая также относится к структурному типу K_2SO_4. В Cs_2CuCl_4 тетраэдр $[CuCl_4]^{-2}$ сильно сплющен вдоль зеркально-поворотной оси четвертого порядка ($\angle Cl - Cu - Cl = 122°$). Следовательно, в структуре проявляется стремление Cu^{II} образовывать плоские квадратные комплексы.

Можно полагать, что для Co^{II} квадратная конфигурация комплексов является менее характерной, чем для Cu^{II}.

Сравнение длин связей Me — Cl в соединениях кобальта и меди показывает, что связь Cu — Cl (2,22 Å) менее полярна, чем связь Co — Cl (2,34 kX).

Поступило
6 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. F. Campbell, Z. anorg. Chem., 8, 126 (1895). [2] Н. В. Белов, В. И. Мокеева, ДАН, 81, 187 (1951). [3] З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, 1949. [4] M. J. Burger, Acta Crystallogr., 3, 87 (1950). [5] H. M. Powell, A. F. Wells, J. Chem. Soc., 359 (1935). [6] L. Helmholz, R. F. Kruh, J. Am. Chem. Soc., 74, 1176 (1952).