

Г. Б. БОКИЙ и Л. А. ПОПОВА

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛИ ЧУГАЕВА

### § 1. Определение элементарной ячейки

Пентаммин Л. А. Чугаева [1] — соль состава  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$  — кристаллизуется из водных растворов с одной молекулой воды. Кристаллы ее бесцветны, прозрачны, имеют форму игл (фиг. 1).

Исследование структуры кристаллов  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$  интересно тем, что это вещество является одним из членов переходного ряда аммиакатов четырехвалентной платины:  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ,  $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \cdot H_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ,  $[Pt(NH_3)Cl_5]K \cdot H_2O$ ,  $[PtCl_6]K_2$ .

Гониометрическое и оптическое исследование кристаллов водного пентаммина Чугаева было проведено Г. Б. Бокием и М. Н. Ляшенко в 1940 г. [2] и позднее — дипломанткой МГУ Ю. Г. Вигдорович.

Согласно гониометрическим данным, кристаллы можно отнести к гексагональной сингонии, дитригонально-пирамидальному виду симметрии  $C_{3v}$ . Кристалл имеет шесть простых форм:

$m$  — гексагональная призма,

$n$  — тригональная призма,

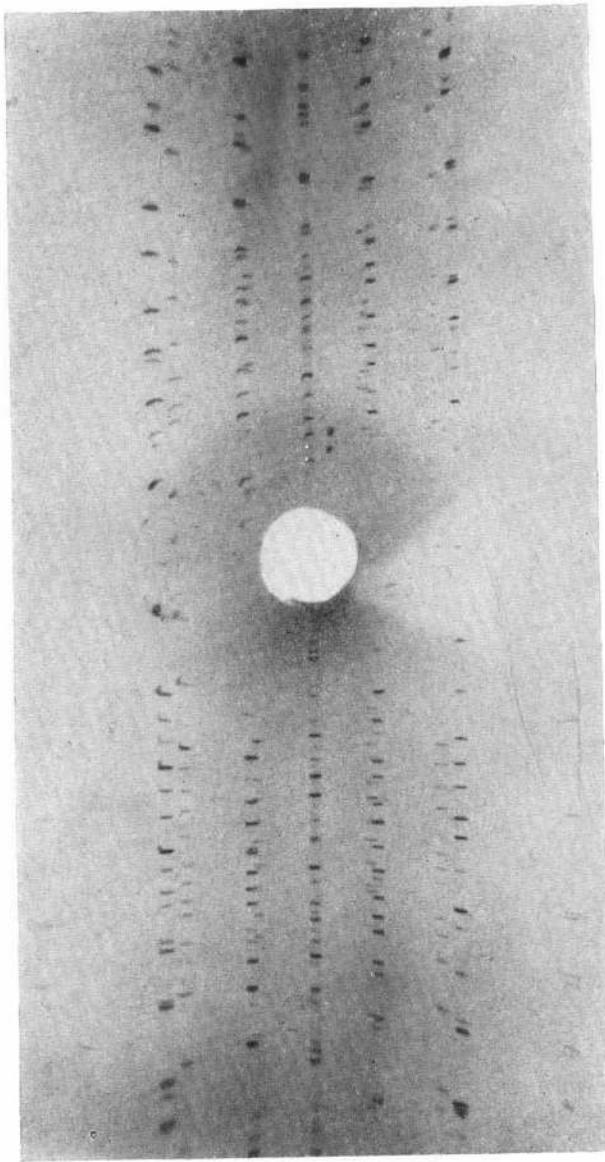
$k$ ,  $l$ ,  $p$ ,  $r$  — пирамиды, образующие два псевдоромбоэдра (фиг. 1). Отношение осей по гониометрическим данным  $c : a'' = 0.371$ .

Оптические измерения показали, что кристаллы одноосные, положительные с очень малым двупреломлением. Оба показателя преломления лежат в пределах между 1.722 и 1.718.

Для определения постоянных кристаллической решетки были получены рентгенограммы качания на Fe-, Cu- и Co-излучениях. Рентгенограммы снимались с кристаллов  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ , синтезированных в нашей лаборатории Ю. Г. Вигдорович.

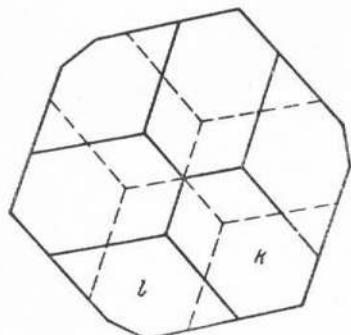
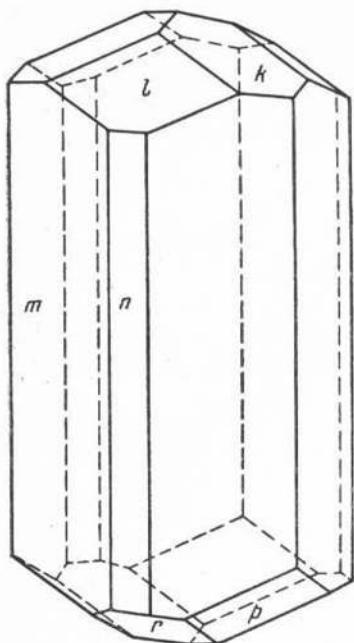
На фиг. 2 приведена рентгенограмма качания относительно оси  $z$ , снятая на FeK $\alpha$ -излучении. Из данной рентгенограммы величина постоянной решетки  $c$  определяется, как  $c = 6.64 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Этот результат подтверждается данными других рентгенограмм. Разрез кристалла по плоскости, перпендикулярной к тройной оси, выглядит так, как показано на фиг. 3.

Можно было предположить, что горизонтальные кристаллографические оси  $x'$ ,  $y'$  и  $u'$  в гексагональной ячейке расположены так, как показано пунктиром на фиг. 3. Однако рентгенограмма качания относительно нормали к узкой грани (см. фиг. 3 и 5) дает величину параметра  $a' = -35.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , тогда как рентгенограмма качания относительно нормали к широкой грани (фиг. 4) дает величину параметра  $a = 20.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , откуда  $a' = a\sqrt{3}$ .



Фиг. 2. Рентгенограмма катания относительно оси  $c$





Фиг. 1. Внешний вид кристалла соли Чугаева

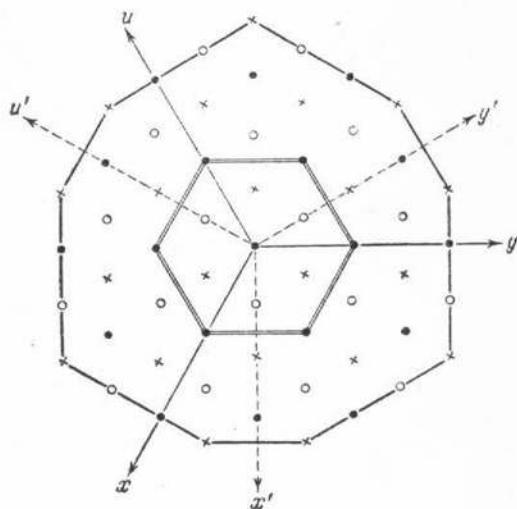
Таким образом, элементарная гексагональная ячейка характеризуется постоянными

$$a = 20.50 \pm 0.03 \text{ \AA};$$

$$c = 6.64 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

и расположена в кристалле так, как указано на фиг. 3.  $a' = 35.50 \text{ \AA}$  является постоянной решетки по второй ( $b$ ) оси ортогексагональной элементарной ячейки.

Из рентгеновских данных отношение осей  $c : a = 0.324$ . Эта величина хорошо согласуется с гониометрическими данными, если учесть, что при гониометрических исследованиях за ось  $a$  была выбрана ось  $a'' = \frac{\sqrt{3}}{2} = 17.75 \text{ \AA}$ , откуда  $c : a'' = 0.374$  (согласно гониометрическим данным  $c : a'' = 0.371$ ).



Фиг. 3. Разрез кристалла по плоскости  $(x,y)$

Величины, характеризующие ромбоэдрическую элементарную ячейку:  $\alpha = 116^{\circ}12'$ ,  $a_R = 12.07 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ; граням элементарного ромбоэдра соответствуют на кристалле грани  $k$  и  $r$  (см. фиг. 1).

Число молекул в примитивной гексагональной ячейке было определено по формуле

$$N = \frac{Dv}{Mm_{\text{H}}} = 8.56 \approx 9,$$

где  $D = 2.585$  — плотность вещества; \*

$m_{\text{H}} = 1.66 \cdot 10^{-24}$  — вес 1 атома водорода;

$M = 440.230$  — молекулярный вес;

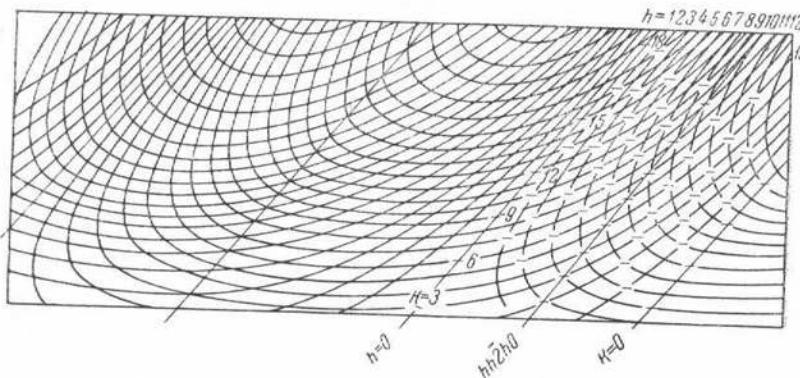
\* Плотность вещества  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  была определена в нашей лаборатории М. Н. Ляшенко при помощи весов Вестфalia.

$v = a^2 c \sin 60^\circ = 2 \cdot 417 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> — объем примитивной гексагональной ячейки.

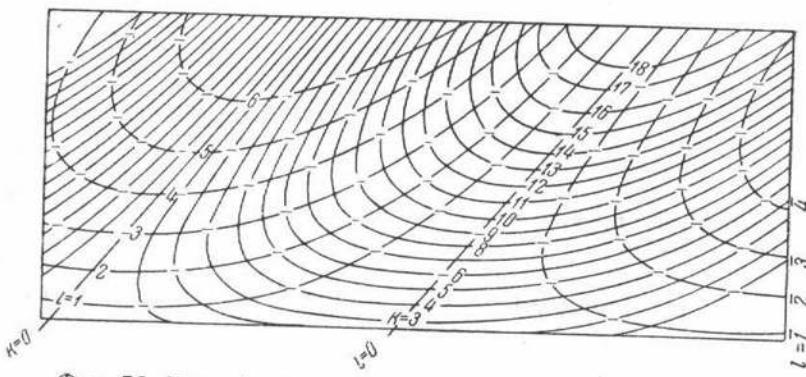
Таким образом получается, что в элементарной гексагональной ячейке число молекул 27, в примитивной гексагональной — 9, в ромбоэдрической — 3.

## § 2. Индицирование рентгенограмм, снятых на движущуюся пленку

Экспериментальным материалом для определения закона исчезания интенсивностей и для построения  $F^2$ -рядов послужили две рентгенограммы, снятые на Со-излучении на движущуюся пленку при вращении кристалла вокруг  $c$ -и  $a$ -осей гексагональной ячейки (см. фиг. 6а и 7а).

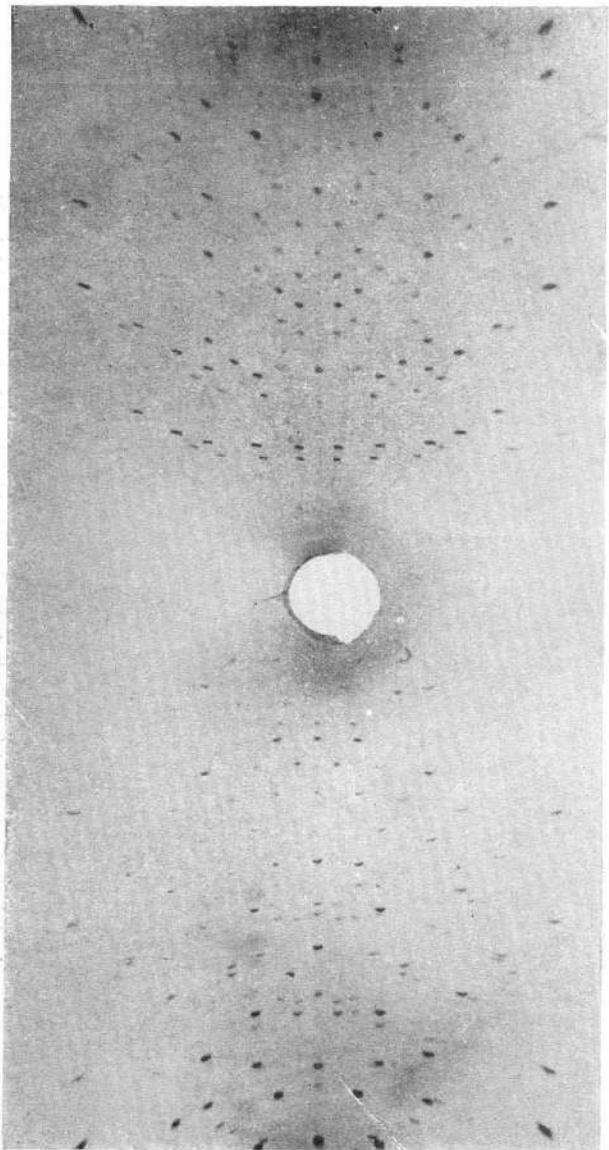


Фиг. 6б. Интерференционные кривые для рентгенограммы Вейсенберга по оси  $c$



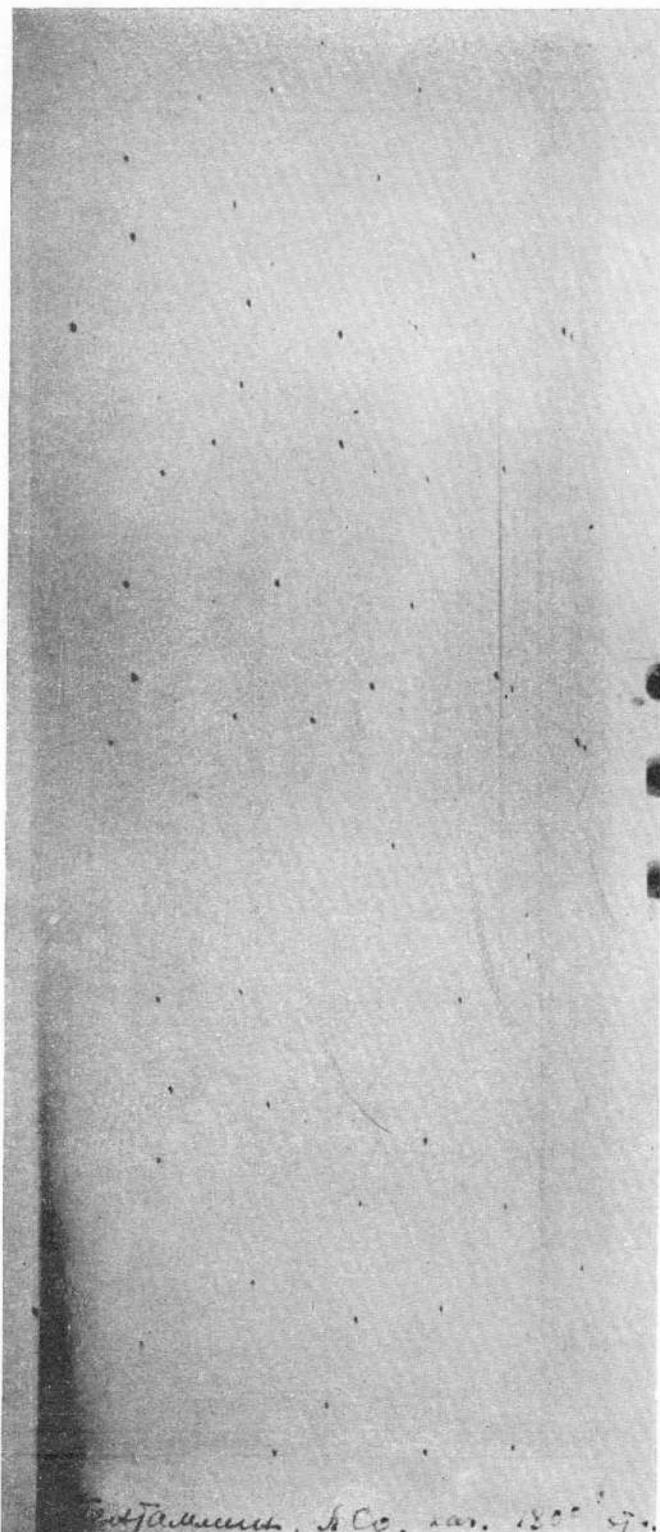
Фиг. 7б. Интерференционные кривые для рентгенограммы Вейсенберга по оси  $a$

Расположение пятен на этих рентгенограммах подтверждает предположение, сделанное на основании гониометрических данных, о принадлежности этого вещества к виду симметрии  $C_{3v}$ . Рентгенограмма, соответствующая проекции на плоскость  $(x, y)$ , говорит о наличии вертикальной плоскости симметрии (рефлексы, располагающиеся симметрично относительно интерференционной прямой  $hh\bar{2}h0$ , имеют одинаковые интенсивности); рентгенограмма, соответствующая проекции на плоскость  $(y, z)$ ,



Фиг. 4. Рентгенограмма качания относительно нормали к плоской грани

Фиг. 7а. Рентгенограмма Вейсенберга относительно оси *a*



говорит об отсутствии горизонтальной плоскости симметрии (см. фиг. 6а и 7а).

На фиг. 6б и 7б изображены интерференционные кривые для данных рентгенограмм, при помощи которых можно легко определить индексы каждого рефлекса.

Как показывают табл. 1 и 2, индексы рефлексов удовлетворяют условию ромбоэдра

$$h - k + l = 3n$$

$$k - i + l = 3n$$

$$i - h + l = 3n,$$

причем отражения типа  $(hh\bar{2}hl)$  встречаются только для  $l = 3n$ , а отражения типа  $(h\bar{h}0l)$  — только для  $2h + l = 3n$ .

### § 3. Определение пространственной группы

Согласно таблицам Г. Жданова и В. Пospelова [3], дифракционной картине, описанной в предыдущем параграфе, могут удовлетворять три пространственные группы:  $D_{3d}^5$ ,  $D_3^7$  и  $C_{3v}^5$ .

Так как вид симметрии  $C_{3v}$  был однозначно установлен гониометрически, то пространственная группа вещества  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  определялась, как  $C_{3v}^5 = R_{3m}$ .

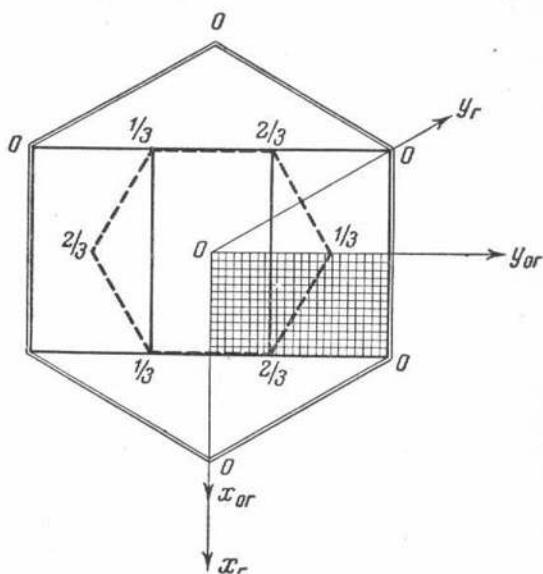
Определить однозначно пространственную группу можно было и при помощи только рентгеновских данных. Как было сказано выше, рентгенографически можно установить наличие вертикальных плоскостей симметрии.

Пространственная группа  $D_3^7$  не включает в группу своих элементов симметрии плоскостей симметрии, поэтому она исключается.

В пространственной группе  $D_{3d}^5$  кратности атомов Pt соответствует положение 9 (d) (без параметров). Это, как увидим дальше, противоречит данным  $F^2$ -проекции на плоскость ( $x$ ,  $y$ ), которая показывает, что параметры атомов платины  $x$  и  $y \neq 0$ .

На фиг. 18, б показано расположение элементов симметрии данной пространственной группы по отношению к примитивной гексагональной ячейке.

Положения атомов для пространственной группы симметрии  $C_{3v}^5$  могут быть следующие (для гексагональной системы координат) [4]:



Фиг. 8. Выбор ячейки для построения  $F^2$ -проекций

$$(000; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}) +$$

$$3(a) : 00z,$$

$$9(b) : x\bar{x}z; x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z,$$

$$18(c) : xyz; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z;$$

$$\bar{y}\bar{x}z; x - y, z, y; y - x, y, z.$$

Таблица 1

**Вычисленные и экспериментально-определенные интенсивности отражений  
от плоскостей типа ( $hki0$ )**

№ п/п	θ	$hki0$	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	№ п/п	θ	$hki0$	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$
1	9°08'	3 0 $\bar{3}$ 0	35	100	20	43°20'	1 13 $\bar{14}$ 0	2.5	14
2	10 36	2 2 $\bar{4}$ 0	20	8	21	44 06	3 12 $\bar{15}$ 0	6	18
3	13 46	1 4 $\bar{5}$ 0	6	14	22	44 30	8 8 $\bar{16}$ 0	100	111
4	15 46	3 3 $\bar{6}$ 0	35	35	23	45 48	5 11 $\bar{16}$ 0	35	54
5	18 11	0 6 $\bar{6}$ 0	26	18	24	48 09	7 10 $\bar{17}$ 0	6	30
6	18 56	2 5 $\bar{7}$ 0	26	35	25	49 24	0 15 $\bar{15}$ 0	18	48
7	21 00	4 4 $\bar{8}$ 0	55	55	26	49 48	2 14 $\bar{16}$ 0	18	6
8	22 50	1 7 $\bar{8}$ 0	6	23	27	50 55	4 13 $\bar{17}$ 0	1.8	10
9	24 05	3 6 $\bar{9}$ 0	26	18	28	52 54	6 12 $\bar{18}$ 0	6	28
10	26 24	5 5 $\bar{10}$ 0	100	46	29	55 54	8 11 $\bar{19}$ 0	26	38
11	27 36	0 9 $\bar{9}$ 0	3.5	8	30	56 06	1 16 $\bar{17}$ 0	13	4
12	28 14	2 8 $\bar{10}$ 0	35	74	31	56 55	3 15 $\bar{18}$ 0	35	92
13	29 36	4 7 $\bar{11}$ 0	3.5	2	32	58 42	5 14 $\bar{19}$ 0	18	37
14	32 06	6 6 $\bar{12}$ 0	3.5	1	33	59 54	10 10 $\bar{20}$ 0	35	94
15	32 42	1 10 $\bar{11}$ 0	20	12	34	61 36	7 13 $\bar{20}$ 0	26	50
16	33 27	3 9 $\bar{12}$ 0	3.5	2	35	64 18	0 18 $\bar{18}$ 0	75	316
17	35 16	5 8 $\bar{13}$ 0	45	58	36	64 42	2 17 $\bar{19}$ 0	26	9
18	38 10	2 11 $\bar{13}$ 0	18	35	37	65 42	9 12 $\bar{21}$ 0	13	25
19	41 30	6 9 $\bar{15}$ 0	10	5	38	66 24	4 16 $\bar{20}$ 0	18	18

**§ 4. Предварительные замечания к построению двухмерных  $F^2$ -рядов**

Для определения параметров атомов нами был применен один из методов гармонического анализа — метод построения  $F^2$ -рядов [5]. Как известно, этот метод сводится к следующему: если взять проекцию элементарной ячейки на какую-либо плоскость и наложить на нее сетку, содержащую некоторое число точек (обычно число точек берут равным  $48 \times 48$ ), то для каждой из этих точек можно определить значение некоторой функции от радиуса-вектора (проведенного из начала координат). Эта функция  $P(\vec{r})$  обладает особенностью давать максимумы при таких значениях вектора  $\vec{r}$ , которые (как по величине, так и по направлению) равны различным возможным расстояниям между атомами в элементарной ячейке.

Таблица 2

Вычисленные и экспериментально определенные интенсивности отражений от плоскости типа  $(0\bar{k}k\bar{l})$

$\#$ п/п	$\theta$	$0\bar{k}k\bar{l}$	$I$ теор	$I$ эксп	$\#$ п/п	$\theta$	$0\bar{k}k\bar{l}$	$I$ теор	$I$ эксп
1	08°18'	0 1 $\bar{1}$ 1	6	47	33	41°44'	0 8 $\bar{8}$ $\bar{4}$	26	21
2	08 48	0 3 $\bar{3}$ 0	100	141	34	43 00	0 2 $\bar{2}$ 5	10	6
3	09 57	0 2 $\bar{2}$ 1	45	74	35	42 36	0 1 $\bar{1}$ 5	3.5	5
4	14 12	0 4 $\bar{4}$ 1	18	48	36	44 34	0 13 $\bar{13}$ 2	18	11
5	16 18	0 1 $\bar{1}$ 2	3	11	37	44 42	0 $\bar{4}$ 4 5	6	4
6	16 36	0 5 $\bar{5}$ 1	18	52	38	45 36	0 14 $\bar{14}$ 1	8	5
7	16 42	0 2 $\bar{2}$ 2	6	48	39	45 48	0 5 $\bar{5}$ 5	10	13
8	17 36	0 6 $\bar{6}$ 0	35	15	40	46 00	0 12 $\bar{12}$ 3	10	3
9	19 40	0 4 $\bar{4}$ 2	18	18	41	46 24	0 12 $\bar{12}$ 3	4	7
10	21 42	0 5 $\bar{5}$ 2	18	24	42	47 24	0 10 $\bar{10}$ 4	3.5	14
11	22 15	0 7 $\bar{7}$ 1	5	12	43	48 30	0 15 $\bar{15}$ 0	7	4
12	23 32	0 0 0 3	10	5	44	48 30	0 14 $\bar{14}$ 2	4	1
13	25 00	0 8 $\bar{8}$ 1	14	9	45	49 24	0 $\bar{7}$ 7 5	3.5	3
14	25 34	0 3 $\bar{3}$ 3	26	21	46	49 48	0 11 $\bar{11}$ 4	10	5
15	25 34	0 $\bar{3}$ 3 3	26	21	47	51 30	0 8 $\bar{8}$ 5	3.5	4
16	26 14	0 7 $\bar{7}$ 2	10	15	48	53 36	0 0 0 6	26	24
17	26 54	0 9 $\bar{9}$ 0	8	2	49	54 06	0 16 $\bar{16}$ 1	7	3.5
18	29 08	0 8 $\bar{8}$ 2	26	54	50	54 54	0 $\bar{3}$ 3 6	8	9
19	30 08	0 6 $\bar{6}$ 3	18	9	51	54 54	0 3 $\bar{3}$ 6	8	8
20	30 08	0 6 $\bar{6}$ 3	3	8	52	56 54	0 10 $\bar{10}$ 5	5	7
21	31 24	0 10 $\bar{10}$ 1	18	14	53	57 06	0 16 $\bar{16}$ 2	14	12
22	32 48	0 1 1 4	10	9	54	57 24	0 13 $\bar{13}$ 4	8	7
23	33 12	0 2 $\bar{2}$ 4	26	19.5	55	57 49	0 15 $\bar{15}$ 3	10	8
24	34 30	0 11 $\bar{11}$ 1	35	12	56	58 12	0 15 $\bar{15}$ 3	8	8
25	34 42	0 10 $\bar{10}$ 2	31	29	57	59 00	0 6 6 6	3.5	2
26	34 48	0 4 $\bar{4}$ 4	1	0.4	58	59 06	0 17 $\bar{17}$ 1	2.5	0.7
27	36 18	0 5 $\bar{5}$ 4	7	8	59	59 06	0 6 $\bar{6}$ 6	3.5	2
28	36 56	0 12 $\bar{12}$ 0	1	3	60	60 12	0 11 $\bar{11}$ 5	3.5	8
29	37 20	0 9 $\bar{9}$ 3	2	0.8	61	61 00	0 14 $\bar{14}$ 4	3.5	1.3
30	38 00	0 11 $\bar{11}$ 2	10	42	62	64 00	0 18 $\bar{18}$ 0	18	20.7
31	40 06	0 7 $\bar{7}$ 4	3	5	63	66 24	0 9 9 6	3.5	5
32	41 36	0 13 $\bar{13}$ 1	14	12					

Общий вид  $F^2$ -ряда для точки  $(x, y, z)$ :

$$P(\vec{r}) = P(x, y, z) = \frac{1}{v^2} \sum_{h, k, l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz),$$

где  $\vec{r}$  — междуатомный вектор с координатами  $(x, y, z)$ ;  
 $|F_{hkl}|^2$  — структурный фактор для плоскости  $(hkl)$ .

Для каждой точки проекции на плоскость  $(001)$  будем иметь двумерный  $F^2$ -ряд

$$P(x, y) = \frac{1}{v^2} \sum_{h, k=-\infty}^{\infty} |F_{hk0}|^2 \cos 2\pi(hx + ky). \quad (\alpha)$$

Это выражение можно представить в виде суммы двух членов  $P(x, y) = P_1 + P_2$ , причем

$$P_1 = F_{00}^2 + 2A_0 + 2 \sum_{h=1}^{\infty} A_h \cos 2\pi ky$$

и

$$P_2 = \sum_{k=1}^{\infty} B_k \sin 2\pi ky,$$

где

$$A_h = \left\{ F_{0h}^2 + \sum_{h=1}^{\infty} (F_{hh}^2 + F_{\bar{h}\bar{h}}^2) \cos 2\pi hx \right\},$$

$$B_k = \sum_{h=1}^{\infty} (F_{hh}^2 - F_{\bar{h}\bar{h}}^2) \sin 2\pi hx.$$

При наличии плоскости симметрии, перпендикулярной к оси  $x$ ,

$$F_{hh} = F_{\bar{h}\bar{h}}$$

и

$$A_h = \left\{ F_{0h}^2 + \sum_{h=1}^{\infty} 2F_{hh}^2 \cos 2\pi hx \right\}$$

$$B_k = 0,$$

т. е. выражение ( $\alpha$ ) значительно упрощается.

### § 5. Построение $F^2$ -проекций

Экспериментальным материалом для построения  $F^2$ -проекций послужили рентгенограммы, снятые на Со-излучении на движущуюся пленку (см. фиг. 6а и 7а).

Интенсивности рефлексов определялись визуально по 9-балльной шкале. Вычисление двумерных рядов велось сразу для  $24 \times 24$  точек (т. е. для  $1/4$  элементарной ячейки) при помощи метода штрипов [6], значительно упрощающего расчеты.

Нами были получены  $F^2$ -проекции на плоскости  $(x, y)$  и  $(y, z)$  для ортогоексагональной элементарной ячейки.

Переход к ортогоексагональной системе координат объясняется тем, что это значительно упрощает построение проекций [особенно на плоскость  $(x, y)$ ].

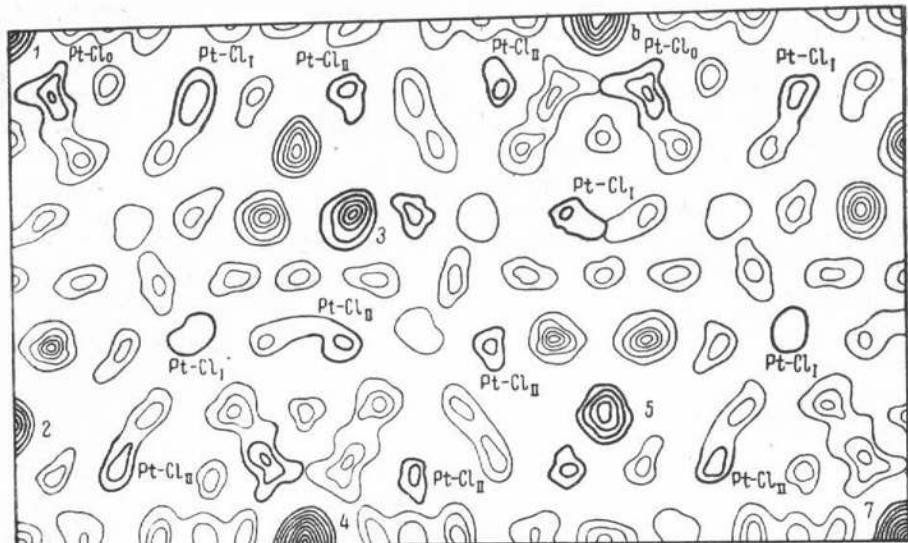
Перейдя к ортогоексагональной системе координат, мы можем выбрать элементарную ячейку так, чтобы ось  $x$  была направлена перпендикулярно плоскости симметрии, как показано на фиг. 8.

Тогда, как было указано в предыдущем параграфе, выражение ( $\alpha$ ) для  $p(x, y)$  значительно упростится, сохранив только свою косинусную часть.

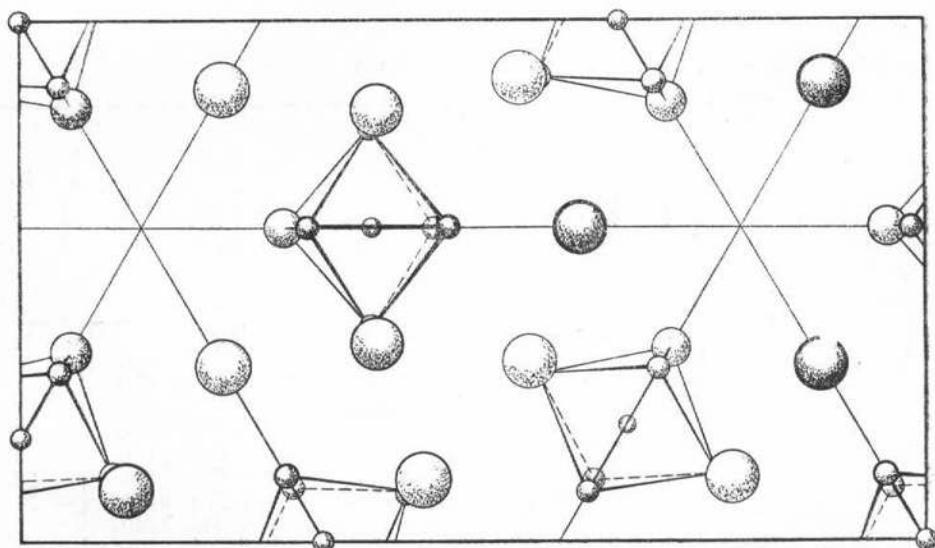
Такой выбор элементарной ячейки выгоден и для вертикальной проекции [на плоскость  $(y, z)$ ], так как в этом случае плоскость проекции совпадает с плоскостью симметрии.

Недостатком здесь является то, что мы берем ячейку очень больших размеров (для ортогоексагональной ячейки  $a = 20.5 \text{ \AA}$  и  $b = 35.5 \text{ \AA}$ ).

Число точек, для которых необходимо определить значение функции  $P(r)$ , можно подсчитать по Брэггу и Весту [7]. Они дают формулу для пре-



Фиг. 9а.  $F^2$ -проекция на плоскость  $(x,y)$



Фиг. 9б. Действительное расположение атомов в ячейке в проекции на плоскости  $(x,y)$

дела детализации: расстояние  $S$  между двумя ближайшими точками должно быть

$$S < \frac{0.6 \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta_{\max}}.$$

Соответственно этой формуле при стороне элементарной ячейки  $< 15.0 \text{ \AA}$  обычно берут число точек на проекции  $48 \times 48$ .

В нашем случае  $\lambda \text{Co}_{\text{K}\alpha} = 1.787 \text{ \AA}$ ,  $\sin \theta_{\max} = 0.917$  и  $S$  должно быть меньше  $0.59 \text{ \AA}$ .

Если взять число точек, равное  $48 \times 48$ , то в направлении оси  $b$  расстояние между ними будет  $S_b \approx 0.74 \text{ \AA}$ , а в направлении оси  $a$   $S_a \approx 0.43 \text{ \AA}$ , т. е. картина будет недостаточно детальной.

В случае проекции на плоскость  $(x, y)$  можно устраниить этот недостаток, воспользовавшись тем, что проекция узлов ромбоэдра образует тоже гексагональную сетку (см. фиг. 3). Сторона уменьшенной гексагональной ячейки  $a''' = a : \sqrt{3} = 11.83 \text{ \AA}$ .

Проиндицировав рентгенограмму (фиг. 6а) в гексагональной системе координат с  $a''' = 11.83 \text{ \AA}$  и перейдя к соответствующей ортогоексагональной ячейке (в нашем случае по формулам:  $h_o''' = 2h_r''' + k_r'''$ ,  $k_o''' = k_r'''$ ), можно построить  $F^2$ -проекцию на плоскость  $(x, y)$  для уменьшенной ортогоексагональной ячейки. Используя симметричность  $F^2$ -картины, можно соответствующим образом перейти (фиг. 8) от полученной проекции к проекции  $1/4$  интересующей нас ячейки, причем она теперь будет содержать достаточное число точек, в которых определено значение функции  $P(\vec{r})$ .

Рентгенограмма (фиг. 6а), полученная при вращении кристалла вокруг оси  $c$  на движущуюся пленку, дает 102 не повторяющихся рефлекса (в ортогоексагональной системе координат с  $a_o''' = a_r''' \sqrt{3}$ ,  $b_o''' = a_r'''$ ) (табл. 3).

Таблица 3

№ п/п	$hk0$	$F^2$	№ п/п	$hk0$	$F^2$	№ п/п	$hk0$	$F^2$	№ п/п	$hk0$	$F^2$
	<b><math>K=0</math></b>			<b><math>K=3</math></b>							
1	400	2	28	130	2	54	1350	2	81	1680	10
2	600	6	29	330	10	55	1550	18		<b><math>K=9</math></b>	
3	800	12	30	530	10	56	1750	10	82	190	2
4	1000	30	31	730	2	57	1950	14	83	390	6
5	1200	0	32	930	2				84	590	36
6	1600	50	33	4130	16	58	060	0	85	790	6
7	2000	12	34	4330	16	59	260	22	86	4190	22
	<b><math>K=1</math></b>		35	1530	6	60	460	2	87	1390	16
8	310	6	36	1730	2	61	660	0		<b><math>K=10</math></b>	
9	510	2	37	1930	14	62	860	38	88	0100	8
10	710	10				63	1260	6	89	2100	18
11	910	14				64	1460	18	90	4100	
12	1110	2	38	040	4	65	1660	10	91	6100	6
13	1310	38	39	240	10	66	1860	42	92	8100	22
14	1510	10	40	440	24				93	10100	24
15	1710	6	41	640	14	67	170	16	94	12100	6
16	1910	22	42	840	22	68	370	2			
17	2110	6	43	1040	16	69	570	38		<b><math>K=11</math></b>	
	<b><math>K=2</math></b>		44	1440	2	70	970	10	95	1110	10
18	020	2	45	1640	18	71	1170	36	96	3110	28
19	220	4	46	1840	28	72	1370	2	97	5110	14
20	420	2	47	2040	10	73	1570	28	98	7110	16
21	620	10				74	1770	14	99	9110	6
22	820	2								<b><math>K=12</math></b>	
23	1020	22	48	150	2	75	280	16	100	0120	20
24	1220	2	49	350	14	76	680	10	101	2120	14
25	1620	36	50	550	58	77	880	100	102	4120	10
26	1820	6	51	750	2	78	1080	6			
27	2020	46	52	950	2	79	1280	6			
			53	4150	16	80	1480	14			

По этим данным и была построена  $F^2$ -проекция на плоскость  $(x, y)$ , которая показана на фиг. (9а) в виде кривых равных значений функции  $P(\vec{r})$ .

При построении  $F^2$ -проекции на плоскость  $(y, z)$  проекцию ромбоэдрической ячейки использовать нельзя. Для того чтобы картина получилась достаточно детальной, нам пришлось число точек, для которых вычислялось значение функции  $P(\vec{r})$ , увеличить вдвое в направлении оси  $y_0$  (т. е. не  $48 \times 48$ , а  $48 \times 96$ ). Для этого пришлось делать дополнительные штрипсы.

Рентгенограмма, снятая на движущуюся пленку при вращении кристалла вокруг  $a$ -оси, дает 63 не повторяющихся рефлекса (в ортогоексагональной системе координат с  $b_0 = a_r \sqrt{3}$ ;  $l_0 = l_r$  (табл. 4).

Таблица 4

$\#$ н/п	$0kl$	$F^2$	$\#$ н/п	$0kl$	$F^2$	$\#$ н/п	$0kl$	$F^2$
1	$l=0$ 060	16	23	0162	18	44	0144	2
2	0120	12	24	0202	26	45	0164	26
3	0180	4	25	0222	10	46	0204	4
4	0240	0	26	0262	18	47	0224	10
5	0300	6	27	0282	4	48	0264	6
6	0360	10	28	0322	12	49	0284	2
	$l=1$		29	0102	8		$l=5$	
7	021	0		$l=3$		50	025	4
8	041	8	30	003	6	51	045	10
9	081	4	31	063	14	52	085	6
10	0101	6	32	063	14	53	0105	10
11	0141	2	33	0123	12	54	0145	4
12	0161	8	34	0123	2	55	0165	4
13	0201	14	35	0183	2	56	0205	4
14	0221	28	36	0243	10	57	0225	2
15	0261	14	37	0243	4		$l=6$	
16	0281	8	38	0303	8	58	006	22
17	0321	6	39	0303	6	59	066	6
18	0341	2		$l=4$		60	066	6
19	$l=2$ 022	0	40	024	8	61	0126	2
20	042	2	41	044	26	62	0126	2
21	082	8	42	084	0	63	0186	2
22	0142	4	43	0104	6			

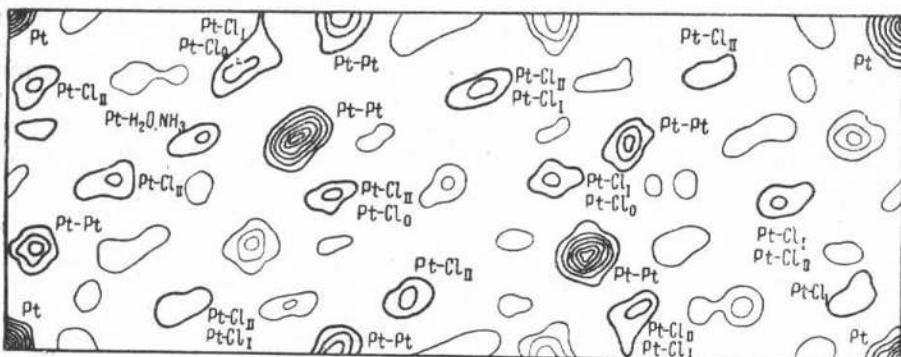
По этим данным была построена  $F^2$ -проекция на плоскость  $(y, z)$ , которая показана на фиг. 10а.

### § 6. Интерпретация $F^2$ -проекций; определение положений атомов платины

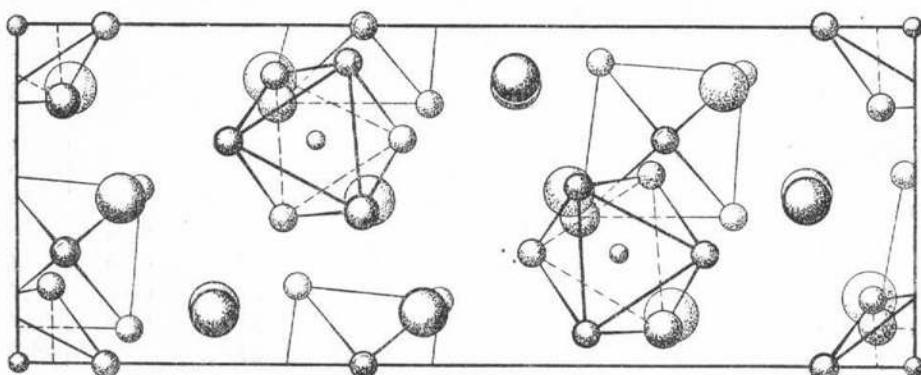
Выше было указано, что в примитивной гексагональной ячейке находится 9 молекул, т. е. 9 атомов Pt, 45 групп  $(\text{NH}_3)$ , 9 внутренних Cl, 27 внешних  $\text{Cl}^-$  и 9 молекул воды. Кратности атомов Pt соответствует положение 9 (b):

$$\begin{aligned} & \bar{x}z; \quad x2xz; \quad \bar{2}\bar{x}, \bar{x}, z; \quad \frac{1}{3} + x, \quad \frac{2}{3} - x, \quad \frac{1}{3} + z; \\ & \frac{1}{3} + x, \quad \frac{2}{3} + 2x, \quad \frac{1}{3} + z; \quad \frac{2}{3} - 2x, \quad \frac{1}{3} - x, \quad \frac{2}{3} + z; \end{aligned}$$

т. е. они располагаются на плоскостях симметрии и имеют параметры  $x$  и  $z$ . Это предположение подтверждается  $F^2$ -проекциями. Зададимся каким-либо значением  $x_{Pt}$  и разместим соответственно атомы Pt в элементарной ячейке. Картина расположения атомов Pt получится следующая (фиг. 11). Сопоставим с этой картиной полученную нами  $F^2$ -проекцию



Фиг. 10а.  $F^2$ -проекция на плоскость ( $y, z$ )



Фиг. 10б. Действительное расположение атомов в ячейке в проекции на плоскость ( $y, z$ )

на плоскость ( $x, y$ ). Вместо той части элементарной ортогоексагональной ячейки, для которой мы строили  $F^2$ -проекцию, можно рассматривать соответствующую ей по размеру, но несколько смещенную параллельно осям ячейки так, чтобы в начале координат находился один из атомов платины (фиг. 11). Полученная нами  $F^2$ -проекция на плоскость ( $x, y$ ) должна иметь максимумы, соответствующие действительному расположению атомов в этой (передвинутой) части элементарной ячейки, плюс добавочные, паттерсонские максимумы.\*

Такое сопоставление делает, если можно так сказать,  $F^2$ -проекцию более наглядной и помогает ее расшифровке.

Максимумы, по которым можно определить положение и параметры атомов платины на обеих  $F^2$ -проекциях, видны совершенно отчетливо. Максимумы 1 и 4, 6 и 7 на проекции на плоскость ( $x, y$ ) показывают, что атомы платины лежат на прямой, составляющей с осью  $x$  угол в  $30^\circ$ ,

\* На фиг. 9а—10а максимумы, соответствующие действительным положениям атомов, нанесены жирными линиями, а дополнительные максимумы — тонкими.

т. е. лежат на плоскости симметрии. Максимумы 1 и 2 дают возможность определить параметр  $x_{\text{Pt}} = 2.636 \text{ \AA} = 0.129$  (см. фиг. 9а).  $F^2$ -проекция на плоскость ( $y$ ,  $z$ ) дает возможность определить параметр  $z$  платины. Расположение максимумов, соответствующих атомам Pt (см. фиг. 10а), говорит о том, что все они находятся по высоте или в 0, или в  $\frac{1}{3} c$ , или в  $\frac{2}{3} c$ , т. е.  $Z_{\text{Pt}} = 0$ .

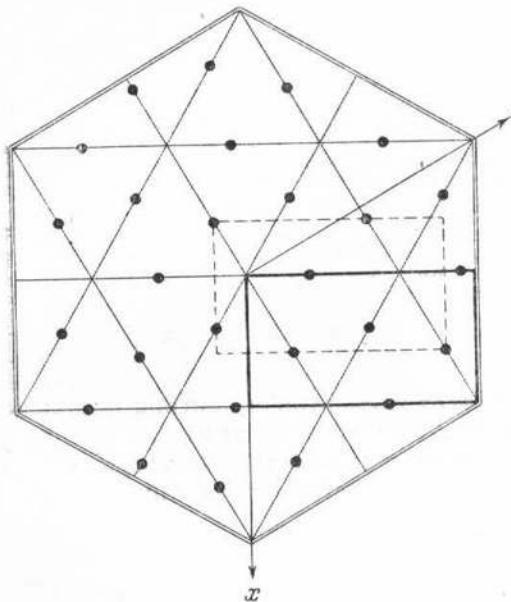
Таким образом, атомы Pt занимают положение 9(б) и имеют параметры:

$$x_{\text{Pt}} = 2.64 \text{ \AA} = 0.129; \quad z_{\text{Pt}} = 0.$$

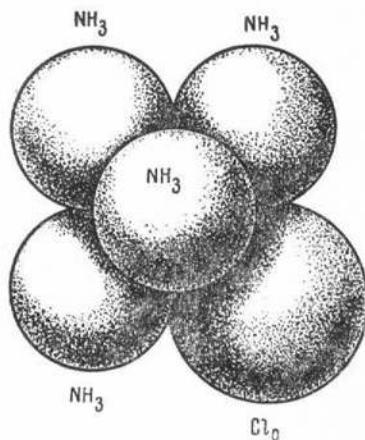
### § 7. Геометрический анализ структуры для определения положений легких атомов

Исследуемое вещество имеет очень большое число атомов в элементарной ячейке, вследствие чего  $F^2$ -картина получается очень сложной, т. е. содержит слишком большое число максимумов.

Поэтому было бы рискованно целиком полагаться на ее данные при определении параметров более легких атомов.



Фиг. 11. Расположение атомов Pt и «перемещенная» ячейка

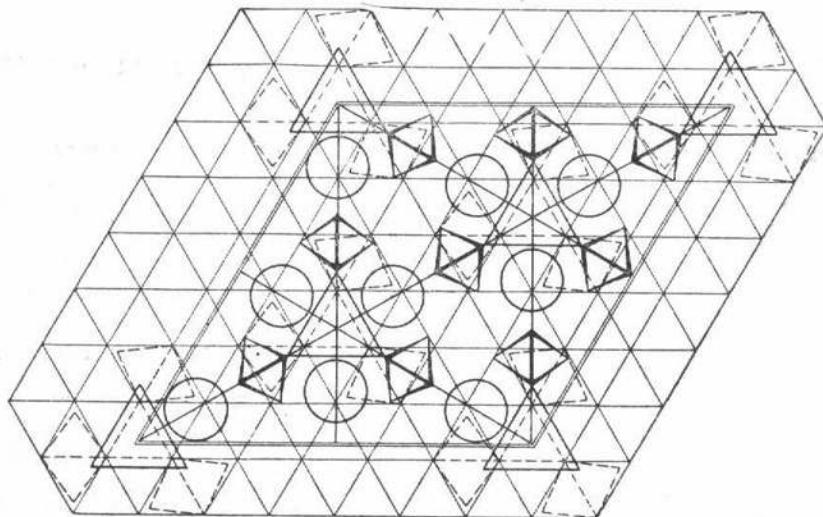


Фиг. 12. Модель комплекса

Нами были построены пространственные модели координационного октаэдра вокруг Pt (фиг. 12). Размещая эти модели так, чтобы центры их занимали места, определенные выше для атомов Pt, мы нашли вариант, при котором положения атомов удовлетворяют требованиям данной пространственной группы, согласуются с  $F^2$ -проекциями, дают наиболее вероятные межатомные расстояния.

Согласно этому варианту, в нашем случае (как и в соли Жерара [8]) имеется общая упаковка из  $\frac{2}{3}$  ионов  $\text{Cl}^-$ , групп  $\text{NH}_3$  и внутрисферных атомов хлора. Упаковка эта гексагональная, плотнейшая, с некоторым искажением. Как и в соли Жерара, координационные октаэдры располагаются так, что «квадрат», образованный вокруг платины из трех групп  $\text{NH}_3$  и одного  $\text{Cl}_0^-$  — внутреннего, находится в вертикальном положении, а два полюса — две группы  $\text{NH}_3$  лежат на горизонтальной прямой (см. фиг. 12).

Накладываясь друг на друга в вертикальном направлении по горизонтальному ребру, координационные октаэдры образуют вертикальные колонки, в которых один заселенный платиной октаэдр чередуется с одним не заселенным. Полюсами последнего являются два иона хлора. Мотивом гексагональной упаковки служит совокупность трех октаэдров с одной пустой тригональной призмой, причем здесь также происходит повышение симметрии, т. е. поворот октаэдров на некоторый угол относительно ребра призмы (см. фиг. 13).



Фиг. 13. Упаковка атомов в структуре соли Чугаева

При этом нужно заметить, что из всех элементов симметрии комплекса сохраняется та плоскость симметрии, которая содержит больше всего атомов (комплекс повернут именно так, что с плоскостью симметрии ячейки совпадает плоскость вертикального «квадрата» из трех групп  $\text{NH}_3$  и одного  $\text{Cl}_0$  внутреннего вокруг атома Pt).

### § 8. Согласование результатов геометрического анализа структуры с $F^2$ -проекциями

Исходя из вышеописанного расположения координационных октаэдров платины и из данных  $F^2$ -проекций, можно определить положение внешних  $\text{Cl}^-$ .

На  $F^2$ -проекции на плоскость  $(x, y)$  имеется два довольно сильных максимума  $(\text{Pt} - \text{Cl}_{II})_1$  или  $(\text{Pt} - \text{Cl}_{II})_2$ . Они находятся на прямой, проходящей через максимум, соответствующий Pt, перпендикулярно к плоскости симметрии, на которой последний расположен.

Положение этих максимумов соответствует расположению 18 (c) для данной пространственной группы. Если предположить, что два внешних  $\text{Cl}^-$  занимают два полюса не заселенного платиной октаэдра, то они как раз будут удовлетворять расположению 18 (c), и максимумы, соответствующие им, будут находиться там, где они имеются на  $F^2$ -диаграмме. Это предположение также подтверждается и  $F^2$ -проекцией на плоскость  $(y, z)$ , которая говорит о том, что соответствующие максимумы [см. фиг. 10,  $(\text{Pt} - \text{Cl}_{II})_1$  и  $(\text{Pt} - \text{Cl}_{II})_2$ ] имеют координату  $z \approx \frac{1}{2}$ .

Таким образом, два из трех внешних  $\text{Cl}_\text{I}^-$  лежат в полюсах не заселенного платиной октаэдра, расположены вблизи винтовой оси, и каждый из них имеет координационное число 8 по отношению к окружающим его группам  $\text{NH}_3$ .

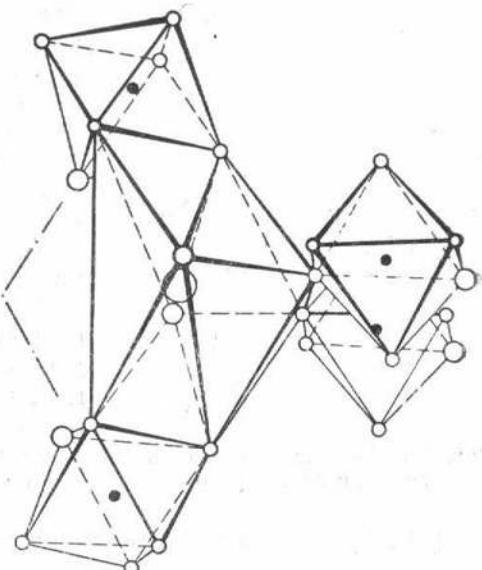
Положение третьего внешнего  $\text{Cl}_\text{I}^-$  определяется из следующих соображений: по кратности он может занимать из всех возможных для данной пространственной группы положений положение 9 (b), т. е. так же, как и платина, должен находиться на плоскости симметрии. На  $F^2$ -проекции на плоскость ( $x, y$ ) (фиг. 9а) имеется максимум ( $\text{Pt} - \text{Cl}_\text{I}$ ), расположенный на плоскости симметрии, на расстоянии от  $\text{Pt}$  по горизонтали  $\approx 4.25 \text{ \AA}$ .

Мотивом плотнейшей гексагональной упаковки служит совокупность тригональной призмы и трех октаэдров без поворота их относительно ребра тригональной призмы. Все места упаковки уже заняты при найденных выше положениях двух внешних  $\text{Cl}_\text{II}^-$  и групп  $\text{NH}_3$ . Поэтому  $\text{Cl}_\text{I}^-$  должен занять одну из октаэдрических пустот упаковки. Так как в нашем случае октаэдры повернуты так, что плоскость их вертикального «квадрата» совпадает с плоскостью симметрии в ячейке и тройки таких октаэдров смешены друг относительно друга на  $1/3$  или  $2/3 c$ , то происходит объединение расположившихся октаэдрических пустот и на плоскости симметрии [примерно там, где имеется максимум ( $\text{Pt} - \text{Cl}_\text{I}$ ) на  $F^2$ -проекции (фиг. 9а)] образуется свободное пространство в форме вертикального столба.

Из  $F^2$ -проекции на плоскость ( $y, z$ ) можно определить координату  $z$  для  $\text{Cl}_\text{I}^-$ , которая оказывается равной  $\approx \frac{1}{2} c$ .

Располагаясь в этом свободном пространстве (как показано на фиг. 14) на высоте  $\approx \frac{1}{2} c$ ,  $\text{Cl}_\text{I}^-$  имеет в качестве ближайших соседей шесть групп  $\text{NH}_3$ . Эти шесть групп  $\text{NH}_3$  расположены так, что они не могут составить замкнутого координационного многогранника. Как видно из фиг. 14, группы  $\text{NH}_3$  вокруг  $\text{Cl}_\text{I}^-$  расположены в вершинах координационного восьмивершинника по Н. В. Белову [9], причем две вершины его (ниже и выше  $\text{Cl}_\text{I}^-$  по вертикали) могут быть заняты только молекулами воды.

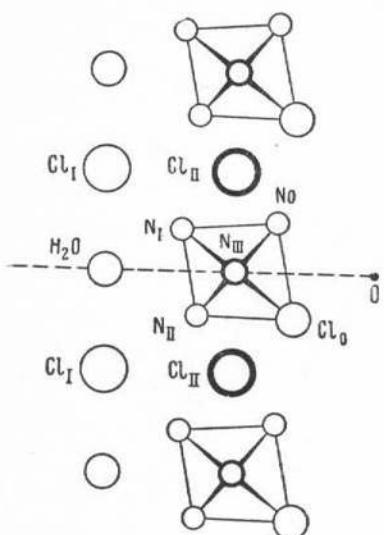
Располагаясь на вертикали в промежутках между  $\text{Cl}_\text{I}^-$ , вода замыкает координационные восьмивершинники вокруг  $\text{Cl}_\text{I}^-$  и имеет координационное число 4. Координационный тетраэдр вокруг воды образован двумя группами  $\text{NH}_3$  и двумя внутренними атомами  $\text{Cl}_0$  из двух других комплексов. На  $F^2$ -проекции на плоскость ( $x, y$ ) максимумы, соответствующие расстояниям  $\text{H}_2\text{O} - \text{Pt}$ , налагаются на максимумы  $\text{Cl}_\text{I}^- - \text{Pt}$ . На  $F^2$ -проекции на плоскость ( $y, z$ ) для молекул воды, лежащих в плоскостях симметрии, параллельных плоскости проекции, максимумы, соответствующие расстояниям  $\text{H}_2\text{O} - \text{Pt}$ , налагаются на дополнительные максимумы  $\text{Pt} - \text{Pt}$ .



Фиг. 14. Расположение атомов  $\text{Cl}_\text{I}^-$

Только в одном случае, когда молекулы воды лежат в плоскостях симметрии не параллельных плоскости проекции, можно наблюдать максимум, соответствующий расстояниям Pt — H<sub>2</sub>O, но и здесь он сливается с максимумом Pt — (NH<sub>3</sub>) и поэтому несколько смещен в сторону Pt [см. фиг. 10а, максимум (H<sub>2</sub>O — Pt)].

Внутренний хлор — Cl<sub>0</sub> имеет ту же кратность, что и Pt, т. е. должен лежать на плоскости симметрии. По F<sup>2</sup>-проекциям можно установить



Фиг. 15. Обозначение атомов в решетке соли Чугаева

[фиг. 9а и 10а, максимумы (Pt — Cl<sub>0</sub>)], что Cl<sub>0</sub> находится в нижней вершине координационного октаэдра платины, на ребре, смежном с ребром тригональной призмы. Как видно из F<sup>2</sup>-проекций, горизонтальная и вертикальная составляющая вектора Pt — Cl<sub>0</sub> не равны между собой. Это заставило нас наклонить соответственно на 5° весь комплекс (фиг. 15). Характерно, что такой маленький поворот значительно уменьшил расхождения в величинах межатомных расстояний.

Обозначим все Cl и группы NH<sub>3</sub>, как показано на фиг. 15.

Тогда результаты определения параметров всех атомов или групп атомов данного вещества, посредством F<sup>2</sup>-проекций, пространственных моделей, кристаллохимических соображений и метода проб и ошибок, можно свести в следующую таблицу (см. табл. 5).

### § 9. Сравнение экспериментальных и теоретических значений интенсивностей

Для найденного нами варианта расположения атомов в структуре были подсчитаны теоретические значения структурных факторов для рефлексов рентгенограмм (фиг. 6а и 7а).

Вычисления производились по следующим формулам: 1. Общая формула структурной амплитуды для атомов, находящихся в положении 18 (c),

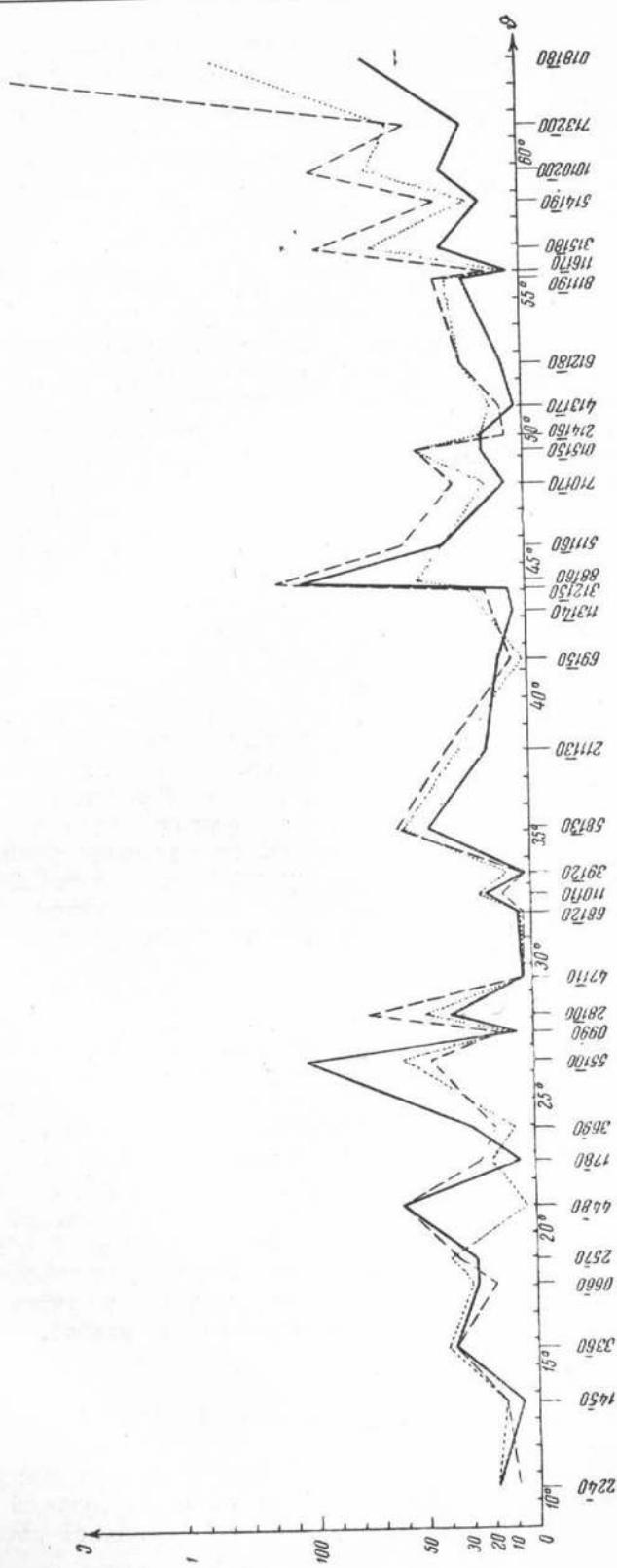
$$F_{hkl} = A + Bi,$$

где

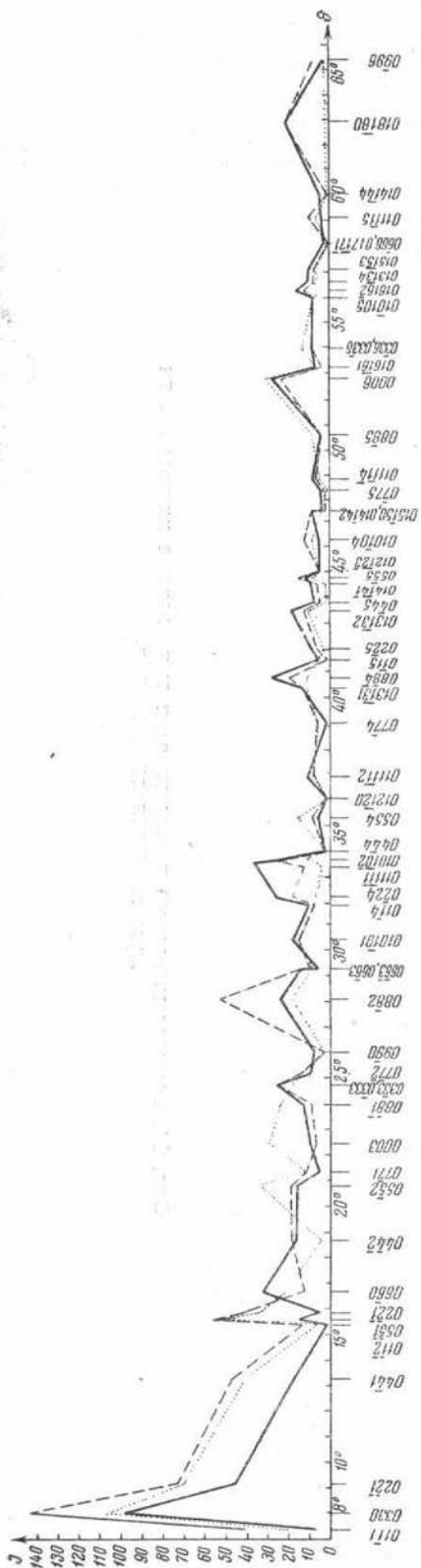
$$A = 6f \left\{ \cos 2\pi \left[ \frac{(h-k)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi i(x+y) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left[ \frac{(k-i)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi h(x+y) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left[ \frac{(i-h)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi k(x+y) \right\};$$

$$B = 6f \left\{ \sin 2\pi \left[ \frac{(h-k)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi i(x+y) + \right. \\ \left. + \sin 2\pi \left[ \frac{(k-i)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi h(x+y) + \right. \\ \left. + \sin 2\pi \left[ \frac{(i-h)(x-y)}{2} + lz \right] \cos \pi k(x+y) \right\}.$$

2. Для атомов, находящихся в положении 9 (b),



Фиг. 16. Экспериментальные и теоретически вычисленные интенсивности отражений для плоскости ( $x, y$ )



Фиг. 17. Экспериментальные и теоретически вычисленные интенсивности отражений для плоскости  $(y, z)$

$$A = 3f \{ \cos 2\pi [(h - k)x + lz] + \\ + \cos 2\pi [(k - i)x + lz] + \\ + \cos 2\pi [(i - h)x + lz] \};$$

$$B = 3f \{ \sin 2\pi [(h - x)x + lz] + \\ + \sin 2\pi [(k - i)x + lz] + \\ + \sin 2\pi [(i - h)x + lz] \}.$$

При расчете структурных факторов для указанных рентгенограмм формулы упрощаются, так как в одном случае  $l$ , а в другом  $h$  равны нулю.

Полученные таким образом величины теоретических интенсивностей были сопоставлены с экспериментально определенными (табл. 1 и 2 и фиг. 16 и 17).

Для проекции на плоскость  $(x, y)$  мы имеем (фиг. 16) вполне удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных значений интенсивностей рефлексов рентгенограммы. При расчетах теоретических значений интенсивностей для данной проекции нами был учтен абсорбционный фактор (принято было, что образец — монокристалл имел форму цилиндра с  $r \approx 0.26$  мм).

Этим объясняется то, что ломаная теоретических значений интенсивностей для рефлексов с большими  $v$  сдвинута вверх.

Для проекции на плоскость  $(y, z)$  также имеется явное совпадение теоретически вычисленных и экспериментальных интенсивностей рефлексов, но здесь есть несколько (приблизительно 8%) не совпадающих значений. Завышенность теоретических значений для рефлексов с малыми  $\theta$  объясняется здесь тем, что для такого положения кристалла не учитывался абсорбционный фактор.

## § 10. Межатомные расстояния

Межатомные расстояния определялись по следующей формуле (для гексагональной системы координат):

$$d_{\text{Å}} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 - (x_2 - x_1) \cdot (y_2 - y_1) + (z_2 - z_1)^2},$$

где  $x, y, z$  — в Å.

Расстояния между атомами внутри комплекса

$$\text{Pt} - \text{N} = 2.00 \text{ Å}$$

$$\text{Pt} - \text{Cl}_0 = 2.30 \text{ Å}$$

$$\text{N} - \text{N} = 2.82 \text{ Å}$$

$$\text{N} - \text{Cl}_0 = 3.04 \text{ Å}$$

Расстояния между внешними  $\text{Cl}^-$  и внутрисферными аддендами

$$\text{Cl}_I^- - \text{N}_0 = 3.26 \text{ Å} (2)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{III} = 3.34 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - \text{N}_I = 3.30 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{III} = 3.24 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - \text{N}_{II} = 3.28 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{III} = 3.27 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - \text{N}_{III} = 3.27 \text{ Å} (2)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{III} = 3.42 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - (\text{H}_2\text{O}) = 3.32 \text{ Å} (2)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{II} = 3.28 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - \text{Cl}_{II} = 3.69 \text{ Å}$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_{II} = 3.27 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_I^- - \text{Cl}_0 = 4.10 \text{ Å}$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_I = 3.26 \text{ Å} (1)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{Cl}_0 = 3.58 \text{ Å}$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{N}_0 = 3.260 \text{ Å} (2)$$

$$\text{Cl}_{II}^- - \text{Cl}_{II}^- = 3.60 \text{ Å}$$

Таким образом, даже при минимальных значениях  $\text{Pt} - (\text{NH}_3)^*$  расстояния между  $\text{Cl}^-$  и атомами азота из группы  $\text{NH}_3$  получаются около 3.24—3.40 Å; расстояние от  $\text{Cl}^-$  внешних до  $\text{Cl}_0$  внутренних получается около 3.58 Å, т. е. незначительно меньше, чем между внешними  $\text{Cl}^-$ .

Некоторую заниженность межатомных расстояний по сравнению с расстояниями в соли Жерара [8] и соли Гро [10] можно объяснить большей плотностью упаковки.

Если подсчитать объем, приходящийся на один ион  $\text{Cl}^-$  из структуры  $\text{LiCl}$  [10], то получим число, равное 34.25 Å.

Тот же объем приходится и на одну группу  $\text{NH}_3$  из структуры аммиака [11]. В нашем же случае, если считать ионы  $\text{Cl}^-$  и группы  $\text{NH}_3$  равными по объему, на каждую такую единицу упаковки приходится объем, равный 29.8 Å.

## § 11. Результаты, структура и таблица параметров

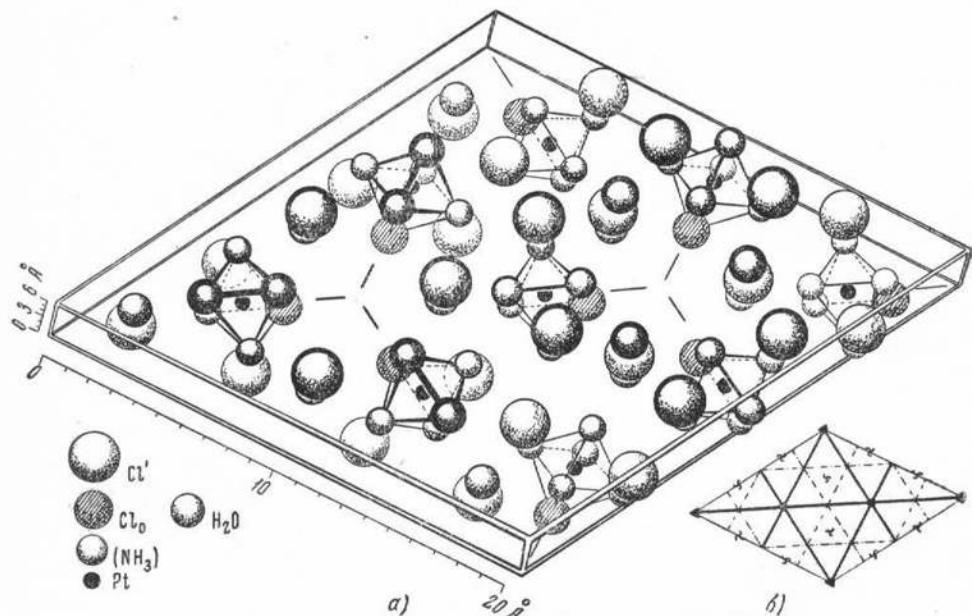
В табл. 5 даны параметры всех атомов данного вещества.

На фиг. 18а изображена примитивная гексагональная ячейка соли Чугаева.

\* Как было сказано выше, положение групп  $\text{NH}_3$  определилось при помощи геометрического анализа. Расстояния  $\text{Pt} - (\text{NH}_3)$  были взяты приблизительно такими же, как в структуре соли Гро [10]. Уточнить положения групп  $\text{NH}_3$  при помощи  $F^2$ -проекций не удалось, так как на проекции на плоскость ( $x, y$ ) максимумы ( $\text{Pt} - \text{N}$ ) накладываются на максимумы ( $\text{Pt} - \text{Cl}_{II}$ ) и ( $\text{Pt} - \text{Cl}_0$ ), а на проекции на плоскость ( $y, z$ ) максимумы для ( $\text{Pt} - \text{N}$ ) просто не выявились.

Таблица 5

Элемент	Параметры (в Å)		Параметры (в долях оси)
Pt	$x=2.636$	$z=0$	$x=0.129; z=0$
$\text{Cl}_1^-$	$x=4.990$	$z=3.40$	$x=0.243; z=0.513$
$\text{Cl}_{\text{II}}^-$	$x=5.080$	$y=5.380; z=3.240$	$x=0.248; y=0.263; z=0.488$
$\text{Cl}_0^-$	$x=1.619$	$z=-1.479$	$x=0.079; z=-0.223$
$(\text{NH}_3)_0$	$x=1.895$	$z=1.532$	$x=0.092; z=0.231$
$(\text{NH}_3)_{\text{I}}$	$x=3.530$	$z=1.286$	$x=0.172; z=0.193$
$(\text{NH}_3)_{\text{II}}$	$x=3.380$	$z=-1.532$	$x=0.165; z=-0.231$
$(\text{NH}_3)_{\text{III}}$	$x=4.690$	$y=5.270; z=0$	$x=0.229; y=0.257; z=0$
$(\text{H}_2\text{O})$	$x \approx 5.120$	$z \approx 0.08$	$x \approx 0.250; z \approx 0.012$



Фиг. 18. а — структура ячейки соли Чугаева;  
б — элементы симметрии в ячейке

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить М. А. Порай-Кошица за консультации по некоторым вопросам, Ю. Г. Вигдорович и М. Н. Ляшенко за синтез, анализ и определение плотности вещества.

Поступило в редакцию  
30 июля 1949 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Чугаев. О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины. Изв. Ин-та платины, вып. 4, 27 (1926).
- Г. Б. Бокий и М. Н. Ляшенко. Кристаллы комплексных соединений металлов платиновой группы. Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, вып. 3, 39 (1947).
- Г. Жданов и В. Поспелов. Определение симметрии кристалла по рентгеновской дифракционной картине. ЖЭТФ 15, 703, 711 (1945).
- Internationalle Tabellen für Bestimmung von Kristallstrukturen. Gebrüder Bornträger, Berlin, Band 1, 19, 1935.
- L. Patterson. Z. Kristallogr. 90, 517 (1935).

6. C. A. Beevers a. H. Lipson. A rapid method for the summation of a two-dimensional Fourier series. Phil. Mag. **17**, 855 (1934).
7. W. L. Bragg a. G. West. Phil. Mag. **10**, 823 (1930).
8. Н. В. Белов, Г. Б. Бокий и Л. А. Попова. Исследование структуры соли Жерара  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4\text{-trans}]$  методом гармонического анализа. Изв. АН СССР, ОХН, 249 (1947).
9. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
10. Г. Б. Бокий и М. А. Порай-Кошиц. Структура кристаллов соли Гро  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . ДАН СССР **64**, № 3, 337 (1949).
11. H. Mark, E. Pöhl and. Z. Kristallogr. **61**, 532—537 (1925).

6. C. A. Beevers a. H. Lipson. A rapid method for the summation of a two-dimensional Fourier series. Phil. Mag. **17**, 855 (1934).
7. W. L. Bragg a. G. West. Phil. Mag. **10**, 823 (1930).
8. Н. В. Белов, Г. Б. Бокий и Л. А. Попова. Исследование структуры соли Жерара  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_4\text{-trans}]$  методом гармонического анализа. Изв. АН СССР, ОХII, 249 (1947).
9. Н. В. Белов. Структура юшных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
10. Г. Б. Бокий и М. А. Порай-Кошиц. Структура кристаллов соли  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2\text{Cl}_2$ . ИАН СССР **64**, № 3, 337 (1949).
11. H. Mark, E. Pohland. Z. Kristallogr. **61**, 532—537 (1925).