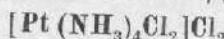


Г. Б. БОКИЙ и М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛИ ГРО



Соль состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  впервые получена Гро [1] в 1838 г. в виде мелкокристаллического порошка желтого цвета. Ни самому Гро, ни позднейшим исследователям не удалось получить сколько-нибудь крупных монокристаллов этого соединения. Поэтому единственным доступным методом рентгенографического анализа является метод Дебая — Шерера.

Как показало кристаллооптическое исследование, соль Гро является одноосной или псевдоодноосной. Показатели преломления:

$$N_g > 1.85, N_m \approx N_p = 1.73.$$

По внешней форме, отчетливо видимой под микроскопом, кристаллы представляют собой почти правильные октаэдры; симметрия кристаллов тетрагональная или псевдотетрагональная. Измерение углов под микроскопом показывает, что соотношение осей  $c/a$  равно приблизительно 0.75.

Допустив, что кристаллы являются тетрагональными, и опираясь на известные структуры двух соединений:  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  [2] и транс- $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$  [3, 4, 5], можно уже здесь сделать разумные предположения о структуре рассматриваемых кристаллов. Можно предложить два варианта структуры.

В первом варианте структура соли Гро возникает из кубической структуры хлороплатината калия посредством замены в каждом комплексе четырех расположенных в одной плоскости атомов Cl четырьмя группами  $\text{NH}_3$ , а ионов  $\text{K}^+$  внешней сферы — ионами  $\text{Cl}^-$ . С понижением симметрии комплекса понижается, естественно, и симметрия мотива в целом. Построенная таким путем структура является тетрагональной объемно-центрированной и принадлежит к пространственной группе симметрии  $D_{4h}^{17} = I^4/mmm$ .

Второй вариант структуры соли Гро получится, если исходить из тетрагональной структуры соли Жерара транс- $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ . Для этого надо заменить атомы Cl комплексов группами  $\text{NH}_3$ , а группы  $\text{NH}_3$  — атомами Cl и разместить ионы  $\text{Cl}^-$  внешней сферы в такие пустоты структуры соли Жерара, которые имеются в нужном количестве (по 4 на элементарную ячейку). Соответствующие 6-координационные пустоты существуют в точках:  $002/{}_6, 004/{}_6, 1/{}_2 1/{}_2 1/{}_6, 1/{}_2 1/{}_2 5/{}_6$ .

Симметрия структуры в этом варианте остается такой же, как и у структуры соли Жерара, — тетрагональной с псевдообъемноцентрированной решеткой; пространственная группа  $D_{4h}^{14} = P \frac{4_3}{mmm}$ .

Рентгенографическое исследование позволяет определить абсолютные размеры элементарной ячейки и, следовательно, произвести расчет между-

атомных расстояний в обеих рассматриваемых моделях структуры. Это дает критерий для выбора одной из них в качестве основы при анализе интенсивностей отражений.

Дебаеграмма, снятая на хромовом излучении (без фильтра) может быть проиндицирована как рентгенограмма тетрагонального кристалла при

$$a = 7.44 \pm 0.04 \text{ \AA}, c = 7.98 \pm 0.04 \text{ \AA}.$$

Это дает для  $c/a$  значение 1.072. Если же в качестве  $x$ -оси взять диагональ основания ячейки, то для отношения  $c'/a'$  получим  $\frac{1.072}{\sqrt{2}} = 0.76$ , в хорошем согласии с выводом, сделанным на основании измерения углов под микроскопом. На рентгенографически определенную элементарную ячейку приходится две молекулы. Индексы всех однозначно индицируемых отражений удовлетворяют условию  $h+k+l=2n$ . Следовательно, ячейка действительно является объемноцентрированной (или псевдообъемноцентрированной). Других систематических погасаний отражений не наблюдается, и, таким образом, допустимы обе указанные модели.\*

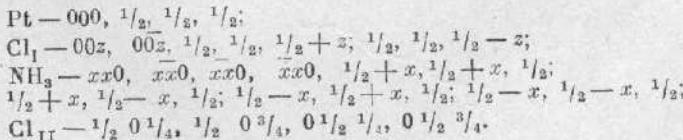
Однако уже прикидка междуатомных расстояний позволяет сделать заключение о непригодности модели, исходящей из структуры соли Жерара. Если для расстояния Pt—NH<sub>3</sub> взять значение 2.00 Å (сумма ковалентных радиусов по Паулингу [8]), то расстояние между группами NH<sub>3</sub> и ионами Cl<sup>-</sup> внешней сферы в этой модели окажется равным лишь 1.89, что теоретически недопустимо. Наоборот, расстояния в модели, исходящей из структуры хлороплатината, вполне правдоподобны.

Для окончательной проверки этой модели был произведен расчет интенсивностей однозначно индицируемых отражений. Структурная амплитуда вычислялась по формуле

$$F = 16 \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4} \cos 2\pi lz [\cos 2\pi hz \cos 2\pi ky + \cos 2\pi kz \cos 2\pi hy].$$

Из других факторов учитывались факторы Лоренца, поляризационный и фактор поглощения. Как видно из табл. 1, результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными — значениями интенсивности отражений, полученными микрофотометрированием рентгенограммы (см. также фиг. 3 — ход сплошной линии и точечного пунктира).\*\* Модель, исходящая из структуры хлороплатината калия, таким образом, подтверждается. В Strukturberichte этот мотив структуры описан как тип I<sub>4</sub> — K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> [6].

Атомы занимают следующие позиции:

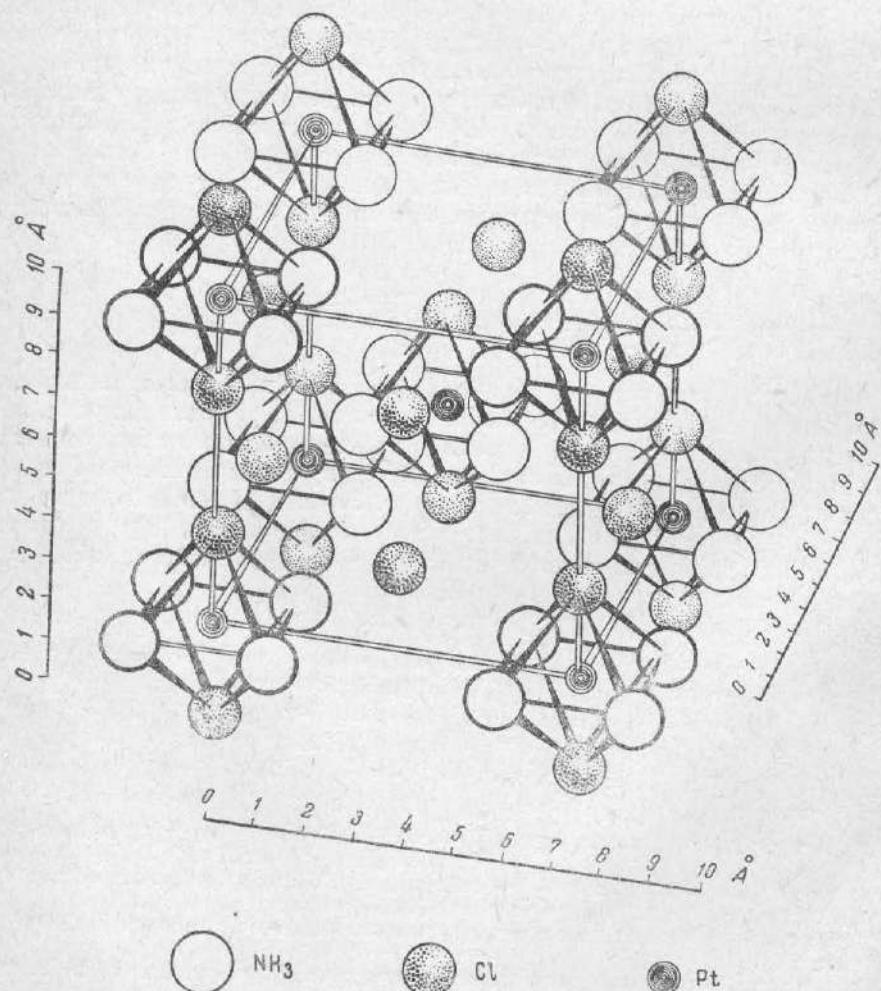


\* В пространственной группе  $D_{4h}^{14} = P \frac{4_1}{mm}$ , вообще говоря, имеются лишь погасания отражений  $Okl$  с  $k+l$  — нечетными. Но так как модель, исходящая из соли Жерара, является, кроме того, псевдообъемноцентрированной, то различить две предлагаемые модели на основании анализа погасаний не представляется возможным.

\*\* Сильные расхождения в области больших углов, имеющиеся в табл. 1 и на фиг. 3, являются следствием того, что при расчете не учитывался температурный фактор

Таблица 1  
Экспериментальные и расчетные значения интенсивностей отражений

№ п/п	<i>hkl</i>	<i>I</i> эксп.	<i>I</i> расч.	№ п/п	<i>hkl</i>	<i>I</i> эксп.	<i>I</i> расч.
1	101	140	114	14	224	88	111
2	110	60	57	15	105	37	20
3	002	25	10	16	422	41	3
4	200	129	76	17	314	50	52
5	112	109	77	18	215	41	33
6	211	110	95	19	512	84	108
	202	—	0	20	006	16	10
7	220	134	116	21	116	73	109
8	103	150	91	22	325	62	90
9	213	143	118	23	600	61	99
10	303	47	44	24	523	77	209
11	402	34	12	25	532	61	180
12	420	93	76	26	611	73	173
13	323	134	130	27	415	70	123



Фиг. 1. Структура кристаллов соли Гро  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

Изображение элементарной ячейки структуры дано на фиг. 1. Задача заключается в уточнении параметров аддендов платины — атомов  $\text{Cl}_1(z)$  и групп  $\text{NH}_3(x)$ . Решить ее удобнее всего методом Харкера [7] — построением при помощи рядов Фурье распределения максимумов вдоль прямых [110] и [001], проходящих через начало координат в пространстве междуатомных векторов.

Таблица 2

Результаты индицирования рентгенограммы Дебая—Шеррера, снятой с образца соли Гро на излучении  $\lambda_{\text{Cr}}$

№ п/п	$g^\circ$ эксп.	$hkl$	$I$ эксп.	№ п/п	$g^\circ$ эксп.	$hkl$	$I$ эксп.
1	12.256	101	140	29	46.191	332, 3501, 3431,	83
2	12.644	110	60			3510	
3	16.372	002	25	30	47.240	224	88
4	18.083	200	129	31	48.264	105	37
5	19.283	3112	47	32	48.955	422	41
6	19.922	3211	40	33	50.183	314	50
7	21.276	112	109	34	51.540	413, 3521, 3404	116
8	21.992	211	140	35	52.614	501, 431, 510	95
9	23.536	3220	28	36	53.381	215	41
10	24.701	3103	38	37	54.661	3503, 3433	39
11	25.853	220	134	38	55.711	3424, 3530	29
12	27.289	103	150	39	56.631	512	84
13	29.151	301, 310	61	40	57.373	521, 404, 3600	108
14	30.174	3213, 3312	38	41	58.371	305, 3523	24
15	30.967	222, 3321, 3004	59	42	59.547	006	16
16	31.555	213	143	43	60.519	334, 440	52
17	33.550	312, 3114, 3400	96	44	61.746	503, 433	132
18	34.512	321, 004	145	45	62.615	116	73
19	35.009	3411, 3204, 3330	39	46	63.608	424, 530	208
20	36.436	114, 400	80	47	64.994	325	62
21	38.028	3420	32	48	66.298	206, 442	34
22	39.153	303	47	49	67.474	600	61
23	39.922	3323	40	50	68.930	523	77
24	40.715	411, 204, 330, 8224	148	51	70.310 71.153	532 611	61
25	42.916	402	34	53	73.094	415	70
26	43.550	420	93	54	74.831	226, 602	40
27	44.696	3413	79	55	76.465	514, 620	112
28	49.551	323	134				

При решении этой задачи встречаются некоторые экспериментальные затруднения. Рентгенограмма Дебая—Шеррера, снятая на хромовом излучении, содержит в общем 55 линий, из которых 34 можно индицировать однозначно (27 как  $\alpha$ -отражения и 7 как  $\beta$ -отражения), а остальные являются наложениями двух или более отражений (см. табл. 2). Для того чтобы воспользоваться этими линиями, необходимо было предварительно разделить их интенсивности в соответствии с относительными интенсивностями, накладывающихся отражений. Последние зависят от параметров  $x_{\text{NH}_3}$  и  $z_{\text{Cl}_1}$ . Если взять три различных значения параметра  $x_{\text{NH}_3}$ :  $x' = 0.195$ ,  $x'' = 0.225$ ,  $x''' = 0.255$  и три различных значения параметра  $z_{\text{Cl}_1}$ :  $z' = 0.260$ ,  $z'' = 0.290$ ,  $z''' = 0.320$ , то для каждой из девяти получающихся при этом комбинаций можно вычислить относительные интенсивности интересующих нас отражений.

Оказалось, что для большинства отражений эти девять вариантов различаются незначительно. Лишь для трех линий (№ 13, 20 и 24, табл. 2) разница в относительной интенсивности одного и того же отражения в

различных вариантах достигает 100%. Тем не менее, сечения Харкера [110] были построены для всех девяти вариантов распределения интенсивности по отражениям. Во всех случаях максимумы Pt — NH<sub>3</sub> оказались лежащими вблизи  $x = 0.191$  (с расхождением  $\pm 0.005$ ). Следовательно, наиболее правильными вариантами распределения интенсивности являются те, которые исходили из значения  $x' = 0.195$ . Сечения Харкера [001], построенные для трех вариантов, исходящих из этого значения  $x_{NH_3}$ , и трех различных значений параметра хлора, тоже оказались почти одинаковыми: максимумы Pt — Cl лежат вблизи  $z = 0.283$  (с расхождением  $\pm 0.009$ ), что близко ко второму исходному варианту для параметра хлора ( $z'' = -0.290$ ).

Окончательные значения параметров были взяты по положению максимумов на кривых [110] и [001] варианта:  $x'$ ,  $z''$  (фиг. 2).

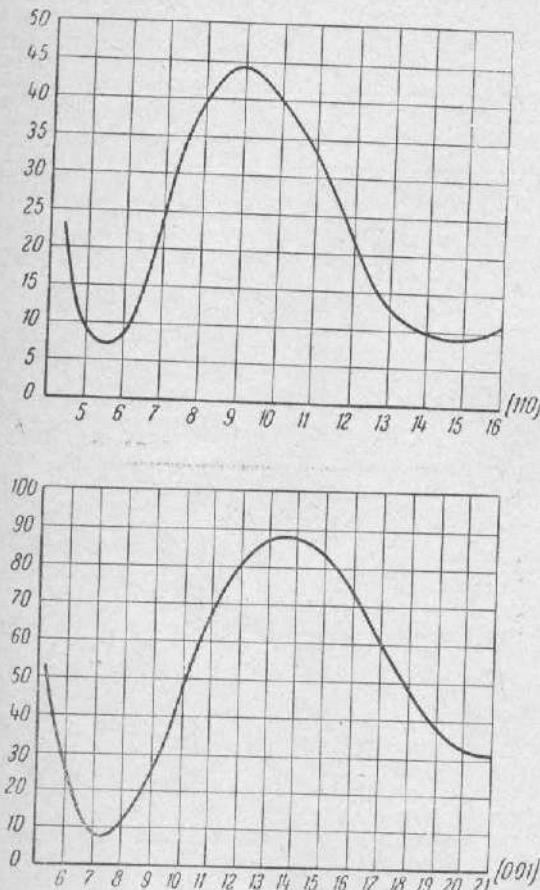
Вершина максимума Pt — NH<sub>3</sub> находится при  $x = -0.194$ ; вершина максимума Pt — Cl — при  $z = 0.281$ . Эти последние числа и дают параметры групп NH<sub>3</sub> и атомов Cl. Точность определения параметров мы полагали равной 0.006, т. е. около 0.05 Å.

Для расстояния Pt — NH<sub>3</sub> получается значение 2.03 Å, что практически совпадает с суммой ковалентных радиусов по Паулингу (2.00 Å) [8], но значительно меньше аналогичного расстояния в соли Жерара (2.35 Å).

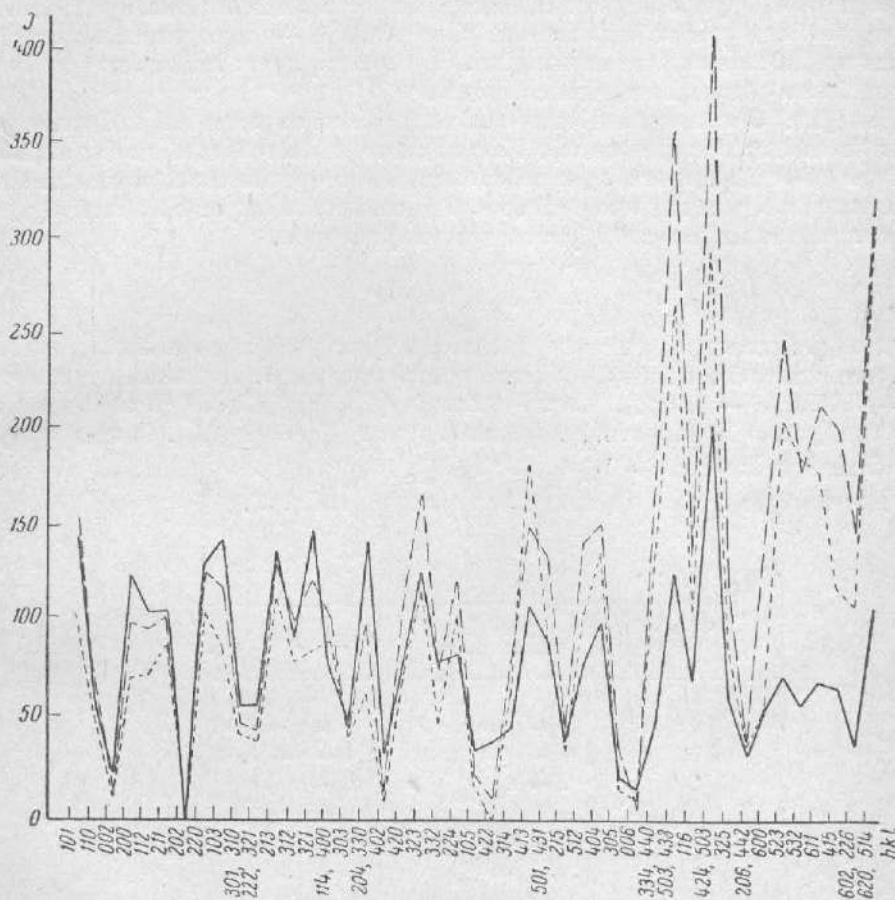
Фиг. 2. Максимумы сечений Харкера [110] и [001]

Это зависит, повидимому, от различия характера сил связи в указанных солях: в соли Жерара комплексы связаны молекулярными силами через группы NH<sub>3</sub>, в соли Гро комплексы связываются через ионы Cl<sup>-</sup> внешней сферы. Расстояние Pt — Cl оказывается равным 2.25 Å, что совпадает в пределах точности эксперимента с суммой соответствующих ковалентных радиусов и расстоянием Pt — Cl в соли Жерара (2.30 Å) и в хлороплатинате калия (2.28 Å, если воспользоваться данными Энгеля [9] для постоянной решетки и данными Фредерикса и Фервиля [10] для параметра хлора в долях ячейки).

Наименьшее расстояние между группами NH<sub>3</sub> комплексов, лежащих в одной плоскости (001), равно 4.54 Å; расстояние между атомами хлора двух комплексов, лежащих на одной прямой [001], оказывается равным 3.48 Å (с точностью до 0.1 Å), что существенно меньше суммы ионных радиусов (3.62 Å) и соответствующего расстояния в хлороплатинате калия.



Таким образом, уменьшение периода  $c$  в соли Гро (7.98 Å) по сравнению с аналогичным периодом в хлороплатинате (9.72) объясняется сближением атомов хлора вследствие «втягивания» их в пустоту между четырьмя лежащими в одной горизонтальной плоскости группами  $\text{NH}_3$ .



Фиг. 3. Экспериментальные и расчетные интенсивности линий рентгенограммы

На фиг. 3 произведено сравнение экспериментально найденных интенсивностей отражений (сплошная линия) с теоретически рассчитанными (пунктирные линии). Точечным пунктиром даны интенсивности отражений, рассчитанные по первоначальным значениям параметров (взятым из литературных данных), штрих-пунктиром — интенсивности, рассчитанные по окончательным значениям параметров.

Для тех отражений, которые на рентгенограмме накладываются друг на друга, предварительно был произведен точный расчет синусов углов  $\vartheta$ , исходя из известных размеров ячейки. Выяснилось, что эти наложения можно разделить на две группы. К первой относятся наложения с точным совпадением (12 случаев) и наложения с расхождением в синусах углов  $\vartheta$  менее 0.0005 (5 случаев). Ко второй группе относятся те отражения, у которых разница в синусах углов  $\vartheta$  превышает 0.0020 (10 случаев).\* С дру-

\* Имелся только один промежуточный случай, для которого разность была равна 0.0013. Это отражение 413 ( $\sin \vartheta = 0.7657$ ) и  $\beta\text{-}404$  ( $\sin \vartheta = 0.7670$ ). Так как последнее отражение примерно в 10 раз слабее первого, то его можно вообще не учитывать.

гой стороны, толщина индицируемых однозначно линий при малых углах  $\vartheta$  ( $\sim 30^\circ$ ) не превышала 0.1 мм, что соответствует разности  $\Delta \sin \vartheta$  порядка 0.0015, а при больших углах ( $\sim 75^\circ$ ) не превышала 0.4 мм, что соответствует  $\Delta \sin \vartheta$  порядка 0.0018. Поэтому мы считали возможным принять, что в первой группе наложений интенсивность линий равна сумме интенсивностей отдельных отражений, а во второй — определяется интенсивностью наиболее яркого отражения. Соответствующие линии, как правило, были более размытыми, чем соседние.\*

На фиг. 3 приведены индексы только тех отражений, которые определяют интенсивности линий. Как видно, окончательные значения параметров дают несколько лучшее совпадение теоретических и опытных интенсивностей, чем первоначальные. Это свидетельствует об объективности принятого нами способа уточнения параметров.

### ВЫВОДЫ

По рентгенографическим данным структура кристаллов соли Гро является тетрагональной объемноцентрированной. Постоянные решетки:  $a = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.98 \text{ \AA}$ . Число молекул  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  в элементарной ячейке равно 2. Пространственная группа  $D_{4h}^{17} = I\bar{4}/mm$ . Тип структуры по Strukturberichte — I<sub>15</sub> [ $\text{K}_2\text{OsO}_2\text{Cl}_4$ ].

Параметры атомов даны в следующей табл. 3.

Таблица 3

Атом	Параметры (в долих оси)	Параметры (в $\text{\AA}$ )
Pt (2)	$x = y = z = 0$	$x = y = z = 0$
NH <sub>3</sub> (8)	$x = y = 0.194$	$x = y = 1.44$
	$z = 0$	$z = 0$
Cl <sub>I</sub> (4)	$x = y = 0$	$x = y = 0$
	$z = 0.281$	$z = 2.25$
Cl <sub>II</sub> (4)	$x = 0.5$	$x = 3.72$
	$y = 0$	$y = 0$
	$z = 0.25$	$z = 2.00$

Расстояние между атомами в комплексе  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ :

$$\text{Pt} - \text{NH}_3 = 2.03 \text{ \AA}$$

$$\text{Pt} - \text{Cl} = 2.25 \text{ \AA}$$

$$\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 2.86 \text{ \AA}$$

$$\text{NH}_3 - \text{Cl} = 3.04 \text{ \AA}$$

Расстояния между атомами соседних комплексов:

$$\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 4.16 \text{ \AA}$$

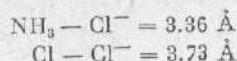
$$\text{NH}_3 - \text{NH}_3 = 4.54 \text{ \AA}$$

$$\text{NH}_3 - \text{Cl} = 3.65 \text{ \AA}$$

$$\text{Cl} - \text{Cl} = 3.48 \text{ \AA}$$

\* Эти соображения были учтены и при разделении интенсивностей линий для построения рядов Харкера.

Расстояния между атомами комплексов и ионом внешней сферы:



Ионы  $\text{Cl}^-$  имеют координационное число 12, причем восемь соседей ( $\text{NH}_3$ ) находятся ближе, чем остальные четыре ( $\text{Cl}$ ).

Наименьшее расстояние между ионами  $\text{Cl}^-$  внешней сферы  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^- = 3.99 \text{ \AA}$ .

Поступило в редакцию  
25 ноября 1948 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. G r o s. Ann. Chem. Pharm. **27**, 249 (1838).
2. F. J. E w i n g u. L. P a u l i n g. Z. Kristallogr. **68**, 223 (1928).
3. E. G. C o x u. G. H. P r e s t o n. J. Chem. Soc. 1089 (1933).
4. Н. В. Б е л о в, Г. Б. Б о к и й и Г. Л. Т р у с е в и ч. Изв. Сектора платины, вып. 20, 125 (1947).
5. Н. В. Б е л о в, Г. Б. Б о к и й и Л. А. П о п о в а. Изв. АН СССР, ОХН, 249 (1947).
6. Strukturberichte III, 122, 487 (1933—1935).
7. D. H a r c k e r. J. Chem. Phys. **4**, 381 (1936).
8. L. P a u l i n g, M. L. H y g g i n s. Z. Kristallogr. (A) **87**, 205 (1934); L. P a u l i n g. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, p. 182, 1940.
9. G. E n g e l. Z. Kristallogr. (A) **90**, 341 (1935).
10. W. A. F r e d e r i c k s e u. H. J. V e r w e e l. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **47**, 904 (1928).