

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и Е. М. РОМАНОВА

34.

**УТОЧНЕНИЕ МЕЖДУАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ
В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА
ТРАНС-ДИХЛОРОТЕТРАМИНХЛОРИДА
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ**

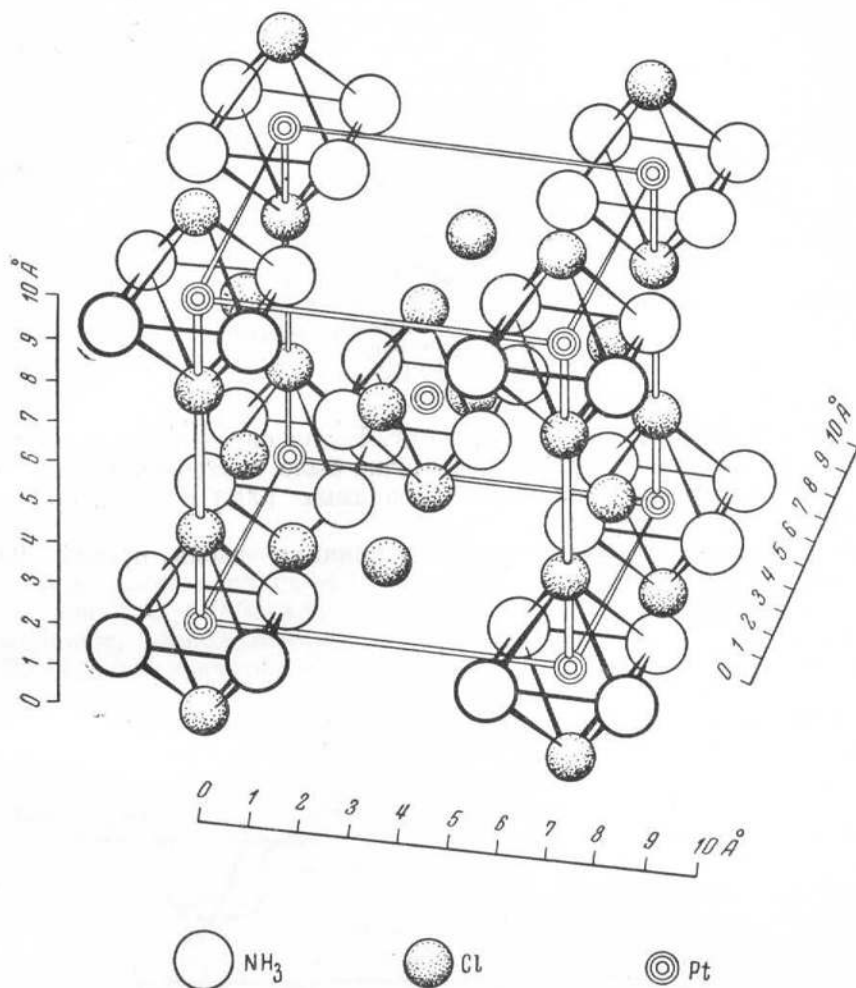
Строение кристаллов транс-дихлоротетрааминхлорида четырехвалентной платины (соль Гро) было изучено Г. Б. Боклем и М. А. Порай-Кошицем [1]. Кристаллы принадлежат к тетрагональной сингонии, пространственной группе $D_{4h}^{17} = I4/mmm$. Элементарная ячейка кристалла показана на фиг. 1. По данным этой работы, полученным методом построения сечений междуатомной функции, $a = 7,44 \text{ кХ}$, $c = 7,98 \text{ кХ}$, расстояние Pt—Cl = 2,25 кХ, Pt—NH₃ = 2,03 кХ, а расстояние Cl—Cl по оси Z равно 3,48 кХ. Поскольку соль была получена лишь в виде мелкокристаллического порошка и поддавалась расшивке лишь дебаэграмма, снятая на мягком хромовом излучении, указанные результаты не могли быть точны. Особый интерес представляет уточнение размера ячейки вдоль Z-оси и координаты z внутрикомплексного хлора.

Обычно в комплексных соединениях платины расстояние Pt—Cl порядка 2,32 кХ [2]; расстоянию Cl—Cl соприкасающихся комплексов естественно приписать значение 3,62 кХ. Исходя из этого, параметр c ячейки должен быть равным около 8,25 кХ. Существенно выяснить, за счет чего параметр уменьшается до значения 7,98 кХ: за счет ли укорочения в данной структуре расстояния Pt—Cl, или за счет уменьшения расстояния Cl—Cl, по сравнению с обычно принимаемой суммой ионных (или вандерваальсовых) радиусов.

Е. М. Романовой впервые удалось получить монокристаллы названной соли, что позволило произвести рентгенографическое исследование методом вращения на медном излучении.

Кристаллы транс- $[(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{Pt}] \text{Cl}_2$ представляют собой комбинацию призмы {110} и бипирамиды {101} (фиг. 2). Образованы кристаллы весьма несовершенно: грани, как правило, вицинальны; углы между гранями призмы значительно (не закономерно) отклоняются от 90°. При рентгенографическом исследовании выяснилось, что снимаемые образцы в сущности не являются монокристаллами — пятна рентгенограммы вращения распадаются на множество близких по расположению пятен. В среднем лишь один-два образца из десяти дают более или менее удовлетворительную рентгенограмму. С течением времени несовершенство строения кристалла возрастает. Этот дефект кристаллов существенно ограничил возможности и точность исследования. Во-первых, оказалась бесцельной съемка на

жестком молибденовом излучении; вследствие размывания пятен, число отражений, фиксируемых при работе на излучении λ_{Mo} , было примерно таким же, как и при съемке на медном излучении. Во-вторых, в связи с распадением каждого отражения на несколько пятен (часто разных по интенсивности) и необходимостью одновременно учитывать фактор повторяемости, сильно возросли ошибки оценки интенсивности. Во многих

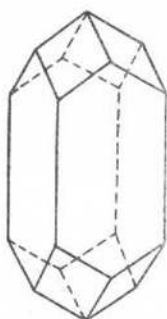


Фиг. 1. Структура кристалла транс- $[(NH_3)_4Cl_2Pt]Cl_2$

случаях (до 10—15) расчет структурного фактора одного и того же отражения, имевшегося на двух рентгенограммах вращения (вокруг оси X и вокруг оси Z), давал резко различные результаты.

Для того, чтобы в этих условиях получить представление о точности, с которой определяются координаты атомов, была принята следующая процедура расчета. Кривая распределения междуатомной функции строилась четыре раза: 1) по данным рентгенограммы вращения вокруг оси X; 2) по данным рентгенограммы вращения вокруг оси X с добавлением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг оси Z; 3) по данным рентгенограммы вращения вокруг оси Z, и 4) по данным рентгенограммы

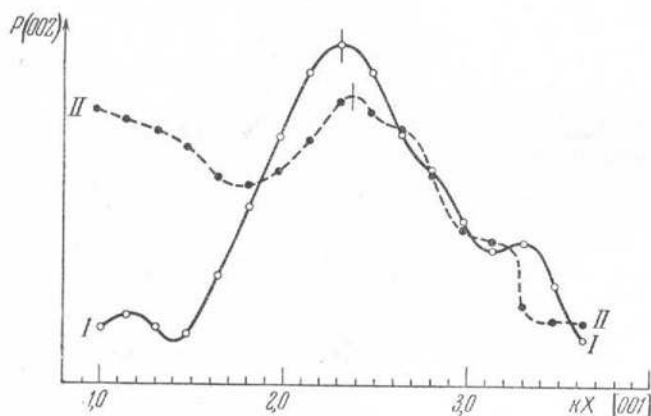
вращения вокруг оси Z с добавлением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг оси X . Число независимых отражений, использованных при расчете в четырех указанных случаях, было соответственно равно 127, 192, 159 и 190. При расчете структурных факторов учитывались только кинематический и поляризационный факторы и



Фиг. 2. Кристаллы транс- $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$

фактор повторяемости. Как видно из фиг. 1, для определения координат атомов хлора и аммиачных групп достаточно было построить одномерные сечения междуатомной функции вдоль прямых $[001]$ и $[110]$, проходящих через начало координат.

Четыре кривые распределения «Р-функции» вдоль прямой $[001]$



Фиг. 3. Распределение междуатомной функции вдоль прямой (001) , проходящей через начало координат

I — по данным рентгенограммы вращения вокруг оси X с добавлением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг оси Z ; II — по данным рентгенограммы вращения вокруг оси Z с добавлением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг оси X

имеют максимумы в точках 0,296, 0,292, 0,292, и 0,298 соответственно. Максимальный разброс соответствует приблизительно 0,05 kX . Таким образом, ошибка в определении положения атома хлора не превышает, по видимому, 0,05 kX . Сопоставление двух кривых, построенных по всем

имеющимся отражениям (фиг. 3), позволяет решительно предпочесть кривую по данным рентгенограммы вращения вокруг оси X с добавлением недостающих отражений из рентгенограммы вращения вокруг оси Z. На второй кривой имеется явное наложение ложного максимума, что приводит к сдвигу максимума Pt—Cl. Координате атома хлора мы приписываем значение 0,292 (в долях параметра *c*).

Максимумы Pt—NH₃ аналогичных четырех кривых распределения междуатомной функции вдоль прямой [110] имеют координаты 0,180, 0,205, 0,214, 0,219. Разброс огромен; он достигает 0,4 *kX*. Очевидно, что не может быть и речи ни о каком уточнении расстояний Pt—NH₃ в условиях отмеченного выше несовершенства кристаллов. Подробнее вопрос о точности определения координат группы NH₃ и атомов Cl в присутствии атомов Pt в этой и аналогичных структурах будет рассмотрен отдельно [2].

Размеры элементарной ячейки были уточнены по рентгенограммам, снятым в камере РКУ [3]. При вращении вокруг оси Z снималась рентгенограмма полного вращения; при вращении вокруг оси X—рентгенограмма качания («с перекидкой»—для получения симметричного снимка). Параметры *a* и *c* вычислялись по положению дублетов с индексами 730 ($\vartheta_{x_1} = 81^\circ 31'$; $\vartheta_{x_2} = 82^\circ 19'$) и 507 ($\vartheta_{x_1} = 81^\circ 20'$; $\vartheta_{x_2} = 82^\circ 13'$).

$$a = 7,438 \pm 0,002 \text{ kX}$$

$$c = 7,951 \pm 0,003 \text{ kX}$$

Точное определение параметра *c* позволило вычислить абсолютные значения расстояний Pt—Cl и Cl—Cl. Для расстояния Pt—Cl получаем значение $2,32 \pm 0,05 \text{ kX}$. Следовательно, атомы хлора двух комплексных ионов, расположенных друг над другом, находятся на расстоянии $3,30 \pm 0,1 \text{ kX}$, значительно меньшем суммы ионных (ван-дер-вальсовских) радиусов.

Причиной такого укороченного расстояния является, повидимому, «втягивание» атомов хлора в пустоту между четырьмя группами NH₃, лежащими в одной горизонтальной плоскости (и принадлежащими четырем разным комплексным ионам). Полученный результат показывает, что в комплексных соединениях при определенных условиях возможно значительно большее, чем обычно принято считать, сближение атомов разных комплексов. Этот вывод не может быть подвергнут сомнению, так как значение 3,30 для расстояния определяется лишь двумя величинами: параметром *c*, найденным с точностью до $\pm 0,003 \text{ kX}$, и расстоянием Pt—Cl, ошибка в вычислении которого вряд ли превышает 0,05 *kX* и значение которого совпадает с значениями расстояний Pt—Cl в других комплексных соединениях платины [2].

ВЫВОДЫ

1. Произведено прецизионное определение параметров решетки кристалла транс-дихлоротетраамминхлорида четырехвалентной платины:

$$a = 7,438 \pm 0,002 \text{ kX}$$

$$c = 7,951 \pm 0,003 \text{ kX}$$

2. Путем расчета распределения величины междуатомной функции вдоль прямой [001], проходящей через начало координат, уточнено расстояние Pt—Cl в структуре этого соединения. Оно равно $2,32 \pm 0,05$ кХ.

3. Расстояние Cl—Cl двух комплексных ионов, расположенных на одной прямой [001], равно $3,30 \pm 0,10$ кХ, что существенно меньше суммы ионных радиусов.

Поступило в редакцию
7 апреля 1952 г.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 24, 52.
2. М. А. Порай-Кошиц. Наст. вып., стр. 183.
3. М. М. Уманский, С. С. Квитка, Ю. А. Багаряцкий. Заводская лаборатория, 1948, 14, 1943.



Утверждена к печати
Постоянным ком. общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова Академии Наук СССР

*

Редактор издательства *И. И. Неделя*
Технический редактор *Т. А. Зельманова*

*

РИСО АН СССР № 14-15В, Т-01669. Издат. № 217
Тип. заказ № 1837. Подп. к печ. 10/11 1954 г.
Формат бум. 70×108^{2/16}. Бум. л. 8+3 вклейки.
Печ. л. 24,86 +3 вклейки
Уч.-издат. 22,7+3 вкл. (0,4 уч.-издат. л.) Тираж 1700.

Цена по прейскуранту 1952 г. 16 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
158	5 стр.	51,1 ₉	52,1 ₉
160	14 стр.	как $\pm 0,68$	$\pm 0,68$
167	6 стр.	[Cd ₂ C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ Cl ₂]	Cd ₂ C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ Cl ₂
169	8 стр.	[2]	[1]
172	10 стр.	(NH ₂) ₂ CNS	(NH ₂) ₂ (CNS) ₂
179	14 стр.	Thio n·H ₂ O	Thio SO ₄ ·nH ₂ O
180	5 стр.	Thio SO ₄	Thio SO ₄ ·H ₂ O
181	4 стр.	(NH ₂) ₂ Cl ₂	(NH ₂) ₂ H ₂ Cl ₂
228	21 стр.	1ч	1г