

## KRISTALLDATEN UND THERMISCHE ZERSETZUNG DER MODIFIKATIONEN DES KALIUMHYDROGENJODATS, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$

GY. ARGAY, I. NÁRAY-SZABÓ und É. PÉTER

*Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,  
Budapest, Ungarn*

(Eingegangen am 21. August 1969)

The crystal data of the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modifications of  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  were determined. The rhombic  $\beta$ -modification which has been described by earlier authors could not be obtained. In the course of thermal decomposition both crystal types release water, then  $\text{I}_2\text{O}_5$  and  $\text{O}_2$ , leaving a residue of  $\text{KI}$ . As an intermediate,  $\text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  is formed. The temperatures of the DTA and DTG peaks of the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modifications, were found to be different.

Die Modifikationen des  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  sind kristallographisch schon vor mehr als 100 Jahren untersucht worden [1—3]. Die damaligen Angaben bedürfen aber einer Revision, worauf schon Groth [4] hingewiesen hat.

Wir haben die Kristalldaten dieser Modifikationen bestimmt und ihre thermische Zersetzung mit dem Derivatographen von Paulik, Paulik und Erdey [5] untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse.

Das käufliche  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  ist in Wasser wenig löslich; aus der Lösung scheiden sich zunächst kleine Täfelchen aus, die zur monoklinen  $\gamma$ -Modifikation gehören. Nach Marignac soll diese Modifikation unter  $40^\circ$  stabil sein. Unserer Erfahrung nach wandeln sich aber diese Täfelchen in der gesättigten Lösung allmählich in größere, ebenfalls monokline, zur  $\alpha$ -Modifikation gehörende Kristalle um, deren Länge nach einer Woche 6—7 mm erreichen kann. Sie sind immer Zwillinge und häufig bilden sie Rosetten; die einzelnen Individuen sind glasklar.

Unter den aus zahlreichen Kristallisationen stammenden vielen Kriställchen fanden sich einige Nadelchen, die mit dem Weissenberg-Goniometer untersucht sich als rhombisch erwiesen. Sie waren aber nicht gleich der von den erwähnten früheren Autoren gefundenen rhombischen Modifikation und die chemische Untersuchung ergab, daß sie nicht aus  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  bestehen. Doch war die zur Verfügung stehende Menge zur weiteren qualitativen Analyse ungenügend.

### $\alpha$ -Modifikation

Von den großen  $\alpha$ -Kristallen abgeschnittene, kleine Prismen ergaben nach der Weissenberg-Methode und mit dem Diffraktometer (Tab. 1) die folgende Elementarzelle:

Tabelle 1  
 Diffraktogramm des  $\alpha$ -KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; CuK $\alpha$  = 1.542 Å

$2\vartheta_0$	$d$ Å	$\sin^2\vartheta_0$	$\sin^2\vartheta_c$	hkl	Int <sub>i</sub>
9.04	9.782	.00621	.00621	001	15
14.96	5.926	01695	01686	011	27
16.30	5.438	02010	02010	110}	33
			02032	111}	
18.14	4.890	02485	02485	002	80
20.60	4.311	03197	03202	201}	68
			03231	111}	
21.02	4.226	03327	03296	112	15
21.73	4.090	03553	03549	012	24
22.28	3.990	03733	03780	200	18
23.85	3.731	04270	04260	020}	11
			04267	211}	
25.36	3.512	04818	04845	210	59
25.60	3.480	04908	04881	021}	100
			04932	212}	
26.50	3.363	05253	05205	120}	14
			05227	121}	
27.32	3.264	05577	05590	003}	64
			05600	201}	
28.00	3.186	05853	05802	113	19
29.39	3.039	06435	06426	121	32
29.71	3.007	06573	06491	122}	56
			06655	013}	
30.11	2.968	06747	06746	022	32
30.50	2.931	06919	06839	213	12
32.88	2.724	08010	08040	220	18
33.21	2.698	08167	08127	222	21
33.59	2.668	08349	08393	311	9
33.85	2.648	08475	08455	312	19
35.78	2.510	09437	09398	113	9
36.56	2.458	09838	09850	023}	2
			09860	221}	
37.17	2.419	10158	10206	031	5
38.00	2.368	10599	10552	131	4
41.66	2.177	12645	12594	123	33
41.92	2.155	12796	12765	320}	26
			12787	231}	
			12809	402}	
42.31	2.136	13024	12967	203	10
42.83	2.111	13331	13314	205}	83
			13344	401}	
			13365	230}	
43.15	2.096	13522	13517	403	2
43.65	2.073	13822	13874	412	8
44.22	2.048	14167	14198	024	10
44.88	2.019	14571	14541	115}	10
			14582	413}	

$2\vartheta_0$	$d \text{ \AA}$	$\sin^2 \vartheta_0$	$\sin^2 \vartheta_c$	hkl	Int <sub>i</sub>
46.28	1.962	.15443	.15467	40 $\bar{4}$	26
47.07	1.931	15945	—	—	5
48.00	1.895	16543	16531	41 $\bar{4}$	>1
			16593	01 $\bar{5}$	
48.71	1.869	17006	17040	040	14
49.45	1.843	17494	17574	22 $\bar{5}$	6
49.89	1.828	17787	17736	12 $\bar{5}$	
			17778	42 $\bar{3}$	23
50.38	1.811	18115	18090	330	41
51.02	1.790	18548	18510	23 $\bar{4}$	
			18514	20 $\bar{4}$	3
51.95	1.760	19183	19206	14 $\bar{1}$	
52.03	1.758	19238	19271	14 $\bar{2}$	8
53.13	1.724	20000	20012	21 $\bar{6}$	7
53.59	1.710	20322	20247	24 $\bar{1}$	2
54.27	1.690	20802	20774	11 $\bar{6}$	
			20825	240	2
			20837	33 $\bar{4}$	
54.75	1.677	21143	21141	31 $\bar{6}$	
			21180	51 $\bar{2}$	8
55.04	1.668	21350	21289	513	5
55.43	1.658	21629	21673	142	11
55.62	1.655	21752	21781	14 $\bar{3}$	48
56.38	1.632	22316	22314	51 $\bar{1}$	
			22361	00 $\bar{6}$	3
57.05	1.614	22805	22775	22 $\bar{4}$	
			22818	24 $\bar{3}$	9
			22868	13 $\bar{4}$	
57.68	1.598	23268	23209	226	14
59.16	1.562	24368	24372	34 $\bar{1}$	
59.30	1.558	24473	24438	34 $\bar{2}$	8
60.38	1.533	25288	25313	205	7

$$\sin^2 \vartheta_c = 0.00945 h^2 + 0.010653 k^2 + 0.006211 l^2 + 0.00600 hl$$

$$\begin{aligned}
 a &= 8.615 \pm 0.003 \text{ \AA} & V &= 629.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\
 b &= 7.471 \pm 0.003 \text{ \AA} & \beta &= 113.03 \pm 0.1^\circ & V_M &= 157.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ pro Mol} \\
 c &= 10.63 \pm 0.01 \text{ \AA} & \text{Raumgruppe } &P2_1/a & Z &= 4 \text{ Formeleinheiten} \\
 & & & & d_x &= 4.112 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\
 & & & & d_{gem} &= 4.045 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

Nach unserer Bestimmung ergibt sich für die Achsenverhältnisse

$$a : b : c = 1.1517 : 1 : 1.4212,$$

nach Marignac dagegen ist

$$a : b : c = 1.490 : 1 : 2.6235 \text{ und der Winkel } \beta = 91.26^\circ;$$

Tabelle 2  
 Diffraktogramm des  $\gamma$ -KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; CuK $\alpha$  = 1.542 Å

$2\vartheta_0$	$d$ Å	$\sin^2\vartheta_0$	$\sin^2\vartheta_c$	hkl	Int <sub>i</sub>
12.77	6.932	01237	01231	100	1
13.53	6.544	01392	01392	012	1
16.42	5.398	02039	02030	013	23
			02043	004	
16.75	5.293	02121	02112	110	
			02127	111	
17.82	4.977	02397	02397	112	2
19.43	4.568	02848	02848	112	4
19.70	4.506	02926	02924	014	4
22.18	4.008	03700	03704	114	3
23.29	3.819	04074	04073	015	5
24.68	3.607	04567	04596	006	100
			04606	114	
25.21	3.532	04762	04755	120	
			04770	121	
25.63	3.475	04920	04925	200	4
25.87	3.444	05011	04984	202	14
			04996	121	
27.32	3.264	05577	05567	024	25
			05566	123	
28.03	3.183	05865	05868	115	18
			05887	202	
28.50	3.132	06059	06065	204	8
28.93	3.086	06239	06243	123	13
			06278	213	
32.00	2.797	07598	07578	117	2-3
			07632	213	
33.20	2.698	08162	08167	206	38
			08171	008	
33.91	2.643	08504	08508	222	8
35.75	2.511	09421	09411	222	2
41.80	2.161	12726	12756	231	5
			12769	225	
			12770	0010	
43.29	2.090	13605	13641	217	5
			13646	306	
44.10	2.053	14094	14081	129	14
			14097	040	
			14116	219	
			14126	313	
44.56	2.033	14374	14394	321	8
			14399	226	
45.64	1.988	15042	15071	321	4-5
47.53	1.913	16240	16206	137	7
			16284	227	
50.64	1.803	18290	18261	1,0,12	9
			18270	039	

$2\vartheta_0$	$d \text{ \AA}$	$\sin^2 \vartheta_0$	$\sin^2 \vartheta_c$	hkl	Int <sub>t</sub>
51.30	1.781	18738	18771	2, 1, $\overline{11}$	7
52.27	1.750	19403	19375	241	5-6
53.10	1.725	19979	19983	242	6
53.90	1.701	20540	20509	335	
			20517	139	3
			20586	317	
55.04	1.668	21350	21344	3, 1, $\overline{10}$	5
56.30	1.634	22258	22221	1, 1, $\overline{13}$	
			22264	246	4
			22267	048	
60.02	1.541	25015	25010	342	6

$$\sin^2 \vartheta_c = 0.012312 h^2 + 0.008810 k^2 + 0.001277 l^2 + 0.001128 hl$$

diesen Verhältnissen liegt natürlich eine andere Aufstellung zu Grunde. Wir können diese experimentell erhalten, indem wir eine andere  $c$ -Achse und einen nahezu rechten  $\beta$ -Winkel wählen; dann wird

$$\begin{aligned} a &= 8.615 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ b &= 7.471 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad \beta = 91.2^\circ \\ c &= 19.58 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad \text{Raumgruppe } P \ 2_1/n; \ Z = 8 \end{aligned}$$

und die Achsenverhältnisse ergeben sich zu

$$a : b : c = 1.1517 : 1 : 2.6208,$$

in genügender Übereinstimmung mit den älteren Messungen.

### $\gamma$ -Modifikation

— Die  $\gamma$ -Modifikation ergab ebenfalls eine monokline Zelle:

$$\begin{aligned} a &= 7.020 \pm 0.003 \text{ \AA} & V &= 1244.2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ b &= 8.214 \pm 0.03 \text{ \AA} & \beta &= 98.19 \pm 0.1^\circ & V_M &= 155.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ c &= 21.80 \pm 0.005 \text{ \AA} & \text{Raumgruppe } P \ 2_1/a & & d_x &= 4.162 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ & & Z = 8 \text{ Formeleinheiten } & & d_{gem} &= 4.205 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Das Achsenverhältnis  $a : b$  ist nach den Diffraktogrammen (Tab. 2) 0.8546 und das stimmt gut mit dem Marignacschen Wert 0.8565 überein;  $c : b$  ist aber nach unseren röntgenographischen Messungen 2.654 gegenüber dem früher gefundenen goniometrischen Verhältnis 1.1295. Die Winkel  $\beta$  betragen  $98.19^\circ$  (röntgenographisch) und  $98.45^\circ$  (goniometrisch, nach Marignac). Diese Verschiedenheit der beiden Achsenverhältnisse und die Gleichheit der Winkel  $\beta$  können wir nicht erklären.

Wie schon erwähnt wurde, haben wir unter den Kristallen Nadelchen gefunden, die aber nicht aus Bijodat (oder Trijodat) bestehen, da sie mit Jodkali-Stärkepapier keine Reaktion gaben. Diese Kristalle sind rhombisch und haben die Achsenlängen

$$\begin{aligned} a &= 8.941 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ b &= 9.343 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ c &= 10.980 \pm 0.015 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \text{Raumgruppe } P2_12_12_1 \quad V = 917.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Mangels an Material konnten wir die Dichte nicht bestimmen und auch kein Diffraktogramm verfertigen. Die Achsenverhältnisse stehen in keiner Beziehung zu den Ergebnissen der goniometrischen Messungen von Marignac. — Wir haben unter den Stoffen mit bekannter Elementarzelle keinen gefunden, dessen Kristalldaten den von uns gefundenen ähnlich wären. — Es ist möglich, daß diese Kristalle eine noch unbekannte Modifikation des Kaliumjodats sind; in diesem Falle wäre  $Z = 12$ .

Tabelle 3

Thermische Zersetzung der  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Modifikation des  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$   
(Einwaage 500 mg)

DTA Spitze		DTG Spitze		TG-Kurve		Gewichtsverlust, gemessen, mg		Vorgang	Gewichtsverlust, berechnet, mg
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$		
—	—	165 ss	145 ss	160 AZ	110 AZ	0	0	I Modifikationsänderung	0
172 m	150 m	—	—	180 ASt	158 ASt	12.5	15		11.4
325 s	330 st	—	—	—	—	—	—		—
350 st	340 m	—	—	355 ESt	345 ESt	—	—	II	—
410 st	414 st	410 sst	410 sst	—	—	—	—		225.6
—	—	—	—	468 ASt	450 ASt	222	227		—
528 sst	527 sst	535 st	526 m	510 ESt	513 ESt	—	—	III	—
548 Inf	548 st	—	544 m	—	—	—	—		288
—	—	—	552 m	590 ASt	588 ASt	305	306		—

Vorgang I:  $2 \text{ KH}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$

Vorgang II:  $\text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + 2 \text{ KIO}_3$

Vorgang III:  $2 \text{ KIO}_3 \rightarrow 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ KI}$

Abkürzungen: s = schwach; ss = sehr schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark; AZ = Anfang der Zersetzung; EZ = Ende der Zersetzung; ASt = Anfang der Stufe; ESt = Ende der Stufe

Man sieht, daß die Dichten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modifikationen nicht gleich sind, daher müssen auch ihre Stabilitäten verschieden sein, was sich beim thermischen Verhalten zeigt.

Es ist uns gelungen, genügende Mengen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modifikationen mit der Hand auszulesen, um Derivatogramme anfertigen zu können. Zu diesem Zweck wurden jeweils 500 mg eingewogen. Aus der Tab. 3 sieht man, daß zwischen der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Modifikation eine zwar nicht allzu große, aber ausgesprochene Differenz besteht. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug  $3^\circ/\text{min}$ .

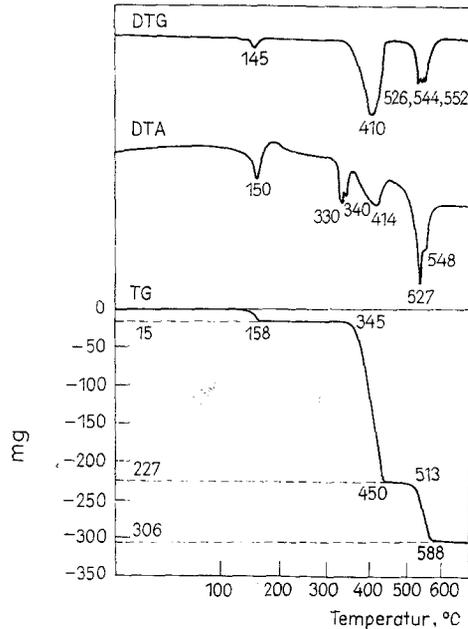
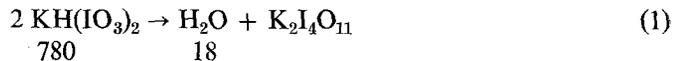


Abb. 1. Derivatogramm des  $\alpha$ - $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$

Aus den Derivatogrammen (Abb. 1 und 2) erhellt aber, daß in beiden Fällen dieselben Vorgänge sich abspielen, die durch die entsprechenden Stufen der TG-Kurve bzw. durch die Gewichtsverluste identifiziert werden können.

Der erste, wenig Gewichtsverlust verursachende Vorgang (1) entspricht dem Austritt von einem Molekül Wasser aus 2 Molekülen  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ :



Die Verbindung  $\text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  ist zwar in der Literatur nur kurz erwähnt [6], doch liegt sie mit großer Wahrscheinlichkeit im Zersetzungsvorgang des  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  zwischen  $160$  und  $300^\circ$  vor. Dieses Produkt hat nämlich ein eigenes Diffraktogramm, in welchem die Reflexionen des  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  und des  $\text{KIO}_3$  nicht vorkommen, obwohl

beide Verbindungen starke Linien haben. Man kann also nicht ein Gemenge von  $\text{KIO}_3 + \text{KI}_3\text{O}_8$  oder  $2 \text{KIO}_3 + \text{I}_2\text{O}_5$  statt  $\text{K}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  schreiben. Der aus Gl. (1) für 500 mg  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  berechnete Gewichtsverlust beträgt 11.4 mg; gefunden wurden 12.5 mg bei der  $\alpha$ -Modifikation und 15 mg bei der  $\gamma$ -Modifikation. Die Genauigkeit der Bestimmung ist im ersten Falle befriedigend, im zweiten Fall kann ein geringer Sauerstoffverlust vorliegen (die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Wert beträgt, in absoluten Prozenten, im ersten Fall 0.22% und im zweiten 0.72%).

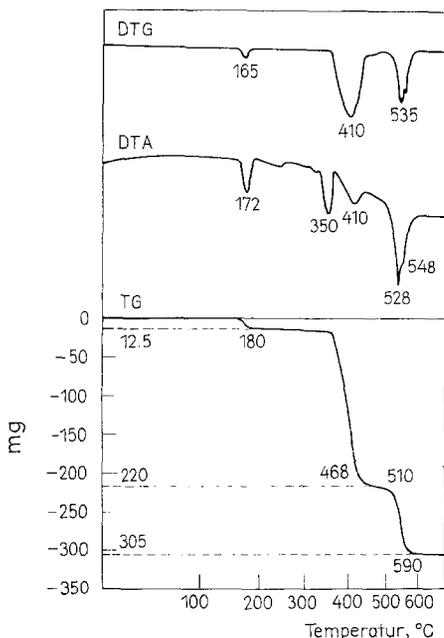
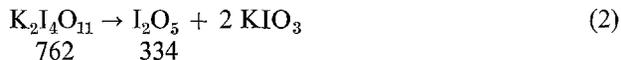


Abb. 2. Derivatogramm des  $\beta\text{-KH}(\text{IO}_3)_2$

Bei weiterer Erhitzung erfolgt von etwa  $355^\circ$  an ein sehr starker Gewichtsverlust, dem eine kurze Stufe in der TG-Kurve von etwa  $450^\circ$  bis  $510^\circ$  folgt; der Gewichtsverlust betrug 222 mg bzw. 227 mg für 500 mg Ausgangssubstanz. Das kann mit dem Vorgang (2) gedeutet werden:



Das abgespaltene Jodpentoxyd sublimiert und zerfällt in Joddampf und Sauerstoff, es bleibt Kaliumjodat zurück. Der berechnete Gewichtsverlust für 500 mg Ausgangssubstanz ist 225.6 mg, in guter Übereinstimmung mit dem für beide Modifikationen gefundenen Werten (222 bzw. 227 mg); die Differenzen betragen 1.60% bzw. 0.61%. Damit kann also auch der Vorgang (2) als bewiesen gelten.

Bei 325° finden wir eine schwache und bei 350° eine starke DTA-Spitze im Falle der  $\alpha$ -Modifikation, ebenso eine starke DTA-Spitze bei 330° und eine mittelstarke bei 340° im Falle der  $\gamma$ -Modifikation. Diese rühren alle von nicht näher bekannten Modifikationsänderungen des  $K_2I_4O_{11}$  her. Gleichzeitige DTG-Spitzen fehlen, da keine Gewichtsänderung eintritt.

Über 510° verläuft die Zersetzung wieder mit großer Geschwindigkeit; von 590° an beginnt eine dritte Stufe mit dem (vom Anfang berechneten) Gewichtsverlust von 505 mg ( $\alpha$ ) bzw. 306 mg ( $\beta$ ). Ein weiterer, langsamer Gewichtsverlust kann aber auch dann festgestellt werden, wenn die Temperatur konstant bei 600° bleibt. Das rührt von der Sublimation des gebildeten KI her. Vorgang (3) ist die Sauerstoffabgabe des  $KIO_3$ :



Inzwischen schmilzt das  $KIO_3$  bei 560°.

### Diskussion und Feststellungen

Die goniometrisch schon lange bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen des  $KH(IO_3)_2$  wurden hergestellt und ihre Kristalldaten bestimmt. Die von den älteren Autoren als  $\beta$ -Modifikation bezeichneten Kristalle konnten wir nicht finden. Dagegen wurden Nadelchen gesammelt, die weder aus  $KH(IO_3)_2$  noch aus  $KH_2(IO_3)_3$  bestehen. Die Untersuchung der thermischen Zersetzung ergab zwar nicht große, aber sicher nachweisbare Differenzen zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation; letztere zersetzt sich schon bei niedrigerer Temperatur. Über 510° ist kein  $KH(IO_3)_2$  vorhanden; die Derivatogramme beider Modifikationen sind gleich. Die Zersetzung beginnt mit geringer, aber stöchiometrischer Wasserabgabe und Bildung von  $K_2I_4O_{11}$ , welches zunächst  $I_2O_5$  abgibt, wonach das gebildete  $KIO_3$  in  $O_2$  und KI zerfällt.

### Literatur

1. J. SCHABUS, Bestimmung der Krystallgestalten im chemischen Laboratorium erzeugter Produkte, Wien, 1855.
2. J. C. G. DE MARIGNAC, Ann. des mines [5] 9 (1856) 35.
3. C. F. RAMMELSBURG, Die neuesten Forschungen in der kristallographischen Chemie, Leipzig, 1857, S. 57 ff.
4. P. GROTH, Chemische Krystallographie, Leipzig, 1908, Bd. 2. S. 142 ff.
5. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, Z. anal. Chem. 160 (1958) 241.
6. T. DUPUIS und J. LECOMTE, Compt. rend. 252 (1961) 26.

RÉSUMÉ — On a déterminé les données cristallographiques des modifications  $\alpha$  et  $\gamma$  de  $KH(IO_3)_2$ . On n'a pas pu retrouver la modification  $\beta$  mentionnée par d'autres auteurs dans des travaux plus anciens. Lors de la décomposition thermique, les deux modifications cristallographiques

perdent d'abord de l'eau, puis  $I_2O_5$  et  $O_2$ ; le résidu est constitué par KI. On décele  $K_2I_4O_{11}$  comme intermédiaire. Les températures des pics ATD et TGD des deux modifications montrent des différences marquées.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Kristalldaten der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Modifikation des  $KH(IO_3)_2$  wurden bestimmt; die von früheren Autoren angegebene rhombische  $\beta$ -Modifikation konnte nicht aufgefunden werden. Bei der thermischen Zersetzung ergeben beide Kristallarten zunächst Wasser, dann  $I_2O_5$  und  $O_2$ ; es bleibt KI zurück. Als Zwischenstufe entsteht  $K_2I_4O_{11}$ . Die Temperaturen der DTA- und DTG-Spitzen zeigen bei der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Modifikation sicher nachweisbare Unterschiede.

Резюме. — Определены кристаллические данные  $\alpha$ - и  $\gamma$  модификации  $KH(IO_3)_2$ .  $\beta$ -модификацию, описанную авторами раньше получить невозможно. В ходе термораспада обоих типов кристаллов освобождается вода, одновременно выделяются  $I_2O_5$  и  $O_2$ , остается KI. Как промежуточный продукт образуется  $K_2I_4O_{11}$ . Температуры пиков ДТА и ДТГ  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций, соответственно, отличаются друг от друга.