

Н. В. БЕЛОВ, Г. Б. БОКИЙ и Г. Л. ТРУСЕВИЧ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛИ ЖЕРАРА

1. Соль Жерара $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4]$ -транс-исследовалась рентгенографически Коксом и Престоном (1) в 1933 г. Эти авторы нашли размеры ячейки этого соединения и пространственную группу, но не определили координат пространственного расположения атомов.

В 1937 г. Бокий и Буровая (2) измеряли на гониометре кристаллы соли Жерара, переданные им акад. И. И. Черняевым. Эти же кристаллы впоследствии были использованы нами для полного рентгеноструктурного анализа этой соли, описание которого посвящена настоящая статья. Мы работали обычным для структурного анализа кристаллов методом проб и ошибок и поэтому целью своей работы поставили не прецизионное измерение межатомных расстояний, а определение типа структуры, т. е. пространственной конфигурации атомов в молекуле и молекул друг относительно друга.

2. Кокс и Престон определили симметрию кристаллов, как D_{4h} или D_4 . Размеры элементарной ячейки: $a = 5.72 \text{ \AA}$ и $c = 10.37 \text{ \AA}$; в ячейке находятся две молекулы. Из факта присутствия на рентгенограмме отражений (hkl) и (hhl) всех порядков и $(0kl)$ только при условии $k+l=2n$ пространственная группа принята ими как D_{4h}^{14} . Далее авторы обратили внимание, что отражения с индексами, не удовлетворяющими условию $h+k+l=2n$, всегда очень слабы или вовсе отсутствуют. Это указывает на то, что в решетке объемноцентрированный мотив играет большую роль.

3. В целях получения экспериментального материала для расчетов нами были сняты с кристаллов соли Жерара две рентгенограммы вращения (по осям c и a), а также несколько дебаеграмм.

Рентгенограммы вращения снимались на железном излучении. Расстояние от анодатода трубы до образца 10 см. Время экспозиции 12 час. Режим 30 kV и 10 mA. Того же режима мы придерживались и при получении дебаеграмм. В зависимости от диаметра камеры (57.3 или 114.6 мм) время экспозиции дебаевских снимков было 8 или 20 час. Объектом съемки служил столбик, приготовленный из мелкоразмельченного порошка $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4$, продавленный через капилляр диаметром 0.4 мм. Промеры рентгенограмм производились на компараторе. Оценка интенсивностей проводилась визуально по шестибалльной шкале.

Проведенное индицирование рентгенограмм и определение по ним размеров ячейки и пространственной группы симметрии полностью подтвердили приведенные выше данные Кокса и Престона.

После этого мы приступили к определению пространственного расположения атомов.

4. В элементарной ячейке требовалось расположить 2 атома Pt, 4 группы NH_3 и 8 атомов Cl¹. Анализ рефлексов рентгенограммы вращения показал, что рефлексы, удовлетворяющие условию $h+k+l=2n$, присутствуют в большом количестве и обычно значительно интенсивнее редко встречающихся рефлексов с $h+k+l=2n+1$. Среди этих последних на рентгенограмме вращения отчетливо были видны отражения (113), (313), (410) и некоторые другие, отсутствующие на дебаеграмме или сливающиеся с соседними, более интенсивными кольцами, получающимися от плоскостей с четной суммой индексов. Эта характерная особенность рентгенограммы вращения позволила утверждать, что атомы Pt, определяющие основную долю интенсивности рефлексов, образуют объемноцентрированную решетку, т. е. находятся в положениях (a) — (000) и $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ (см. „Интернациональные таблицы“, стр. 221) (3).

Восемь атомов хлора можно было бы расположить в одном из трех возможных 8-кратных положений (h), (i), (j) или в двух из пяти возможных 4-кратных положений (c), (d), (e), (f), (g). Варианты с расположением атомов хлора в положениях (c), (d), (h) или (i) отпадают, если руководствоваться стереохимическими соображениями и учитывать размеры атомов хлора. Таким образом, остаются следующие положения: 1) (j); 2) (e), (f); 3) (e), (g). Так как второй и третий случаи по существу одинаковы, то фактически остаются два, отличающиеся друг от друга варианта — первый и второй. При расположении атомов Pt в положении (a) и Cl в одном из двух указанных вариантов единственным для NH_3 положением является (g).

Окончательный расчет интенсивностей рефлексов велся поэтому для следующих двух вариантов:

I вариант	II вариант
Pt(a)	Pt(a)
Cl(j)	Cl(e), (f)
NH ₃ (g)	NH ₃ (g).

Координаты атомов в I и во II вариантах определялись, исходя из наиболее компактной укладки. Радиусы ионов Pt и Cl брались по Гольдшмидту (4). Расстояние Pt — NH₃ бралось по Паулингу (5). Первое расстояние, таким образом, равно 2.46 Å, второе — приблизительно 2 Å.

I вариант	II вариант
Pt(a) $x=y=z=0$	Pt(a) $x=y=z=0$
Cl(j) $x=y=0.215; z=0.168$	Cl _{II} (e) $x=y=0; z=0.227$
(NH ₃)(g) $x=\bar{y}=0.247; z=0$	Cl _{II} (f) $x=y=0.293; z=0$
	NH ₃ (g) $x=y=0.247; z=0$

5. Расчетные формулы. Вычисление интенсивности производилось для всех разрешенных данной пространственной группой рефлексов в интервале брэгговских углов от 10 до 73°.

¹ В настоящей статье основной задачей мы ставили определение геометрических законов расположения частей молекулы в пространстве. Вопрос о природе связи, т. е. о характере взаимодействия материальных частиц друг с другом, не являлся предметом исследования, и потому мы его касаемся только вскользь. Называя частицы „атомами“, мы этим термином пользуемся в широком смысле слова и, говоря об атомах платины или атомах хлора, вовсе не предполагаем, что характер взаимодействия их между собой обязательно атомный; эти атомы могут быть, в частности, и ионизированы.

При вычислениях пользовались следующей формулой:

$$I = F^2 p L A_\vartheta ,$$

$$F_{hkl} = \sum f e^{2\pi i (hx + ky + lz)} ,$$

где f — атомный фактор;

$$F_{hkl}^2 = [\sum f \cos 2\pi(hx + ky + lz)]^2 + [\sum f \sin 2\pi(hx + ky + lz)]^2 -$$

— атомно-структурный фактор;

p — фактор повторяемости;

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} — \text{фактор Лоренца — Томсона и}$$

$$A_\vartheta = \frac{r}{M} \left[1 + \frac{\cos^2 \vartheta}{2 \sin \vartheta} \ln \left[\frac{\cos 2\vartheta + \sin \vartheta}{(1 - \sin \vartheta)(1 + 2 \sin \vartheta)} \right] \right] — \text{фактор поглощения.}$$

Для фактора Лоренца — Томсона и фактора поглощения были построены графики, из которых и брались соответствующие значения для всех рефлексов.

Атомный фактор брался по Хартри и по Томас-Ферми („Интернациональные таблицы“, стр. 571). Для этого был построен график значений f как функции $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$, из которого находились значения фактора для различных индексов (hkl) .

Структурный фактор для общего положения (k) в данной пространственной группе D_{4h}^{14} вычислялся непосредственным суммированием. Вычисление структурной амплитуды для общего положения (k) пространственной группы D_{4h}^{14} :

$$F = A + Bi,$$

$$A = \sum \cos 2\pi(hx + ky + lz),$$

$$B = \sum \sin 2\pi(hx + ky + lz) = 0,$$

так как в начале координат находится центр симметрии.

$$A = 8 \cos 2\pi lz \left[\cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{h+k+l}{4} \right) + \cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{h+k+l}{4} \right) \right].$$

Структурные амплитуды для остальных интересующих нас положений (a), (e), (f), (g), (j) выводились непосредственно из структурной амплитуды общего положения (k).

Структурные амплитуды для всех этих положений выражаются следующим образом:

$$(a) A = 2 \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4}; B = 0$$

$$(e) A = 4 \cos 2\pi lz \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4}; B = 0$$

$$(f) A = 4 \left[\cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right]; B = 0$$

$$(g) A = 4 \left[\cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right]; B = 0$$

$$(j) A = 8 \cos 2\pi lz \left[\cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right]; B = 0.$$

Ниже приводятся формулы, по которым производилось вычисление атомно-структурного фактора F^2 для двух вариантов.

I вариант

$$\text{Pt}(a): x = y = z = 0; \text{NH}_3(g): x = y = 0.247, z = 0;$$

$$\text{Cl}(j): x = y = 0.215, z = 0.168$$

$$F = A_{\text{Pt}} + A_{\text{NH}_3} + A_{\text{Cl}} = A_1 + A_2 + A_3; B = 0$$

$$A_1 = f_{\text{Pt}} \times 2 \cos^2 \frac{h+k+l}{4}$$

$$A_2 = f_{\text{NH}_3} \times 4 \left[\cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right]$$

$$A_3 = f_{\text{Cl}} \times 8 \cos 2\pi lz \left[\cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right]$$

II вариант

$$\text{Pt}(a): x = y = z = 0$$

$$\text{NH}_3(g): x = y = 0.247, z = 0$$

$$\text{Cl}_{I}(e): x = y = 0, z = 0.227$$

$$\text{Cl}_{II}(f): x = y = 0.293, z = 0.$$

$$F = A_{\text{Pt}} + A_{\text{NH}_3} + A_{\text{Cl}_I} + A_{\text{Cl}_{II}} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Во II варианте вычислялись только значения A_3 и A_4 , так как A_1 и A_2 — те же, что и в I варианте.

$$A_3 = f_{\text{Cl}} \times 4 \cos 2\pi lz \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4},$$

$$A_4 = f_{\text{Cl}} \times 4 \left[\cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(kx + \frac{h+k+l}{4} \right) \right].$$

6. Опуская результаты промежуточных вычислений, занимающих очень много места, приведем сразу результаты вычислений всех факторов для обоих вариантов, сведенных в одну таблицу. В ней же приведены экспериментальные значения интенсивностей (табл. 1).

Хорошее совпадение вычисленных значений интенсивности во всем интервале углов для первого варианта (с атомами Cl в плоскостях симметрии и группами NH₃ на двойных осях) позволяет утверждать, что в основном координаты атомов в этом варианте определены правильно.

Вычисленные значения интенсивностей хорошо укладываются в следующую схему:

оч. с.	500 и выше
с.	250—500
ср.	160—280
сл.	90—190
оч. сл.	30—110
отс.	0—40

7. Ниже приводятся окончательные данные по структуре [Pt(NH₃)₂Cl₄]; $a = 5.72 \text{ \AA}$; $c = 10.37 \text{ \AA}$; $c:a = 1.81$.

Пространственная группа $D_{4h}^{14} = P4/mnm$.

В элементарной ячейке две молекулы Pt(NH₃)₂Cl₄.

Структура определяется тремя параметрами, из которых два для Cl и один для группы NH₃.

Таблица 1

№	<i>hkl</i>	θ°	$\Pi(A_3 Lp)$	F_1^2	F_2^2	I_1	$I_{\text{аксп}}$	I_2
1	002	10°45'	6.2	116	291	72.0	оч. сл.	181
2	101	11 10	23.3	247	188	575	оч. с.	438
3	110	13 50	9.0	213	402	189	ср.	361
4	111	14 50	16.4	9	61.5	14.7	отс.	100
5	112	17 37	13.7	119	79.0	163	ср.	108
6	103	19 04	12.8	139	97.8	178	ср.	125
7	200	19 45	6.3	53.2	147	33.3	отс.	92.0
8	113	21 35	12.0	119	17.9	143	ср.	21.5
9	004	21 52	2.93	104	504	30.5	отс.	148
10	210	22 10	11.6	15.2	2.5	17.7	отс.	2.9
11	202	22 40	11.8	237	5.8	279	оч. с.	6.8
12	211	22 52	23.5	139	210	426		494
13	212	24 52	22.1	4	42.4	8.8	отс.	94.0
14	114	26 19	10.4	149	269	155	ср.	278
15	213	28 00	19.2	193	127	371	с.	244
16	220	28 35	4.9	416	434	202	сл.	211
17	221	29 03	9.6	0.5	2.8	0.5	отс.	2.7
18	105	29 40	9.5	162	187	139	ср.	178
19	204	30 10	9.4	194	107	183	ср.	101
20	222	30 55	9.7	95.8	151	92.8	ср.	146
21	301	31 03	9.7	85.2	265	83.0		258
22	115	31 33	9.8	7.8	59.1	7.7	отс.	58.0
23	214	32 04	18.8	2.6	2.0	4.9	отс.	3.7
24	310	32 15	9.1	110	218	166	оч. сл.	199
25	311	32 45	17.8	2.6	20.3	4.6	отс.	36.1
26	223	33 32	8.9	2.0	0.4	1.8	отс.	0
27	006	34 00	2.2	416	199	88.2	сл.	44.2
28	312	34 20	17.6	142	49.7	250	с.	87.5
29	303	35 20	8.8	25.0	153	220	с.	135
30	215	36 50	17.9	106	206	190	ср.	368
31	313	37 05	17.6	42.2	27.7	74.3		48.6
32	224	37 20	8.7	92.2	329	80.4	ср.	281
33	116	37 27	8.7	130.0	79.2	113		69.2
34	320	37 30	8.8	5.8	23.8	5.1	отс.	20.9
35	321	38 00	17.4	172	86.9	299	с.	151
36	322	39 30	17.5	1.7	4.5	3.0	отс.	7.86
37	314	40 33	17.7	125	170	221	с.	301
38	206	40 35	8.8	9.0	17	7.9		15.1
39	225	41 50	9.0	4.9	10.9	4.4	отс.	9.9
40	323	42 02	18.2	46.2	48.3	84.0	ср.	87.9
41	107	42 20	9.2	127	44.2	117		40.7
42	216	42 25	18.5	7.4	15.8	13.7	отс.	29.2
43	400	42 27	4.6	247	318	114	оч. сл.	147
44	305	43 20	8.9	164	232	147	сл.	208
45	117	44 00	8.8	3.2	2.0	2.8	отс.	1.7
46	410	44 10	8.8	26	39.6	23.0	отс.	35.1
47	402	44 27	8.9	132	94.3	118	с.	84.5
48	411	44 28	17.9	117	108	210		19.4
49	315	45 07	17.7	3.2	1.4	5.7	отс.	2.5
50	324	45 33	18.0	1.2	16.2	2.2	отс.	29.1
51	330	45 41	4.5	164	239	74.5	оч. сл.	108
52	412	46 00	8.4	7.3	0.2	13.4	отс.	0
53	331	46 10	9.2	1.0	9.9	0.9	отс.	9.1
54	226	47 20	9.6	278	131	267	с.	125
55	332	47 40	9.7	74	72.4	72.0		70.5
56	008	48 15	2.5	54.8	250	13.6	отс.	62.0
57	413	48 32	20.1	84.2	66.4	169	сл.	134
58	217	49 00	20.4	88.2	61.1	180	сл.	126
59	420	49 03	10.2	26.0	120	26.5	отс.	123
60	421	49 28	20.7	1.2	4.0	24.9	отс.	8.2
61	325	50 00	21.0	144	101	302	ср.	212
62	333	50 15	10.7	27.0	1.5	28.9	отс.	1.6
63	404	50 30	10.7	79.0	236	84.6	оч. сл.	253
64	316	50 37	21.5	81.0	50.5	174	сл.	108

№	<i>hkl</i>	θ°	$\Pi(A_0 L\beta)$	F_1^2	F_2^2	I_1	$I_{\text{эксп}}$	I_2
65	422	51°05'	21.8	79.0	18.9	172	сл.	41.2
66	118	51 33	11.1	93.8	130	104	оч. с.	145
67	414	52 07	22.5	5.8	28.8	13.1	отс.	67.0
68	423	53 35	23.5	4.8	8.2	11.3	отс.	19.4
69	334	54 00	11.9	72.1	200	85.7	оч. сл.	238
70	227	54 08	11.9	2.5	3.6	298	отс.	4.3
71	208	55 00	12.2	142	51.4	173	сл.	62.7
72	307	55 35	12.9	59.2	82.8	76.2	оч. сл.	107
73	326	55 42	25.8	4.4	1.0	11.3	отс.	2.5
74	218	56 32	27.3	2.3	8.1	6.3	отс.	22.0
75	415	56 53	28.5	97.8	128	279	ср.	367
76	424	57 20	29.0	104	97.8	302	ср.	284
77	317	57 30	29.1	1.7	33.6	5.0	отс.	97.7
78	430	57 45	14.6	16.0	1.7	23.4	отс.	2.5
79	501	58 12	14.8	151	76.4	223	{	113
80	431	58 12	29.6	65.5	118	194	с.	349
81	335	58 48	15.6	1.4	20.3	2.2	отс.	31.7
82	109	58 48	15.6	64.0	205	99.7	отс.	320
83	510	59 25	15.8	112	182	177	ср.	287
84	432	59 55	32.1	4.0	23.2	12.9	отс.	74.4
85	511	60 03	32.3	5.3	3.7	17.1	отс.	11.8
86	119	60 40	16.8	46.2	45.3	17.6	отс.	76.2
87	406	61 20	17.2	196	90.4	337	ср.	156
88	512	61 35	35.6	72	49.3	256	сл.	176
89	228	62 18	18.5	53.1	183	99	отс.	342
90	425	62 38	37.5	1.2	4.0	4.5	отс.	1.49
91	503	62 58	19.4	213	24.9	413	{	48.3
92	433	62 58	38.4	132	78.1	513	оч. с.	304
93	327	63 10	39.0	115	22.1	448	{	86.4
94	416	63 15	39.1	20.2	0.3	79.0	отс.	1.1
95	513	64 50	45.2	12.9	0.8	58.3	отс.	0.36
96	336	65 30	23.6	128	74.0	302	ср.	172
97	520	65 30	23.6	1.4	7.2	3.3	отс.	17.1
98	521	66 03	48.8	42	139	205	отс.	679
99	318	66 20	50.4	88.2	91.6	444	{	461
100	219	66 55	53.3	102	155	544	с.	726
101	434	67 40	55.4	3.2	0.6	17.7	отс.	3.1
102	522	68 30	57.4	0.4	9.6	2.3	отс.	55.1
103	0·0·10	68 40	7.2	149	148	107	отс.	107
104	514	69 55	64.0	88.2	145	564	{	928
105	426	70 05	65.4	169	43.7	1100	оч. с.	288
106	523	72 00	77.0	179	98.8	1380	{	761
107	417	72 40	80.4	86.1	35.6	685	оч. с.	286
108	404	72 50	20.5	144	174	295	{	356

Координаты атомов

2 Pt: 000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 4 NH₃: $uu0; \bar{u}u0; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}$ 8 Cl: $vvw; \bar{v}v\bar{w}; \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + w; \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + w$ $vv\bar{w}; \bar{v}v\bar{w}, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - w; \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - w.$

Значения параметров

в долях осей ячейки

$$\text{NH}_3 \quad u = 0.247$$

$$\text{Cl} \quad \begin{cases} v = 0.215 \\ w = 0.168 \end{cases}$$

в ангстремах

$$u = 1.41$$

$$v = 1.23$$

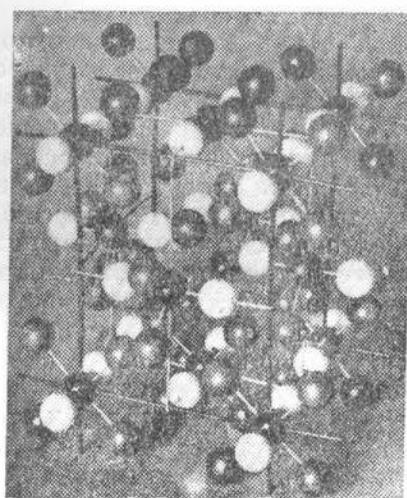
$$w = 1.75.$$

На фиг. I изображена структура в квази-гранецентрированном аспекте. Черные шары — Pt, серые — Cl и белые — NH₃. Структура соединения молекулярная. По приведенным в статье цифровым данным легко найти геометрическую форму кристаллической молекулы Pt(NH₃)₂Cl₄ — это несколько искаженный октаэдр. Расстояния между соседними атомами хлора в пределах точности измерений равны друг другу (Cl—Cl = 3.5 Å), т. е. прямоугольник, центр которого занимает Pt, а вершины — четыре атома Cl, является квадратом. Симметрия кристаллов допускает здесь любую форму прямоугольника (разницу в размерах сторон), но варьирование параметров у атома хлора не привело к заметному изменению вычисленных интенсивностей отражений и не дало поэому возможности сделать однозначное заключение, вытянут ли этот прямоугольник в направлении оси C или же в перпендикулярном направлении. В первом приближении его можно поэому считать квадратом. Взаимная ориентировка молекул в кристалле обусловлена дипольными взаимодействиями между ними, причем существенную роль в этом взаимодействии играет аммиак. Как легко видеть из модели структуры (фиг. 1), группа NH₃ одним концом прочно удерживается платиной внутри молекулы Pt(NH₃)₂Cl₄. К наружному концу группы NH₃, несущему положительный заряд, приближены пары атомов (ионов) хлора ближайших соседних молекул Pt(NH₃)₂Cl₄. Публикуя в настоящей статье определение структурного типа соли Жерара, авторы надеются после получения нового экспериментального материала вновь вернуться к этой структуре и, использовав методы Патерсона и Брегга для построения рядов Фурье, точнее определить параметры атомов и тем самым одновременно уточнить форму и размеры кристаллической молекулы Pt(NH₃)₂Cl₄.

Поступило в редакцию 8 сентября 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Cox, G. H. Preston. J. Chem. Soc., July (1933), part II.
2. Г. Б. Бокий, Э. Е. Буровая. Тр. лаб. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
3. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen Bd. I, II. Gebrüder Borntraeger, Berlin (1935).
4. V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. I—VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. 1923—1926.
5. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. New-York, 1940.



Фиг. 1. Структура соли Жерара в квази-гранецентрированном аспекте. Черные шары — Pt; серые — Cl; белые — NH₃